

А. В. КИСЕЛЕВ, В. П. ДРЕВИНГ и А. Д. РУНОВ

**СОРБЦИЯ И ТЕПЛОТЫ СОРБЦИИ ПАРОВ И СТРУКТУРА  
АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ**

(Представлено академиком М. М. Дубининым 4 IV 1944)

Одним из авторов совместно с Щербаковой было показано, что при адсорбции активированными углями поверхностно-активных веществ из водных растворов микропоры углей, обладающие по отношению к этим веществам высоким адсорбционным потенциалом, плотно заполняются выталкиваемыми из полярной водной фазы молекулами органического вещества (1). В этом исследовании было найдено, что предельно адсорбируемый объем жирных кислот и спиртов, содержащих более трех углеродных атомов в молекуле, практически не зависит от длины углеводородного радикала и выражает объем микропор угля. В настоящем докладе мы сопоставим эти выводы с результатами исследования изотерм и теплот сорбции паров метилового спирта на тех же образцах активированных углей.

Для измерений была построена установка с весами Мак-Бэна, аналогичная описанной Дубининым и Завериной (2). Рядом с трубкой с кварцевыми весами эта установка была дополнена еще одной адсорбционной трубкой, в которой помещалась навеска адсорбента, предназначенная для одновременных измерений теплот адсорбции. Вначале под обе трубки подводилась печь и производилось откачивание при  $420^\circ$  и давлении менее  $10^{-5}$  мм. Затем подводился электрический калориметр; во внутреннюю его часть входила трубка с большой навеской адсорбента, в то время как трубка с весами Мак-Бэна входила в оболочку калориметра. Температура в оболочке с помощью фотореле автоматически поддерживалась постоянной. Внутри калориметра имелся термометр сопротивления с чувствительностью в  $0,0001^\circ$ , что позволяло измерять весьма малые тепловые эффекты, сопровождающие каждый малый впуск пара. Теплоемкость системы измерялась с помощью электрического нагревателя (3). Такая комбинация весов Мак-Бэна и калориметрической установки позволяла удобно в одном и том же опыте получать точки на изотерме и соответствующие теплоты.

На рис. 1 приведены некоторые из полученных изотерм. Все они имеют общую черту: при относительном давлении около 0,533 изотермы

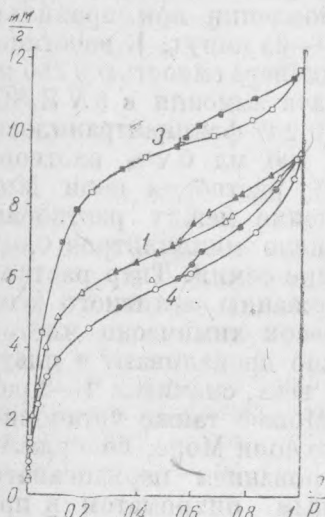


Рис. 1. Изотермы сорбции и десорбции паров метилового спирта некоторыми образцами активированных углей

проходят точку перегиба, за которой начинается петля сорбционного гистерезиса. Последний соответствует капиллярной конденсации в более крупных порах адсорбента (4). В этой области теплота сорбции оказалась близкой к нормальной теплоте конденсации, что подтверждает наличие капиллярной конденсации.

При относительных давлениях, меньших 0,53, сорбция происходит под влиянием адсорбционного поля угля. Дифференциальная теплота адсорбции в этой области значительно превышает теплоту конденсации. Молекулы адсорбируемого вещества постепенно накапливаются в адсорбционном поле и заполняют его целиком к началу капиллярной конденсации. Поэтому мы можем определить объем пор, заполняемый в адсорбционном процессе, умножением ординаты точки начала петли гистерезиса на молярный объем жидкого спирта, пренебрегая возможным его сжатием.

В табл. 1 вычисленные таким образом объемы сопоставлены с предельно адсорбируемыми объемами поверхностно-активных веществ из водных растворов, которые были получены ранее (4). Эти величины близко совпадают. Таким образом мы получаем возможность измерять объем микропор активированных углей: 1) как постоянный предельно адсорбируемый объем жирных кислот или спиртов из водных растворов (4) и 2) как объем сконденсированных под действием адсорбционного поля паров метилового спирта в начале капиллярной конденсации.

Отдельные стадии процесса сорбции паров, соответствующие заполнению микропор под действием адсорбционных сил и последующему заполнению более крупных пор при капиллярной конденсации, становятся яснее при параллельном изучении теплот сорбции пара. Часть полученных нами результатов изображена на рис. 2.

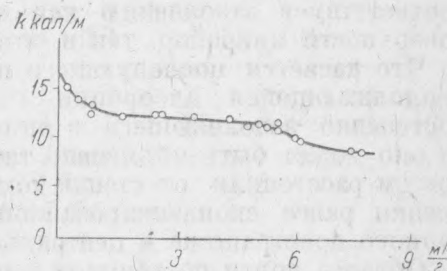


Рис. 2. Зависимость дифференциальной теплоты сорбции углем паров метилового спирта от сорбированного количества

Таблица 1  
Объемы микропор активированных углей в см<sup>3</sup>/г

По адсорбции	Образцы углей						
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6	№ 7
Жирных кислот и спиртов из водных растворов . . . . .	0,28	0,27	0,38	0,26	0,31	0,33	0,31
Паров метилового спирта в точке начала капиллярной конденсации . .	0,28	0,26	0,39	0,24	0,31	0,35	0,30

Кривая дифференциальных теплот сорбции распадается на три области: 1) область высоких теплот, около 18—20, а для отдельных образцов до 25—30 тысяч калорий на моль, быстро снижающихся соответственно искривлению крутой начальной части изотермы адсорбции; 2) область почти постоянных теплот, около 14—12 ккал/моль, превышающих теплоту конденсации лишь на 50—30% и соответствующую части изотермы от относительного давления в 0,1 до 0,53, т. е. до начала капиллярной конденсации, и, наконец, 3) область быстрого снижения теплот до нормальной теплоты конденсации, соответствующую петле сорбционного гистерезиса.

Обширная средняя область приблизительно постоянных дифференциальных теплот адсорбции паров метилового спирта для всех

изученных углей воспроизводилась с большой точностью. Она отражает заполнение микропор основной массой адсорбируемого вещества. При переходе к средним почти постоянным теплотам, повидимому, заканчивается заполнение особо активных мест и покрытие первым слоем остальной поверхности угля и начинается образование последующих слоев вплоть до плотного заполнения объема микропор, предшествующего началу капиллярной конденсации. Однако эти стадии адсорбции, благодаря влиянию тонкой структуры стенок микропор, конечно, несколько налагаются друг на друга, уменьшая четкость общей картины.

Благодаря тому, что адсорбционный потенциал угля, как неполярного адсорбента, медленно падает с расстоянием от поверхности, и благодаря местным усилениям его в самых тонких трещинах, вряд ли вообще возможно по изотермам адсорбции паров выделить переход от моно- к полислоидному покрытию. Однако в первом приближении можно допустить, что переход от первоначально высоких к средним, приблизительно постоянным, молярным теплотам адсорбции соответствует заполнению как всех самых активных трещинок в поверхности микропор, так и остальной поверхности угля.

Что касается последующего постоянства молярной теплоты при продолжающейся адсорбции главного количества пара, постепенно заполняющего в виде жидкости весь объем микропор, то оно может быть объяснено тем, что падение потенциала угля с ростом расстояния от стенки компенсируется усилением потенциала пленки ранее сконденсированной жидкости по мере сужения свободного пространства в центральной части микропоры\*.

Область почти постоянных теплот адсорбции можно объяснить и первичным покрытием однородных менее активных частей поверхности микропор после заполнения активных мест. Для того чтобы решить этот вопрос более точно, необходима оценка эффективных поперечников микропор и величин удельной поверхности. В настоящее время, однако, мы не располагаем еще надежными независимыми методами определения этих величин для углей.

Исследования дифференциальных теплот адсорбции параллельно изотермам позволяют установить в общих чертах распределение адсорбционного потенциала в порах угля. Во-первых, они позволяют указать границу заполнения адсорбционного пространства по резкому снижению теплоты адсорбции от 12 ккал/моль приблизительно до нормальной теплоты конденсации. Это дает третий независимый метод определения объема микропор. Во-вторых, исследования теплот адсорбции при меньших давлениях указывают на распределение адсорбционного потенциала внутри микропор углей. Поглощение первых количеств пара, заполняющих в сгущенном состоянии лишь около 10—20% объема микропор, связано с выделением весьма больших дифференциальных теплот адсорбции. Поглощение пара, заполняющего остальные 80—90% объема микропор, происходит при близких к постоянству теплотах адсорбции, меньше чем в полтора раза превышающих теплоту конденсации.

В связи с этим в выделении теплоты смачивания, являющейся интегральным эффектом, будут участвовать только те количества смачивающей жидкости, которые попадают в адсорбционное пространство пор угля, т. е. в его микропоры. Жидкость, заполняющая более крупные поры, практически не будет участвовать в выделении теплоты смачивания. С другой стороны, наиболее актив-

\* В конце заполнения микропоры это может повести даже к усилению общего потенциала, что должно выразиться максимумом на кривой теплот вблизи перехода к капиллярной конденсации; последнее было отмечено Вильямсом (4) и Гольдманом и Поляни (5).

ная часть объема микропор войдет в теплоту смачивания сравнительно небольшой долей, так как из рис. 2 видно, что главная часть площади под кривой дифференциальных теплот адсорбции, представляющей интегральный эффект, падает на среднюю область. Поэтому теплота смачивания должна быть грубо пропорциональна объему микропор углей; природа и тонкая структура поверхности микропор и отношение объемов активных мест к полному объему микропор вызовет отклонения от этого правила, разные для разных сортов углей. Табл. 2 содержит измеренные теплоты смачивания некоторых из изученных образцов метиловым спиртом, а также отношения этих величин к объемам микропор; последние довольно близки к постоянству. Поэтому объем микропор активированного угля можно грубо оценить, разделив теплоту его смачивания метиловым спиртом в кал/г на 60 (четвертый, приближенный способ).

Таблица 2

Теплоты смачивания углей метиловым спиртом

Образцы углей	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 2
Калорий на грамм . . . . .	18,7	15,8	22,3	13,8	19,8
Объем микропор см <sup>3</sup> /г . . . . .	0,28	0,26	0,38	0,25	0,31
Калорий на см <sup>3</sup> объема микропор .	67	61	59	55	64

Отметим, наконец, что резко выраженный переход к сорбционно-му гистерезису, связанный с падением теплоты сорбции до теплоты конденсации, позволяет выделить вторую группу более крупных пор, заполняемых в процессе капиллярной конденсации паров. Началу этого процесса соответствует один и тот же эффективный радиус для всех углей — около 12 Å. Объемы этих «переходных» пор для разных образцов колеблются от 0,02 до 0,17 см<sup>3</sup>/г и различным образом распределяются по эффективным их радиусам.

Авторы выражают глубокую благодарность профессору Б. В. Ильину и академику М. М. Дубинину за поддержку этой работы и ценные советы.

Научно-исследовательский институт физики  
Московского государственного университета  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
28 III 1944

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. В. Киселев и К. Д. Щербакова, ДАН, XLV, № 6 (1944). <sup>2</sup> М. М. Дубинин и Е. Д. Заверина, Acta Physicochimica URSS, 4, 647 (1936).  
<sup>3</sup> А. В. Киселев, Успехи хим., 9, 1 (1940); Б. В. Ильин и А. В. Киселев, Ж. Ф. Х., 13, 660 (1939). <sup>4</sup> A. M. Williams, Proc. Roy. Soc. Edinb., 37, 161 (1916—17). <sup>5</sup> F. Goldmann и M. Polanyi, Z. phys. Chem., 132, 321 (1928).