

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Академик М. М. ДУБИНИН и Д. П. ТИМОФЕЕВ

**АДСОРБЦИЯ НА АКТИВНЫХ УГЛЯХ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
ПАРООБРАЗНЫХ ВЕЩЕСТВ**

Со времени Соссюра многочисленные исследователи пытались установить зависимость между величинами адсорбции различных газов и паров на активных углях и других адсорбентах и физическими свойствами адсорбируемых веществ. Полученные выводы имели качественный характер и сводились к установлению параллелизма между величинами адсорбции при некоторых постоянных давлении и температуре и одной из физических констант газов и паров, например критической температурой, температурой кипения, упругостью насыщенного пара, теплотой испарения, атракционной константой уравнения Ван-дер-Ваальса и т. д. Краткий обзор основных работ приведен в монографии Брунауера (1).

Адсорбция парообразных веществ активными углями в широком интервале равновесных давлений вполне удовлетворительно описывается теорией Поляни (2). Применяя теорию Поляни и выражение для коэффициента аффинности характеристических кривых по Дубинину и Тимофееву (3), легко решить в первом приближении количественно задачу о связи между адсорбируемостью паров и их физическими свойствами.

Характеристическое уравнение теории Поляни может быть написано в форме:

$$W = f\left(\frac{\varepsilon}{\beta}\right), \quad (1)$$

где вид функции не зависит от природы парообразного вещества и температуры. В уравнении (1)  $\beta$  — коэффициент аффинности характеристических кривых (4),

$$W = aV \quad (2)$$

— объем адсорбированного пара в виде жидкости для единицы массы адсорбента и  $V$  — молярный объем, если величины адсорбции выражены в молях,

$$\varepsilon = RT \ln \frac{p_s}{p} \quad (3)$$

— адсорбционный потенциал, где  $T$  — абсолютная температура,  $p_s$  — упругость насыщенного пара и  $p$  — равновесное давление пара.

По Дубинину и Тимофееву, коэффициент аффинности характеристических кривых прямо пропорционален молярному объему ожиженного пара  $V$ , причем коэффициент пропорциональности в достаточно удовлетворительном приближении не зависит от температуры, природы

парообразного вещества и образца активного угля (3). Поэтому характеристическое уравнение принимает вид:

$$W = \varphi\left(\frac{\varepsilon}{V}\right). \quad (4)$$

Согласно (4), (2) и (3),

$$a = \frac{1}{V} \psi\left(\frac{T}{V} \lg \frac{p}{p_s}\right) \quad (5)$$

— уравнение изотермы адсорбции для данного образца активного угля, в котором вид функции  $\psi$  также практически не зависит от природы парообразных веществ и температуры. Уравнение (5) выражает в общем виде решение поставленной задачи.

Если воспользоваться уравнением характеристической кривой в форме (5)

$$W = W_0 e^{-k\varepsilon^2}, \quad (6)$$

то (5) принимает вид:

$$a = \frac{W_0}{V} e^{-B \frac{T^2}{V^2} \left(\lg \frac{p}{p_s}\right)^2}, \quad (7)$$

где  $W_0$  и  $B$  — константы, характеризующие данный адсорбент.

В более узком интервале давлений уравнение (1) может быть представлено, по Пшежецкому, в линейной форме (6):

$$W = W_0' - A\varepsilon. \quad (8)$$

Тогда мы получим:

$$a = \frac{W_0'}{V} - k \frac{T}{V^2} \lg \frac{p_s}{p}, \quad (9)$$

где  $W_0'$  и  $k$  — вновь константы, зависящие только от свойств адсорбента.

Нами исследованы в широком интервале равновесных давлений изотермы адсорбции при 20°C различных парообразных веществ на

Таблица 1

Величины адсорбции в  $\frac{\text{мм}}{\text{г}}$  при 20°C.

Значения констант уравнений: (7)  $W_0 = 407$ ;  $B = 0,0107$  и (9)  $W_0' = 462$ ;  $k = 30,6$

П а р	$p = 0,1 \text{ мм Hg}$			$p = 1,0 \text{ мм Hg}$			$p = 10 \text{ мм Hg}$		
	опыт	по (7)	по (9)	опыт	по (7)	по (9)	опыт	по (7)	по (9)
$C_6H_6$ . . . . .	1,87	1,82	1,93	3,05	3,09	3,04	4,90	4,17	4,20
$C_5H_{12}$ . . . . .	1,18	1,44	1,55	1,95	2,24	2,24	2,76	2,95	2,93
$C_6H_{12}$ . . . . .	1,70	1,98	2,05	2,55	2,46	2,82	3,30	3,55	3,59
$C_6H_5CH_3$ . . . . .	2,52	2,45	2,50	3,20	3,31	3,30	3,80	3,77	4,10
$C_7H_{16}$ . . . . .	1,99	2,04	2,08	2,46	2,50	2,49	2,93	2,75	2,91
$CH_3OH$ . . . . .	0,16	0,08	0,0	0,80	1,20	0,60	4,82	5,94	6,00
$CH_3COOH$ . . . . .	2,90	2,88	2,89	4,10	4,17	4,10	5,00	4,80	5,31
$HCOOH$ . . . . .	1,33	1,26	1,16	3,56	3,90	3,97	6,56	6,76	6,76
$C_2H_5Cl$ . . . . .	0,40	0,33	0,0	1,10	1,15	1,13	2,55	2,82	2,92
$CHCl_3$ . . . . .	1,30	1,23	1,28	2,57	2,63	2,68	3,90	4,17	4,08

одном и том же образце активного угля, приготовленного в лабораторных условиях. Некоторые детали постановки опытов описаны ранее (3). В табл. 1 сравниваются экспериментальные величины

адсорбции различных паров при 20°С с вычисленными по уравнениям (7) и (9). Значения констант уравнений отвечают величинам адсорбции в миллимолях на грамм угля и молярных объемов в см<sup>3</sup> на моль. Константы вычислены по экспериментальной изотерме адсорбции бензола и не являются средними значениями для всех исследованных паров.

Достаточно удовлетворительное совпадение опытных данных и результатов вычислений позволяет найти рациональный критерий адсорбируемости для парообразных веществ на активных углях.

Анализ экспериментальных данных по адсорбции паров бензола на различных нормально проактивированных углях показывает, что константы  $B$  уравнения (7) колеблются не в слишком широких преде-

Таблица 2

Критерии адсорбируемости и величины адсорбции; 20°С,  $p = 1,0$  мм Нг

П а р	$K_p \cdot 10^3$	$a \frac{\text{мМ}}{\text{г}}$ опыт	$\frac{a}{K_p}$
СН <sub>3</sub> ОН . . . . .	2,82	0,80	(284)
С <sub>2</sub> Н <sub>5</sub> Сl . . . . .	2,82	1,10	390
С <sub>5</sub> Н <sub>12</sub> . . . . .	5,37	1,95	363
С <sub>7</sub> Н <sub>16</sub> . . . . .	6,02	2,46	408
СНСl <sub>3</sub> . . . . .	6,32	2,57	407
С <sub>6</sub> Н <sub>12</sub> . . . . .	7,09	2,55	360
С <sub>6</sub> Н <sub>6</sub> . . . . .	7,58	3,05	402
С <sub>6</sub> Н <sub>5</sub> СН <sub>3</sub> . . . . .	8,13	3,20	394
НСООН . . . . .	9,35	3,56	381
СН <sub>3</sub> СООН . . . . .	10,2	4,10	402
Среднее . . . . .	—	—	399

лах. Среднее значение  $B = 0,0105$ . Тогда, согласно (7), величины адсорбции различных паров приблизительно, вне зависимости от образца угля, будут прямо пропорциональны значению  $K_p$  следующей функции физических констант пара:

$$K_p = \frac{1}{V} e^{-0,0105 \frac{T^2}{V^2} \left( \lg \frac{p}{p_s} \right)^2}, \quad (10)$$

где  $K_p$  — критерий адсорбируемости пара для величин адсорбции, выраженных в молях или миллимолях. Аналогичным образом может быть получен критерий адсорбируемости и из уравнения (9).

Из табл. 2 следует, что постоянство  $\frac{a}{K_p}$  в пределах максимального отклонения в 8% от среднего значения подтверждается на опыте (исключая выпадающее значение для метилового спирта).

Изложенные представления позволяют сделать два основных вывода:

1. Адсорбируемость парообразного вещества определяется не одной физической константой, а сочетанием нескольких констант, в частности молярного объема и упругости насыщенного пара, если исходить из теории Поляни.

2. Отношение адсорбируемостей двух паров не является постоянной величиной, а зависит от значения равновесного давления, при котором сравниваются величины адсорбции.

Заметим, что в рамках рассматриваемого приближения мы пренебрегаем изменением молярных объемов с температурой.

Военная академия химической  
защиты им. К. Е. Ворошилова

Поступило  
23 XI 1946

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> S. Brunauer, The Adsorption of Gases and Vapors, 1, Physical Adsorption, Princeton Univ. Press, 1945. <sup>2</sup> M. Polanyi, Verh. deutsch. physik. Ges., 18, 55 (1916); Trans. Farad. Soc., 28, 316 (1932). <sup>3</sup> М. Дубинин и Д. Тимофеев, ДАН, 54, № 8 (1946). <sup>4</sup> М. Дубинин и К. Чмутов, Физико-химические основы противогазового дела, М., 1939. <sup>5</sup> М. Дубинин и Л. Радужкевич, ДАН, 55, № 4 (1947). <sup>6</sup> С. Пшежецкий, ЖФХ, 11, 205 (1938).