

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

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

**К ВОПРОСУ О ВЫЧИСЛЕНИИ ИЗОТЕРМ АДСОРБЦИИ
ПАРООБРАЗНЫХ ВЕЩЕСТВ ДЛЯ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ**

Потенциальная теория адсорбции⁽¹⁾ позволяет по изотерме адсорбции одного пара вычислить изотермы адсорбции других паров для заданных температур. Метод основан на независимости от температуры характеристической кривой для каждого пара и на аффинности характеристических кривых для различных паров при неизменном адсорбенте. Если

$$\varepsilon_1 = f(\omega) \quad (1)$$

— характеристическое уравнение для первого пара, выражающее распределение объема адсорбционного пространства ω по адсорбционным потенциалам ε , то характеристическое уравнение для второго пара будет иметь вид

$$\varepsilon_2 = \beta f(\omega), \quad (2)$$

где β — коэффициент аффинности.

Коэффициент аффинности равен отношению адсорбционных потенциалов рассматриваемых паров для равных объемов адсорбционного пространства ω :

$$\beta = \varepsilon_2 / \varepsilon_1. \quad (3)$$

Обычно в качестве стандартного первого пара принимается бензол. В достаточно хорошем приближении коэффициенты аффинности не зависят от структуры активного угля⁽²⁻⁶⁾.

Для вычисления изотерм адсорбции может быть применен относительный метод в графическом или аналитическом варианте^(2, 3), не связанный с выражением экспериментальных данных уравнением изотермы адсорбции. Во втором варианте по точке изотермы адсорбции одного пара (a_1, p_1, T_1) вычисляется точка изотермы адсорбции для другого пара (a_2, p_2, T_2) по формулам:

$$a_2 = a_1 \frac{v_1}{v_2}, \quad (4)$$

$$\lg p_2 = \lg p'_s - \beta \frac{T_1}{T_2} \lg \frac{p'_s}{p_1}, \quad (5)$$

где v_1 и v_2 — молярные объемы ожиженных паров при температурах T_1 и T_2 и, соответственно, p'_s и p'_s — упругости насыщенных паров рассматриваемых веществ.

Если уравнение изотермы адсорбции первого пара выражается формулой:

$$a_1 = \alpha_1 p_1^{\mu_1}, \quad (6)$$

то уравнение изотермы адсорбции второго пара будет иметь вид:

$$a_2 = \alpha_2 p_2^{\mu_2}, \quad (7)$$

причем константы уравнений связаны по потенциальной теории адсорбции следующими соотношениями:

$$\mu_2 = \frac{1}{\beta} \mu_1 \frac{T_2}{T_1}, \quad (8)$$

$$\alpha_2 = \alpha_1 \frac{v_1}{v_2} \frac{P_S^{\mu_1}}{P_S^{\mu_2}}. \quad (9)$$

Аналогичным образом, при соответствии экспериментальных данных для первого пара уравнению изотермы в лэнгмюровской форме, которое в данном случае имеет характер эмпирической интерполяционной формулы

$$a_1 = \frac{z_1 \omega_1 p_1}{1 + \omega_1 p_1}, \quad (10)$$

уравнение изотермы адсорбции для второго пара выразится:

$$a_2 = \frac{z_2 \omega_2 p_2}{1 + \omega_2 p_2}, \quad (11)$$

Коэффициенты аффинности

Искомое парообразное вещество	Исходное						
	бензол	метиловый спирт	этиловый спирт	хлористый этил	сероуглерод	ацетон	четырёххлористый углерод
Бензол	1	2,50	1,64	1,32	1,42	1,14	0,95
Метиловый спирт	0,40	1	0,67	0,54	0,58	0,46	0,38
Этиловый спирт	0,61	1,50	1	0,76	0,86	0,70	0,58
Хлористый этил	0,76	1,87	1,32	1	1,17	0,91	0,72
Сероуглерод	0,70	1,72	1,16	0,85	1	0,81	0,68
Ацетон	0,88	2,16	1,44	1,10	1,24	1	0,83
Четырёххлористый углерод	1,05	2,62	1,73	1,39	1,47	1,20	1
Этиловый эфир	1,09	2,66	1,78	1,40	1,50	1,24	1,03
Хлорпикрин	1,28	3,12	2,09	1,70	1,87	1,45	1,21
Пропан	0,78	2,00	1,33	1,10	1,11	0,89	0,75
<i>n</i> -бутан	0,90	2,30	1,54	1,27	1,28	1,03	0,87
<i>n</i> -пентан	1,12	2,87	1,89	1,58	1,59	1,28	1,08
<i>n</i> -гексан	1,35	3,46	2,27	1,90	1,92	1,54	1,30
<i>n</i> -гептан	1,59	4,07	2,63	2,24	2,28	1,82	1,53
Циклогексан	1,03	2,64	1,75	1,45	1,47	1,18	0,99
Хлороформ	0,86	2,20	1,47	1,21	1,22	0,98	0,83
Бромистый метил	0,57	1,46	0,98	0,80	0,81	0,65	0,55
Муравьиная кислота	0,61	1,56	1,04	0,86	0,87	0,70	0,59
Уксусная кислота	0,97	2,49	1,67	1,37	1,39	1,11	0,93
Толуол	1,25	3,21	2,12	1,76	1,79	1,43	1,20

причем константы уравнений связаны соотношениями:

$$z_2 = z_1 \frac{v_2}{v_1}, \quad (12)$$

$$\omega_2 = \omega_1 \frac{p_s'}{p_s} \exp \left[\frac{1}{\beta} \frac{T_2}{T_1} \right]. \quad (13)$$

Эти зависимости были установлены М. Дубининым и Е. Завериной в 1935 г. В 1938 г. С. Пшежецкий⁽⁷⁾ пришел в общем к аналогичным выводам и предложил уравнение изотермы адсорбции в форме:

$$a = C + B \lg p, \quad (14)$$

которое может быть применено для подобных вычислений.

По М. Дубинину, Е. Завериной и Л. Радушкевичу^(8,9) для активных углей в широком интервале относительных давлений уравнение изотермы адсорбции для любого пара имеет вид:

$$a = \frac{\omega_0}{v} \exp \left[-B \frac{T^2}{\beta^2} \left(\lg \frac{p_s}{p} \right)^2 \right], \quad (15)$$

где ω_0 и B — константы, определяемые по изотерме адсорбции стандартного пара (бензола).

Если одно из написанных уравнений для первого пара применимо в определенном интервале равновесных давлений, то аналогичные уравнения для второго пара будут применимы в интервале равных заполнений адсорбционного пространства охлажденным паром, ограниченным равновесными давлениями, выражаемыми формулой (5).

Для вычисления изотерм адсорбции необходимо знать коэффициенты аффинности характеристических кривых для рассматриваемых

Таблица 1

характеристических кривых

парообразное вещество

этиловый афир	хлорциклин	пропан	н-бутан	н-пентан	н-гексан	н-гептан	цикло-гексан	хлороформ	бромистый метил	муравьиная кислота	уксусная кислота	толуол
0,92	0,78	1,28	1,11	0,89	0,74	0,63	0,97	1,16	1,75	1,64	1,03	0,80
0,38	0,32	0,50	0,43	0,35	0,29	0,25	0,38	0,45	0,68	0,64	0,40	0,31
0,56	0,48	0,75	0,65	0,53	0,44	0,38	0,57	0,68	1,02	0,96	0,60	0,47
0,71	0,59	0,91	0,79	0,63	0,53	0,45	0,69	0,83	1,25	1,16	0,73	0,57
0,67	0,53	0,90	0,78	0,63	0,52	0,44	0,68	0,82	1,24	1,15	0,72	0,56
0,81	0,69	1,12	0,97	0,78	0,65	0,55	0,85	1,02	1,54	1,43	0,90	0,70
0,97	0,83	1,33	1,15	0,93	0,77	0,65	1,01	1,21	1,83	1,70	1,07	0,83
1	0,85	1,38	1,19	0,96	0,80	0,67	1,05	1,26	1,90	1,76	1,11	0,86
1,18	1	1,63	1,41	1,14	0,94	0,80	1,24	1,48	2,24	2,08	1,31	1,02
0,72	0,61	1	0,87	0,70	0,58	0,49	0,76	0,91	1,37	1,28	0,80	0,62
0,84	0,71	1,15	1	0,80	0,67	0,57	0,87	1,05	1,58	1,47	0,93	0,72
1,04	0,88	1,43	1,25	1	0,83	0,71	1,09	1,30	1,97	1,84	1,16	0,90
1,25	1,06	1,73	1,50	1,21	1	0,85	1,31	1,57	2,37	2,22	1,39	1,08
1,49	1,25	2,04	1,76	1,42	1,18	1	1,54	1,85	2,79	2,60	1,64	1,27
0,95	0,81	1,32	1,14	0,92	0,76	0,65	1	1,20	1,81	1,69	1,06	0,82
0,79	0,68	1,10	0,96	0,77	0,64	0,54	0,83	1	1,51	1,41	0,89	0,69
0,53	0,45	0,73	0,63	0,51	0,42	0,36	0,55	0,66	1	0,93	0,59	0,46
0,57	0,48	0,78	0,68	0,54	0,45	0,39	0,59	0,71	1,07	1	0,63	0,49
0,90	0,76	1,24	1,08	0,86	0,72	0,61	0,94	1,13	1,70	1,59	1	0,78
1,16	0,98	1,60	1,39	1,12	0,93	0,79	1,21	1,45	2,20	2,05	1,29	1

паров. Наиболее достоверными являются величины, полученные из непосредственного сравнения характеристических кривых, вычисленных по экспериментально измеренным изотермам адсорбции.

Таблица коэффициентов аффинности для некоторых паров была нами опубликована в 1937 г.⁽⁴⁾ В последнее время Д. Тимофеевым⁽¹⁰⁾ проведены тщательные измерения изотерм адсорбции ряда паров на различных активных углях, которые позволили уточнить старые данные и дополнить таблицу результатами новых измерений. В среднем характеристические кривые аффинны в области заполнения от 15 до 85% от предела адсорбции. Вычисленные значения коэффициентов аффинности β приведены в табл. 1, где под названием исходного подразумевается первый пар, а в качестве искомого — второй. Отклонения величин коэффициентов аффинности в пределах указанного интервала заполнения не превышают 5% от среднего значения.

Поступило
15 III 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ M. Polanyi, Verh. Deutsch. Phys. Ges., 16, 1042 (1914); Trans. Farad. Soc., 28, 316 (1932). ² М. Дубинин, Физико-химические основы сорбционной техники, 1935. ³ М. Дубинин и К. Чмутов, Физико-химические основы противогазового дела, 1939. ⁴ М. Дубинин и Б. Онусайтис, ЖФХ, 10, 428 (1937). ⁵ М. Дубинин и Е. Заверина, Acta physicochim. URSS, 4, 647 (1936). ⁶ М. Дубинин и Д. Тимофеев, ЖФХ, 22, 133 (1948). ⁷ С. Пшежецкий, ЖФХ, 11, 205 (1938). ⁸ М. Дубинин, Е. Заверина и Л. Радужкевич, ЖФХ, 21, 1351 (1947). ⁹ М. Дубинин, Юбил. сб., посвящ. 30-летию Великой Октябрьской Социалистической Революции, изд. АН СССР, 1947, ч. 1, стр. 562. ¹⁰ М. Дубинин и Д. Тимофеев, ЖФХ, 21, 1213 (1947).