

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:

$$a = \frac{w_0}{v} \exp \left[-B \frac{T^2}{\beta^2} \left(\lg \frac{p_s}{p} \right)^2 \right], \quad (15)$$

где w_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).