

В. Т. ПАЛЬВЕЛЕВ

## СОРБЦИЯ МЕТАНА АКТИВНЫМ УГЛЕМ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ \*

(Представлено академиком М. М. Дубининым 16 VII 1948)

Несмотря на то, что первые работы по изучению сорбции газов при повышенных давлениях были проделаны более 70 лет тому назад, до настоящего времени эта область остается очень мало изученной. Максимальные давления, при которых производились измерения для активных углей, не превышали  $200 \text{ кг/см}^2$ . Результаты немногочисленных работ, проведенных до последнего времени, в значительной мере противоречили друг другу. Даже общий характер изотерм оставался невыясненным.

В предыдущих работах (1) было показано, что основным источником ошибок при измерении сорбции газов на пористых телах при высоких давлениях является определение истинного удельного веса сорбентов. Применение различных жидкостей при различной методике дает в случае пористых сорбентов настолько большие расхождения, что они совершенно искажают вид изотерм сорбции. Была разработана методика измерения истинного удельного веса сорбентов в гелиевой среде, причем показано, что сорбция самого гелия ошибок не вносит. Была также разработана методика работы при давлениях до  $1000 \text{ кг/см}^2$  и сконструирована соответствующая аппаратура, примененная затем к измерению изотерм сорбции метана на ископаемых углях.

В настоящей работе излагаются результаты изучения сорбции метана при давлениях до  $1000 \text{ кг/см}^2$  и  $25^\circ \text{C}$  на двух образцах активных углей различной структуры. Истинный удельный вес определялся гелийным методом. Методика работы при высоких давлениях оставалась той же, что и ранее. Результаты измерений представлены изотермами рис. 1. Для обоих изученных образцов активного угля изотермы десорбции имеют один и тот же вид. Первоначальное быстрое возрастание величины сорбции приводит к максимуму при давлениях  $50\text{--}100 \text{ кг/см}^2$ , после чего наблюдается постепенное падение вплоть до нуля при давлениях около  $700\text{--}900 \text{ кг/см}^2$ . Коппенс (2) и Антропов (3), а также Кулидж (4) получали изотермы такого вида. Однако во всех случаях для подсчетов пользовались удельным весом сорбента, определенным пикнометрическим методом в случайной жидкости, что не давало возможности получения правильных результатов и их последующей обработки. Кроме того, в наших опытах

\* Настоящая работа проведена в Институте горного дела Академии Наук СССР под общим руководством академиков М. М. Дубинина и А. А. Скочинского. В экспериментальной работе принимали участие Е. Б. Мацкевич, Ю. С. Премыслер и Г. С. Томашпольский, а в расчетах изотерм рис. 1 — В. В. Ходот.

впервые было произведено измерение всей понижающейся ветви изотермы вплоть до падения величины сорбции до нуля.

Причины получения изотерм такого вида достаточно ясны. Так как сама пленка сорбированного газа занимает некоторый объем, свободное пространство сорбционной камеры несколько уменьшается.

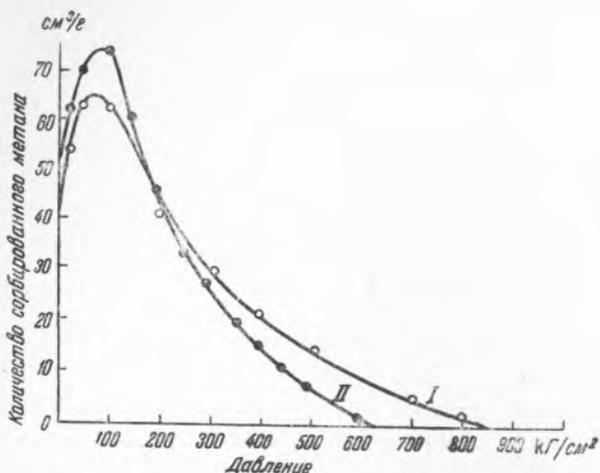


Рис. 1. Изотермы избыточной сорбции метана активными углями при температуре 25° С и давлениях до 1000 кг/см²

Ввиду этого мы получаем только величину избыточной сорбции, согласно определению Гиббса. В таком случае масса сорбированного газа может быть получена (5) интегрированием  $(\delta - \delta_r) d\upsilon$  в пределах от 0 до  $\upsilon_a$ , т. е.

$$x = \int_0^{\upsilon_a} \delta d\upsilon - \delta_r \upsilon_a.$$

Обычно при небольших давлениях поправочным членом  $\delta_r \upsilon_a$  пренебрегают, однако при высоких давлениях его величина сильно возрастает. При давлениях около 100 кг/см² скорость возрастания второго члена становится уже больше скорости возрастания первого члена, в результате чего мы и наблюдаем на изотерме сорбции максимум и затем понижающую ветвь. В более общем случае вместо члена  $\delta_r \upsilon_a$  мы должны подставить  $\delta_r \Delta\upsilon$ , где  $\Delta\upsilon$  — увеличение объема сорбента (за счет сорбированного вещества), безотносительно к принятию того или иного механизма сорбции. Падение изотермы избыточной сорбции практически до нуля означает, что в этот момент плотности газа в сорбционном объеме и в свободном пространстве одинаковы. Отсюда легко определить максимальную плотность газа в сорбционном слое.

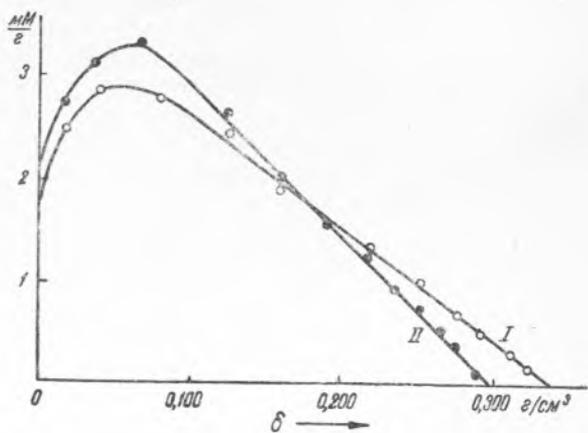


Рис. 2. Изотермы избыточной сорбции метана активными углями как функция плотности газа

Для большей наглядности целесообразно изотермы избыточной сорбции построить в зависимости от плотности в свободной газовой фазе, как это показано на рис. 2. Тогда падающая ветвь изотермы прямяется\* и пересекает ось абсцисс при  $\delta = 0,33$  г/см³ для образца I и 0,30 г/см³ для образца II, что и является максимальной плот-

\* Аналогичные результаты были получены А. В. Киселевым с сотрудниками для сорбции из растворов (?).

ностью метана в сорбционном слое. Приравнивая действие сорбционных сил к действию сил сжатия, мы определяем и максимальное давление в сорбционном слое. Для нашего случая оно равно 700—900 кг/см<sup>2</sup>.

Для вычисления действительной плотности газа в сорбционном слое при различных давлениях мы можем применить уравнение

$$a = x \frac{\delta_a}{\delta_a - \delta_r},$$

где  $a$  — полная величина сорбции,  $x$  — избыточная. Если приравнять два соседних значения  $a$  и  $\delta_a$  в узком интервале давлений, легко найти усредненное для этого участка значение плотности сорбционного слоя:

$$\delta_a = \frac{x' \delta_r'' - x'' \delta_r'}{x' - x''}.$$

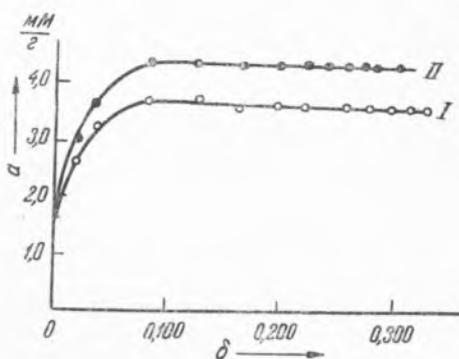


Рис. 3. Изотермы полной сорбции метана активными углями

Вычисления для ряда участков в широком интервале давлений показывают, что при давлениях выше 200 кг/см<sup>2</sup>  $\delta_a$  не обнаруживает возрастания и плотность сорбционного слоя остается постоянной. Таким образом, при давлениях около 200 кг/см<sup>2</sup> средняя плотность сорбированного газа достигает максимальной. Зная плотность сорбированного газа  $\delta_a$ , уже легко подсчитать и объем сорбционного пространства  $v_a$ . Для образца I подсчет дает 0,18 см<sup>3</sup>, для образца II — 0,24 см<sup>3</sup>. Найденные величины  $v_a$  интересно сопоставить со значениями объема микропор, полученными в ряде работ А. В. Киселевым с сотрудниками (6—11), как максимально заполняемый сорбируемым веществом объем при различных сорбционных процессах. Объем микропор образца I равен 0,31 см<sup>3</sup>/г\*. Объем микропор образца II определялся в лаборатории М. М. Дубинина и оказался равным 0,35 см<sup>3</sup>/г. Полученная в этом исследовании величина  $v_a$  примерно на 30—40% ниже указанных значений объемов микропор. Однако из цитированных работ (7, 10, 11) видно, что для низкомолекулярных веществ (метиловый спирт, уксусная кислота) в случае сорбции из водных растворов также наблюдаются пониженные на 30—40% значения объемов адсорбционного пространства.

Зная величину  $v_a$ , мы можем уже легко подсчитать полное количество сорбированного метана. Результаты такого подсчета представлены на рис. 3. Полная величина сорбции метана достигает 3,8 мМ/г для образца I и 4,5 мМ/г для образца II.

Из наших экспериментальных данных можно подсчитать эффективный диаметр молекулы метана в сорбированном слое. Для образца I подсчет дает 4,8 Å и для образца II 5,0 Å. Таким образом, состояние метана в сорбционном слое весьма близко к плотной упаковке. Полученные величины эффективного диаметра молекул менее чем на 20% выше вычисленных из расстояния в кристаллах (12), что легко объясняется движением молекул при относительно высокой температуре опытов. Приняв для эффективного диаметра молекулы метана

\* Образец I настоящей работы тот же, что и образец 5 работы А. В. Киселева с сотрудниками (10).

величину  $5 \text{ \AA}$  и предположение о мономолекулярности слоя, легко подсчитать величину поверхности пор для изучаемых образцов. Подсчет дает  $572 \text{ м}^2/\text{г}$  для образца I и  $677 \text{ м}^2/\text{г}$  для образца II, т. е. величины, весьма близкие к полученным для активных углей другими методами. Интересно отметить, что уравнение Лэнгмюра хорошо приложимо к величинам полной сорбции, что иллюстрируется рис. 4, где экспериментальные данные представлены в обычных для проверки этого уравнения координатах  $\delta/a$ ,  $\delta$ . Полученные прямые проходят также и через начальные точки изотерм. Видимо, неоднородность поверхности проявляется только при более низких давлениях. При давлениях  $200 \text{ кг/см}^2$  по всей поверхности имеется уже достаточно уплотненный слой. Является ли этот слой мономолекулярным, можно будет установить на основании измерений сорбции газов при высоких давлениях на непористых порошках.

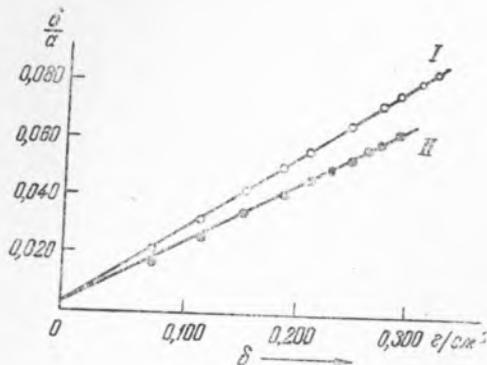


Рис. 4. Изотермы полной сорбции метана активными углями в координатах  $\delta/a$ ,  $\delta$

Пользуюсь случаем выразить свою благодарность акад. М. М. Дубинину и А. В. Киселеву за предоставление возможности использования некоторых материалов и постоянное обсуждение излагаемых проблем.

Поступило  
14 VII 1943

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. Т. Пальвелев, Изв. АН СССР, ОТН, 6, 578 (1945); 5—6, 3 (1942); 4, 79 (1939).
- <sup>2</sup> L. Correns, Ann. des Mines de Belgique, 37, 173 (1936); 137 (1937).
- <sup>3</sup> A. Antropoff, Z. f. Elektrochem. u. angew. phys. Chem., 39, 616 (1933); 42, 544 (1936).
- <sup>4</sup> A. S. Coolidge, J. Am. Chem. Soc., 56, 554 (1934).
- <sup>5</sup> S. Brunauer, The Adsorption Gases and Vapors, 1, Physical Adsorption, 1945.
- <sup>6</sup> A. Kiselev and K. Shcherbakova, Acta Physicochim. URSS, 21, 539 (1946); Сборн. работ по физич. химии, 1947, стр. 225.
- <sup>7</sup> О. М. Джигит, А. В. Киселев, М. Г. Терехова и К. Д. Щербакова, ЖФХ, 22, 107 (1948).
- <sup>8</sup> А. В. Киселев и К. Д. Щербакова, ДАН, 45, 257 (1944).
- <sup>9</sup> А. В. Киселев, В. П. Древинг и А. Д. Рунов, ДАН, 46, 310 (1945).
- <sup>10</sup> А. В. Киселев, В. П. Древинг, А. Д. Рунов и К. Д. Щербакова, Ученые зап. МГУ, в. 95. Отд. физики, 132 (1946).
- <sup>11</sup> А. В. Киселев, Сборн. Пробл. кинетики и катализа, 5, 230 (1948).
- <sup>12</sup> Г. Стюарт, Структура молекул, 1937, стр. 80.