

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Академик М. М. ДУБИНИН и Е. Д. ЗАВЕРИНА

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ГАЗОВ АКТИВНЫМИ УГЛЯМИ

Уравнение изотермы адсорбции парообразных веществ активными углями определяется структурным типом адсорбента <sup>(1)</sup>. К первому структурному типу относятся образцы углей с относительно мелкими микропорами с достаточно выраженным эффектом повышения адсорбционных потенциалов. В широком интервале относительных давлений от порядка стотысячных до порядка десятых уравнение изотермы адсорбции органических паров для активных углей первого структурного типа имеет вид:

$$a = \frac{W_0}{v} \exp \left[ -B \frac{T^2}{\beta^2} (\lg p/p_s)^2 \right], \quad (1)$$

где  $W_0$  — предельный объем адсорбционного пространства,  $\beta$  — коэффициент аффинности,  $v$  — молярный объем охваченного пара и  $p/p_s$  — равновесное относительное давление. Константа уравнения  $B$ , зависящая от функции распределения объема адсорбционного пространства по адсорбционным потенциалам, определяет форму изотермы.

Уравнению изотермы адсорбции (1) соответствует характеристическое уравнение для любого парообразного вещества:

$$W = W_0 \exp \left[ -k \frac{\varepsilon^2}{\beta^2} \right], \quad (2)$$

где  $\varepsilon$  — адсорбционный потенциал и  $W$  — заполненный объем адсорбционного пространства.

В ряде исследований мы показали достаточно хорошую применимость уравнений (1) и (2) для описания процесса адсорбции различных паров активными углями, обгар которых при активировании газообразными веществами не превышает 50% <sup>(2-4)</sup> или коэффициент пропитки 0,5 в случае активирования путем термического разложения органических веществ с неорганическими добавками, например, хлористым цинком <sup>(5)</sup>.

В потенциальной теории адсорбции Поляни не рассматривалась возможность вычисления характеристического уравнения по изотерме адсорбции газа. Эта задача была решена Берени <sup>(6)</sup>. Первое приближение при вычислении  $W$  и  $\varepsilon$  по точке изотермы адсорбции газа  $a$ ,  $p$  по Берени заключается в том, что при расчете  $W$  принимается средний молярный объем в адсорбционном слое, численно равный константе  $b$  см<sup>3</sup>/мМ уравнения ван-дер-Ваальса. Тогда заполненный объем адсорбционного пространства выражается:

$$W \frac{\text{см}^3}{\text{г}} = a \frac{\text{мМ}}{\text{г}} \cdot b \frac{\text{см}^3}{\text{мМ}}. \quad (3)$$

Этот объем ограничивает основное адсорбционное пространство, причем его пограничной эквипотенциальной поверхности отвечает значение адсорбционного потенциала:

$$\epsilon \frac{\text{кал}}{\text{М}} = 4,57 T \lg \frac{31,4 T}{b p}, \quad (4)$$

где константа  $b$  выражена в  $\text{см}^3/\text{мM}$  ( $\text{л}/\text{М}$ ), а равновесное давление  $p$  — в  $\text{мм}$  ртутного столба. Формула (4) является полуэмпирической.

Выражая в уравнении характеристической кривой (2) заполненный объем адсорбционного пространства  $W$  согласно (3) через величину адсорбции  $a$  и адсорбционный потенциал  $\epsilon$  по (4) через равновесное давление газа  $p$  при абсолютной температуре  $T$ , получим уравнение изотермы адсорбции газа для активного угля первого структурного типа:

$$a = \frac{W_0}{b} \exp \left[ -20,8 k \frac{T^2}{\beta^2} \left( \lg \frac{31,4 T}{b p} \right)^2 \right]. \quad (5)$$

Это уравнение изотермы легко приводится к линейной форме путем логарифмирования обеих его частей:

$$\lg a = E - F \left( \lg \frac{31,4 T}{b p} \right)^2, \quad (6)$$

где

$$E = \lg \frac{W_0}{b} \quad (7)$$

и

$$F = 9,05 k \frac{T^2}{\beta^2}. \quad (8)$$

Условием соответствия опытных данных уравнению (5) будет являться выполнение линейной зависимости в координатах  $\lg a - \left( \lg \frac{31,4 T}{b p} \right)^2$ .

Для исследования адсорбции характерных представителей газообразных и парообразных веществ применялись три серии углей прогрессирующей активации, полученных в лабораторных условиях. Все образцы характеризовались умеренным обгаром и принадлежали к первому структурному типу. Активные угли серии В получены из сахара (2), серии D — из древесины и серии К — из ископаемого угля.

Для всех образцов активных углей измерены при  $20^\circ$  по вакуумному методу сорбционных весов изотермы адсорбции паров бензола и газообразного этилена (критическая температура  $+9,5^\circ$ ). Изотермы адсорбции паров бензола хорошо соответствуют уравнению (1) в широком интервале относительных давлений. По определенным графическим путем значениям констант  $B$  вычислены константы  $k$  характеристического уравнения (2) по формуле:

$$k = \frac{B}{(2,30 R)^2} - \frac{B}{20,75}, \quad (9)$$

где  $R = 1,98 \text{ кал}/\text{М}\cdot\text{град}$  — газовая постоянная. Эти величины приведены в табл. 1.

Константа  $b$  уравнения ван-дер-Ваальса может быть вычислена по молярному объему  $v_k$  или плотности  $d_k$  вещества при критических температуре и давлении:

$$b = \frac{1}{3} v_k = \frac{1}{3} \frac{M}{d_k}, \quad (10)$$

где  $M$  — молекулярный вес. Приняв для этилена  $d_k = 0,21597$  г/см<sup>3</sup> (7), получим  $b = 4,33 \cdot 10^{-2}$  л/М (см<sup>3</sup>/мМ), и тогда уравнение изотермы адсорбции этилена в линейной форме (6) примет вид:

$$\lg a = E - F \left( \lg \frac{2,12 \cdot 10^5}{p} \right)^2, \quad (11)$$

где величина адсорбции  $a$  выражена в мМ/г и равновесное давление  $p$  — в мм ртутного столба.

В качестве примера на рис. 1 изображены изотермы адсорбции этилена в линейной форме по уравнению (11) для некоторых образцов исследованных углей. В среднем уравнение (11) применимо в интервале равновесных давлений этилена от 5—10 мм до 400 мм, причем верхний предел определяется только максимальным давлением в наших опытах. В табл. 1 приведены величины констант уравнения изотермы (11) для всех исследованных углей.

По константам  $F$  для этилена и  $k$  для бензола возможно для каждого угля по формуле (8) вычислить коэффициент аффинности  $\beta$ , т. е. отношение адсорбционных потенциалов этилена и бензола при равных заполнениях объемов адсорбционного пространства. Результаты этих вычислений приведены в табл. 1. Среднее значение коэффициента аффинности составляет 0,54.

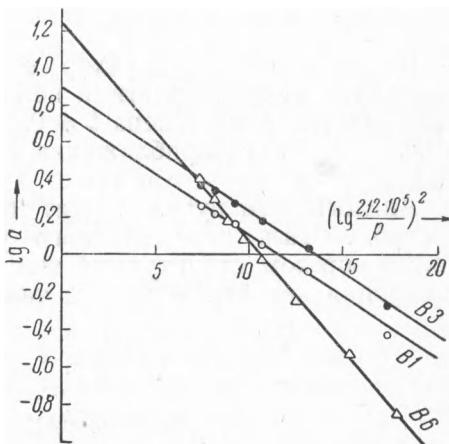


Рис. 1. Изотермы адсорбции этилена при 20° в линейной форме по уравнению (11) для различных активных углей из сахара

Таблица 1

Вычисление коэффициентов аффинности

Уголь	Этилен		Бензол $k \cdot 10^4$	$\beta$	
	$E$	$F \cdot 10^2$			
B1	0,753	6,50	2,88	0,58	
B2	0,770	6,46	2,52	0,55	
B3	0,856	6,28	2,08	0,51	
B4	1,01	8,31	2,64	0,50	
B5	1,135	9,55	4,31	0,59	
B6	1,24	11,7	4,78	0,61	
D1	0,765	4,82	1,92	0,56	
D2	0,890	5,43	1,74	0,50	
D3	1,135	7,78	3,14	0,56	
K1	0,640	4,00	1,43	0,53	
K2	0,865	6,07	1,70	0,47	
K3	0,890	7,18	3,02	0,57	
		Средн. $0,54 \pm 0,06$			

Пути приближенной теоретической оценки коэффициентов аффинности были рассмотрены в работе М. М. Дубинина и Д. П. Тимофеева (4). Было показано, что для парообразных веществ в достаточно удовлетворительном приближении коэффициент аффинности рассматриваемого пара равен отношению молярного объема вещества в жидким состоянии  $v$  к молярному объему стандартного вещества  $v_0$  — бензола — в аналогичных условиях:

$$\beta = \frac{v}{v_0}. \quad (12)$$

Однако этот способ оценки не может быть применен к газообразному веществу при температуре опыта. По Сагдену, из всех известных способов сравнения молярных объемов метод парахоров является

наилучшим. Способ вычисления коэффициентов аффинности по па-  
рахорам был развит Васьковским. В соответствии с формулой (12) он  
показал, что с более высокой точностью коэффициент аффинности  
выражается отношением парабора вещества  $P$  к парабору бензола  $P_0$ :

$$\beta = \frac{P}{P_0}. \quad (13)$$

В нашем случае парабор этилена  $P = 101,2$  и парабор бензола  $P_0 = 207,1$ . Пользуясь этими величинами, находим по (13) коэффициент аффинности для этилена  $\beta = 0,49$ , совпадающий в пределах точности рассматриваемого приближения со значением, вычисленным из опыт-  
ных данных.

Аналогичным путем может быть выведено уравнение изотермы адсорбции газа для активного угля второго структурного типа (1). Таким образом, структурный тип активного угля определяет изотерму адсорбции как парообразных, так и газообразных веществ.

Поступило  
13 III 1950

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> М. М. Дубинин и Е. Д. Заверина, ЖФХ, 23, 1129 (1949). <sup>2</sup> М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина и Л. В. Радушкевич, ЖФХ, 21, 1351 (1947).  
<sup>3</sup> М. М. Дубинин и Е. Д. Заверина, ЖФХ, 23, 469 (1949). <sup>4</sup> М. М. Дубинин и Д. П. Тимофеев, ЖФХ, 21, 1213 (1947); 22, 133 (1948). <sup>5</sup> М. М. Дубинин и Е. Д. Заверина, ДАН, 68, 91 (1949). <sup>6</sup> L. Berényi, Zs. phys. Chem., 94, 628 (1920). <sup>7</sup> E. Mathias, C. A. Crommelin et H. G. Watts, C. R., 185, 1240 (1927).