

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

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

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ПАРОВ БЕНЗОЛА
НА АКТИВНЫХ САЖАХ

Характеристическое уравнение адсорбции паров для активных углей первого структурного типа в широком интервале заполнений имеет вид ⁽¹⁾

$$W = W_0 \exp \left[-k \frac{\varepsilon^2}{\beta^2} \right], \quad (1)$$

где W — заполненный объем, W_0 — предельный объем адсорбционного пространства, ε — адсорбционный потенциал, β — коэффициент аффинности и k — константа функции распределения объема адсорбционного пространства по адсорбционным потенциалам. Соответственно для активных углей второго структурного типа мы имеем аналогичное уравнение:

$$W = W'_0 \exp \left[-m \frac{\varepsilon}{\beta} \right], \quad (2)$$

где W'_0 — предельный объем адсорбционного пространства и m — константа функции распределения.

Для активных углей с обгарами, заключающимися в пределах 50—75%, свойственно сосуществование обоих предельных структурных типов. Адсорбция на таких углях описывается характеристическим уравнением вида:

$$W = \alpha W_\Sigma \exp \left[-k \frac{\varepsilon^2}{\beta^2} \right] + (1 - \alpha) W_\Sigma \exp \left[-m \frac{\varepsilon}{\beta} \right], \quad (3)$$

где W_Σ — суммарный объем адсорбционного пространства и α — доля объема суммарного адсорбционного пространства, приходящаяся на структуру первого типа, так что

$$W_0 = \alpha W_\Sigma \quad (4)$$

и

$$W'_0 = (1 - \alpha) W_\Sigma. \quad (5)$$

Характеристическому уравнению (3) отвечает уравнение изотермы адсорбции:

$$a = \frac{\alpha W_\Sigma}{v} \exp \left[-\frac{BT^2}{\beta^2} \left(\lg \frac{p_s}{p} \right)^2 \right] + \frac{(1 - \alpha) W_\Sigma}{v} \exp \left[-\frac{AT}{\beta} \lg \frac{p_s}{p} \right]. \quad (6)$$

В уравнении (6) a — величина адсорбции, v — молярный объем ожиженного пара при температуре опыта T , p/p_s — равновесное относительное давление, B и A — константы уравнения.

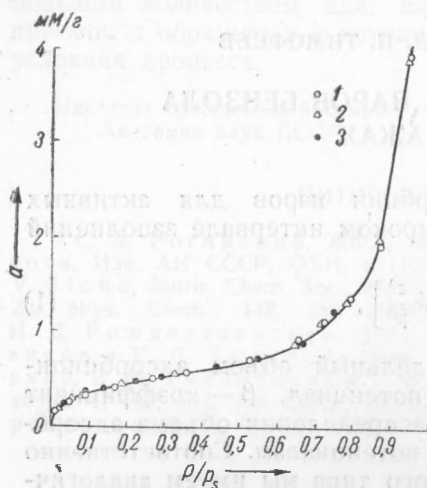
Это уравнение соответствует опытным данным для активных углей смешанного структурного типа в широком интервале относительных давлений (1).

Обычно появление структуры второго типа при прогрессирующем активировании угля является следствием значительного возрастания размеров микропор, в частности, в результате выгорания стенок между соседними порами. Таким образом, доля α становится меньше единицы только в заключительном этапе процесса активирования (1). Практически непористые препараты углерода, например сажи со сферическими частицами, относятся к адсорбентам второго структурного типа. Их прогрессирующее активирование газообразными веществами

может привести к развитию мелких микропор, т. е. к появлению структуры первого типа. Следовательно, такой путь получения активного угля смешанного структурного типа будет являться обратным по сравнению с прямым для обычной схемы прогрессирующего активирования угля. Исследованию этого обратного метода и посвящена настоящая работа.

Для проведения опытов применялась каналовая сажа Spheron Grade 6, имеющая частицы шарообразной формы со средним диаметром по электронно-микроскопическим снимкам около 300 Å. Удельная поверхность из адсорбционных измерений с бензолом составляла 77 м²/г и вычисленная из электронно-микроскопических измерений 109 м²/г. Таким образом, этот препарат сажи следует рассматривать как непористый.

Рис. 1. Изотермы адсорбции паров бензола при 20° на различных образцах сажи. 1 — исходная сажа, 2 — прокаленная при 1000° в вакууме, 3 — прокаленная при 1000° в токе водорода



Две навески сажи были подвергнуты термической обработке при 1000° в течение 30 мин., причем одна из них прокаливалась в вакууме при разряжении 0,1 мм рт. ст., а другая в токе водорода. Для полученных образцов и исходной сажи были измерены изотермы адсорбции паров бензола при 20° по вакуумному методу сорбционных весов (2). Результаты опытов приведены на рис. 1. Изотермы адсорбции для образцов исходной и обработанной сажи совпали. Таким образом, термическая обработка сажи не приводит к заметному изменению ее удельной поверхности и свойств самой поверхности, имеющих значение для адсорбции паров аполярного вещества.

Таблица 1
Константы уравнения изотермы адсорбции

Обгар в %	W_0 , см ³ /г	W_0' , см ³ /г	$B \cdot 10^6$	$A \cdot 10^3$	α
0	—	0,089	—	3,63	—
6,4	0,043	0,114	0,348	4,0	0,27
11,3	0,082	0,118	0,402	4,0	0,41
21,7	0,150	0,108	0,708	4,0	0,58
55,1	0,406	0,228	1,18	3,94	0,64
76,3	0,417	0,910	1,23	5,10	0,31

Путем прогрессирующего активирования сажи (предварительно прокаленной в вакууме при 1000°) углекислым газом при температуре 950° во вращающейся кварцевой реторте ⁽³⁾ были получены образцы с обгаром 6,4; 11,3; 21,7; 55,1 и 76,3%. Измеренные изотермы адсорбции паров бензола были обработаны согласно уравнению (6), причем оказалось, что это уравнение применимо в широком интервале равновесных давлений для всех полученных образцов сажи. Значения констант уравнения (6) для исследованных образцов сажи приведены в табл. 1.

На рис. 2 сплошными линиями обозначены вычисленные изотермы адсорбции по уравнению (6), опытные значения обозначены кружочками. Совпадение опытных величин адсорбции с вычисленными вполне удовлетворительное в интервале относительных давлений p/p_s от $5 \cdot 10^{-6}$ до 0,6. Систематическое превышение для всех образцов опытных величин адсорбции над вычисленными при более высоких относительных давлениях, повидимому, связано с капиллярной конденсацией между частицами сажи в местах контакта.

Изменение величин констант уравнения (6) с обгаром в процессе прогрессирующего активирования сажи (см. табл. 1) позволяет составить общее представление об изменении структуры угля. Развитие мелких микропор с существенно повышенными величинами адсорбционных потенциалов, т. е. структуры первого типа, характеризуется монотонным возрастанием объемов предельного адсорбционного пространства W_0 и константы B уравнения в пределах обычных интервалов, наблюдающихся при прогрессирующем активировании самых различных карбонизованных органических веществ, например сахарного кокса ⁽⁴⁾. Это соответствует возрастанию объемов микропор и увеличению их размеров. Независимым подтверждением такому выводу служат измерения адсорбции растворенных веществ с различными размерами частиц, т. е. применение метода „молекулярных щупов“ ⁽²⁾.

В начальной области активирования в интервале обгаров от 0 до 21,7% предельные объемы адсорбционного пространства W_0 и константы A уравнения для структуры второго типа остаются практически неизменными. Повидимому, эти величины отвечают адсорбции на несущественно изменяющейся внешней поверхности частиц сажи. В таком случае предельному объему адсорбционного пространства W_0 около $0,1 \text{ см}^3/\text{г}$ при удельной поверхности сажи около $100 \text{ м}^2/\text{г}$ или $1 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{г}$ отвечает максимальная толщина адсорбционной пленки около $1 \cdot 10^{-7} \text{ см}$. Следовательно, в пределе адсорбционная пленка бензола состоит приблизительно из 2—3 слоев молекул. Постоянство константы A уравнения изотермы адсорбции для достаточно широ-

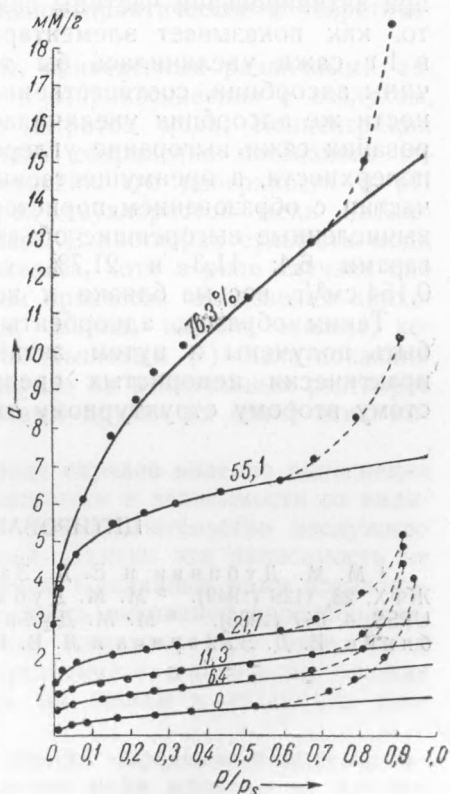


Рис. 2. Изотермы адсорбции паров бензола при 20° на образцах сажи прогрессирующей активации с различным обгаром

кого интервала обгаров от 0 до 55% имеет физическое оправдание в том, что адсорбция происходит на поверхности адсорбента, кривизной которой возможно пренебречь. Более затруднительно объяснить возрастание константы A для активной сажи с наибольшим обгаром.

Закономерное увеличение с обгаром доли α объема предельного адсорбционного пространства, приходящегося на структуру первого типа, обязано развитию объема относительно мелких микропор в основной стадии активирования до обгара около 60%. Уменьшение α при переходе к предельно активированной саже, повидимому, связано с образованием крупных микропор, для которых эффект повышения адсорбционных потенциалов становится практически незаметным. Другими словами, в случае процесса адсорбции возможно пренебречь кривизной их поверхности.

Изотермы адсорбции, изображенные на рис. 2, позволяют сделать некоторые выводы о механизме активирования саж. Так, изотерма адсорбции для образца с обгаром 6,4% расположена приблизительно вдвое выше изотермы для исходной сажи (обгар равен 0). Если бы при активировании частицы сажи обгорали равномерно с поверхности, то, как показывает элементарный расчет, поверхность всех частиц в 1 г сажи увеличилась бы только на 11%. Следовательно, и величины адсорбции, соответственно, возросли бы на 11%, в действительности же адсорбция увеличилась вдвое. Следовательно, при активировании сажи выгорание углерода происходит не равномерно по всей поверхности, а преимущественно в некоторых определенных местах частиц с образованием пористой структуры. Любопытно отметить, что вычисленные выгоревшие объемы углерода для образцов сажи с обгарами 6,4; 11,3 и 21,7%, соответственно равные 0,038; 0,071 и 0,154 см³/г, весьма близки к константам W_0 , приведенным в табл. 1.

Таким образом, адсорбенты смешанного структурного типа могут быть получены и путем активирования газообразными веществами практически непористых препаратов углерода, относящихся к чистому второму структурному типу.

Поступило
7 XII 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. М. Дубинин и Е. Д. Заверина с участием Д. П. Тимофеева, ЖФХ, 23, 1129 (1949). ² М. М. Дубинин и Е. Д. Заверина, Acta Physicochim. URSS, 4, 647 (1936). ³ М. М. Дубинин, ЖРФХО, 62, 1829 (1937). ⁴ М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина и Л. В. Радужкевич, ЖФХ, 21, 1351 (1947).