

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Академик М. М. ДУБНИН, Е. Д. ЗАВЕРИНА и Д. П. ТИМОФЕЕВ

**О КОЭФФИЦИЕНТАХ АФФИННОСТИ ДЛЯ УГЛЕЙ ВТОРОГО СТРУКТУРНОГО ТИПА**

Коэффициент аффинности характеристических кривых для различных паров на одном и том же адсорбенте выражается (1):

$$\beta = \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1}, \quad (1)$$

где  $\epsilon_1$  и  $\epsilon_2$  — адсорбционные потенциалы рассматриваемых паров при равных заполнениях.

Для активных углей первого структурного типа и достаточно большого круга парообразных веществ были определены коэффициенты аффинности (2-5), которые в хорошем приближении оказались не зависящими от образцов угля.

Для углей второго структурного типа такие данные в литературе отсутствуют. Между тем, вопрос об аффинности характеристических кривых и величинах коэффициентов аффинности имеет принципиальный интерес, так как процесс адсорбции для адсорбентов с предельными структурами первого и второго типа различен. В то время как в случае активного угля первого структурного типа имеет место адсорбция в относительно мелких микропорах, в которых адсорбционные потенциалы существенно повышены, во втором случае адсорбция происходит на открытой поверхности, где эффект повышения адсорбционных потенциалов практически отсутствует.

Для изучения этого вопроса нами были предприняты измерения изотерм адсорбции различных парообразных веществ на активных углях второго структурного типа.

Для проведения опытов были взяты два образца крупнопористых углей из сахара (один из которых — уголь I — получен хлорцинковой активацией при коэффициенте пропитки  $K-2$  и другой — уголь II — ак-

Таблица 1

Константы уравнения (2) для исследованных образцов и границы его применимости. Бензол.  $t = 20^\circ$

Уголь	$w'_{0.1}$ см <sup>3</sup> /г	$A \cdot 10^3$	Границы интервала $p/p_s$	
			от	до
Уголь I . . . . .	1,210	2,36	$1 \cdot 10^{-5}$	0,50
Уголь II . . . . .	1,140	2,12	$1 \cdot 10^{-5}$	0,25
Сажа . . . . .	0,089	3,63	$1 \cdot 10^{-2*}$	0,50

\* При давлениях меньше 0,01  $p/p_s$  адсорбция паров бензола на саже не измерялась.

тивированием углекислым газом при 950° до обгара около 80%) и непористый препарат сажи со сферическими частицами как пример адсорбента второго структурного типа, у которого пористость вообще отсутствует.

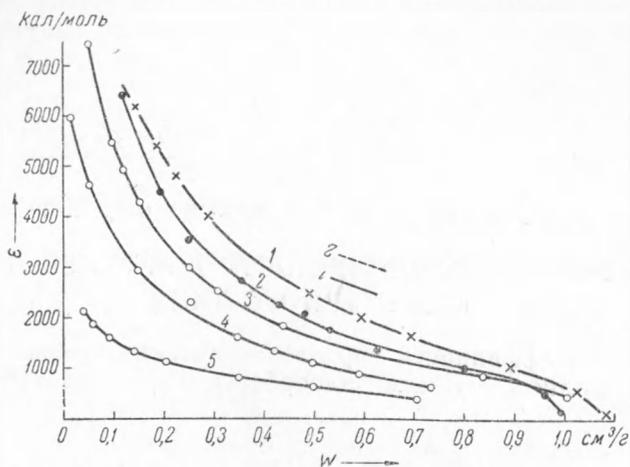


Рис. 1. Характеристические кривые на угле I. 1 — *n*-гептан, 2 — толуол, 3 — бензол, 4 — хлористый этил, 5 — метиловый спирт

Адсорбция парообразных веществ на активных углях второго структурного типа описывается уравнением:

$$a = \frac{w'_0}{v} \exp \left[ -AT \lg \frac{p_s}{p} \right], \quad (2)$$

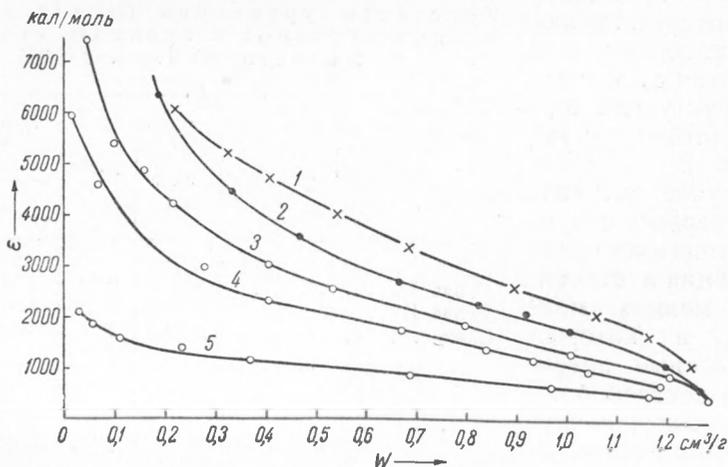


Рис. 2. Характеристические кривые на угле II. 1 — *n*-гептан, 2 — толуол, 3 — бензол, 4 — хлористый этил, 5 — метиловый спирт

где  $a$  — величина адсорбции при относительном давлении  $p/p_s$ ,  $v$  — молярный объем,  $T$  — абсолютная температура,  $w'_0$  и  $A$  — константы уравнения.

В табл. 1 приведены константы уравнения изотермы (2) для бензола при 20° для взятых образцов углей.

В качестве парообразных веществ были взяты *n*-гептан, толуол, бензол, хлористый этил и метиловый спирт.

Измерения изотерм адсорбции проводились по вакуумному методу сорбционных весов при температуре 20° (4). Результаты опытов представлены в виде характеристических кривых на рис. 1—3. Адсорбционные потенциалы вычислены по уравнению

$$\epsilon = RT \ln \frac{p_s}{p}, \quad (3)$$

где  $p$  — равновесное давление,  $p_s$  — упругость насыщенного пара,  $T$  — абсолютная температура и  $R$  — газовая постоянная.

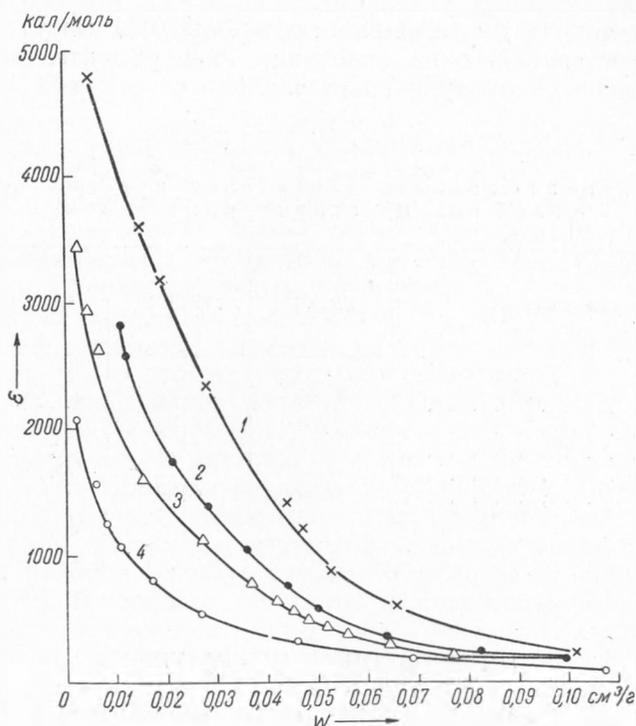


Рис. 3. Характеристические кривые на саже. 1 — *n*-гептан, 2 — бензол, 3 — хлористый этил, 4 — метиловый спирт

Соответствующие им величины заполнений  $w$  найдены как произведение величины адсорбции  $a$  на молярный объем  $v$  при температуре опыта

$$w = av. \quad (4)$$

Экспериментальные точки на кривых обозначены значками.

Аффинность характеристических кривых для исследованных образцов удовлетворительно подтверждается на опыте в достаточно широком интервале заполнений.

Из графиков, приведенных на рис. 1—3, были определены коэффициенты аффинности характеристических кривых. Они сопоставляются в табл. 2 с экспериментальными значениями коэффициентов аффинности для активных углей первого структурного типа (6). В первом приближении коэффициенты аффинности для адсорбентов из углерода разных структурных типов согласуются между собой.

В работе М. М. Дубинина и Е. Д. Завериной было показано, что для активных углей первого структурного типа в широком интервале обгаров коэффициент аффинности не зависит от степени активирования угля<sup>(4)</sup>. Только для образцов активных углей с чрезвычайно мелкими микропорами, часть объема которых недоступна для молекул одного из парообразных веществ, наблюдается систематическое повышение коэффициента аффинности для пара с более мелкими молекулами. Результаты настоящего исследования распространяют этот вывод на образцы активных углей с еще более широким интервалом обгаров вплоть до предельно крупнопористых и непористых углеродных адсорбентов (саж).

Для приближенных практических вычислений уравнений изотерм адсорбции для активных углей смешанного или второго предельных структурных типов<sup>(7)</sup> коэффициенты аффинности могут быть взяты из таблиц, составленных на основании экспериментальных данных для углей первого структурного типа.

Таблица 2

Коэффициенты аффинности характеристических кривых для углей разных структурных типов

Парообразное вещество	Уголь I	Уголь II	Сажа	Угли первого структурного типа
<i>n</i> -гептан . . . . .	1,50	1,63	1,70	1,59
Толуол . . . . .	1,16	1,27	—	1,25
Бензол . . . . .	1	1	1	1
Хлористый этил . . . . .	0,70	0,77	0,78	0,76
Метиловый спирт . . . . .	0,35	0,39	0,41	0,40

Поступило  
19 II 1951

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> М. М. Дубинин, Физ.-хим. основы сорбц. техн., 1935. <sup>2</sup> М. М. Дубинин и К. В. Чмутов, Физ.-хим. основы противогазового дела, 1939. <sup>3</sup> М. М. Дубинин и Б. А. Онусайтис, ЖФХ, **10**, 428 (1937). <sup>4</sup> М. М. Дубинин и Е. Д. Заверина, Acta Physicochim. URSS, **4**, 647 (1936). <sup>5</sup> М. М. Дубинин и Д. П. Тимофеев, ЖФХ, **22**, 133 (1948). <sup>6</sup> М. М. Дубинин и Д. П. Тимофеев, ДАН, **60**, 821 (1948). <sup>7</sup> М. М. Дубинин и Е. Д. Заверина, с участием Д. П. Тимофеева, ЖФХ, **23**, 1129 (1948).