

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. Н. АВГУЛЬ, О. М. ДЖИГИТ и А. В. КИСЕЛЕВ

**АДСОРБЦИЯ ПАРОВ НА НЕПОРИСТОМ АКТИВНОМ УГЛЕ —  
САЖЕ**

(Представлено академиком М. М. Дубининым 27 VI 1952)

Несмотря на большое число работ по адсорбции паров на активных углях, до сих пор еще не получено надежных данных, позволяющих установить адсорбционные свойства единицы поверхности этих адсорбентов. Это объясняется тем, что в случае обычных противогазовых углей адсорбция определяется не только природой поверхности, но и структурой пор (<sup>1-3</sup>). Поэтому особое значение приобретают исследования адсорбции на непористых препаратах углей, в частности на непористых образцах сажи. Эти исследования должны позволить отнести экспериментальные величины к единице поверхности, т. е. получить абсолютные величины адсорбции на поверхности угля, подобно тому, как это было сделано нами для кварца, силикагелей и силикаалюмогелей (<sup>4-7</sup>).

Адсорбция паров на графите и саже изучалась в ряде работ (<sup>8-14</sup>). Основным результатом этих работ является установление «нормального» вида изотерм полимолекулярной адсорбции паров азота, хлористого этила, четыреххлористого углерода и «особого» вида изотерм адсорбции паров воды. Однако в этих работах не были получены и сопоставлены абсолютные величины адсорбции для ряда паров разной природы.

В настоящей работе изучены изотермы адсорбции паров воды, метилового спирта и бензола на уже описанном в литературе (<sup>15</sup>) образце сажи со сферическими частицами (Spheron (<sup>6</sup>)), удельная поверхность которой составляет около 100 м<sup>2</sup>/г. Этот препарат был предварительно прогрет при 900° в вакууме в течение 2 дней. Полученные изотермы всех трех паров изображены на рис. 1 в одинаковом масштабе.

Из рис. 1 видно резкое различие в форме этих трех изотерм. Изотерма адсорбции паров бензола (рис. 1 а) имеет нормальную для полимолекулярной адсорбции паров S-образную форму и практически обратима в области  $p/p_s$  до 0,8. При больших давлениях она имеет гистерезис, причина которого будет обсуждена позже.

Изотерма адсорбции паров воды имеет совершенно другой вид. До  $p/p_s = 0,3$  адсорбция воды весьма мала; адсорбированные молекулы воды занимают при  $p/p_s = 0,3$  не более 15—20% поверхности сажи. При дальнейшем увеличении относительного давления происходит быстрый рост адсорбции, в особенности в интервале от 0,45 до 0,50 \*. При  $p/p_s = 0,6—0,7$  адсорбированного количества воды уже достаточно для покрытия плотным мономолекулярным слоем всей поверхности сажи, и дальнейший рост адсорбции замедляется. Полученная нами изотерма отличается

\* При этих же относительных давлениях происходит обычно крутой подъем изотерм адсорбции водяных паров на активных углях (<sup>1, 2, 16, 17</sup>).

от приведенных ранее в литературе изотерм адсорбции паров воды на графите (<sup>9</sup>, <sup>13</sup>), которые имели в среднем интервале  $p/p_s$  вогнутую форму и быстро поднимались с дальнейшим ростом  $p/p_s$  до 1. Приведенные в работах (<sup>14</sup>) изотермы паров воды имеют большой гистерезис иногда на всем интервале  $p/p_s$ . В нашем случае изотерма оказалась практически обратимой.

Изотерма адсорбции паров метилового спирта на саже занимает по сравнению с изотермами адсорбции паров бензола и воды промежуточное положение.

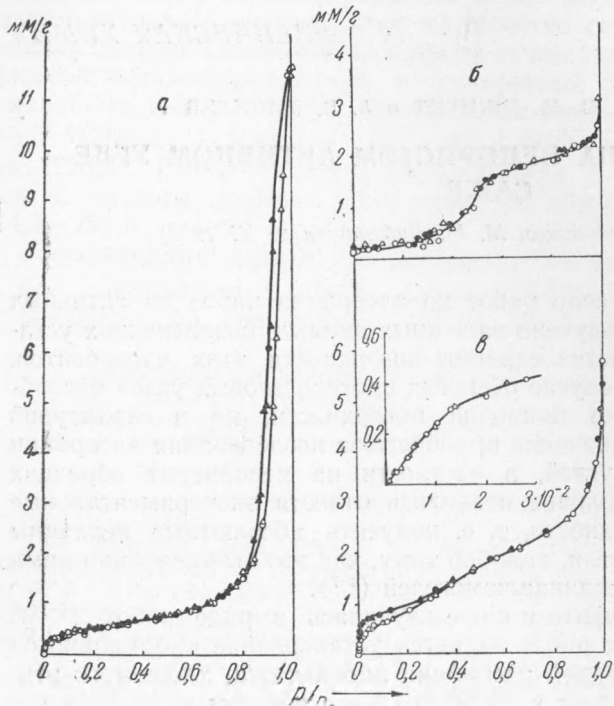


Рис. 1. Изотермы адсорбции паров на саже. *a* — бензол, *б* — вода, *в* — метиловый спирт (начальный участок изотермы изображен в крупном масштабе). Черные точки — десорбция. Для перехода к абсолютной величине адсорбции  $\Gamma$  ( $\mu\text{M}/\text{M}^2$ ) необходимо указанные на оси ординат величины  $a$  ( $\text{мм}/\text{г}$ ) умножить на коэффициент 10

В области малых  $p/p_s$  адсорбция паров метилового спирта приблизительно пропорциональна давлению\*, далее рост адсорбции замедляется что соответствует завершению образования первого плотного слоя. Дальнейший рост  $p/p_s$  приблизительно до 0,5 приводит к образованию двухмолекулярного слоя причем изотерма, повидимому, проходит через точку перегиба. При  $p/p = 0,8$ —0,9 адсорбционный слой достигает приблизительно трехмолекулярной толщины, после чего дальнейший рост адсорбции быстро увеличивается. В области  $p/p$ , меньших 0,3 мы нашли значительный гистерезис, связанный повидимому, с крайне медленной отдачей метилового спирта; это явление воз-

можно подобно набуханию в парах метилового спирта активных углей (<sup>19</sup>).

Таким образом, адсорбция этих трех паров протекает на поверхности сажи весьма своеобразно. Различие может быть объяснено тем, что в случае бензола адсорбционная связь с углем велика, в случае же воды она весьма мала, но взаимодействие молекул воды между собою, благодаря возможности образования водородных связей, значительно. Вероятность образования групп связанных друг с другом молекул воды увеличивается с ростом давления паров, чем и объясняется вогнутая форма изотермы в средней области. Этот механизм адсорбции паров воды объясняет также близость теплоты адсорбции воды к теплоте конденсации (<sup>13</sup>) в той же области изотермы. В результате образования на поверхности сажи такого слоя связанных друг с другом, как в плотной объемной

\* В работе (<sup>13</sup>) изотерма адсорбции паров метилового спирта на графите в области малых  $p/p_s$  была найдена вогнутой; возможно, что это связано с отсутствием на его поверхности кислородных комплексов, что следует в дальнейшем провзреть.

фазе, молекул воды и слабых адсорбционных сил со стороны угля адсорбция следующих слоев может происходить лишь в непосредственной близости к объемному насыщению (при  $p/p_s \rightarrow 1$ ), что и наблюдается в действительности (см. рис. 1 а).

В случае адсорбции паров метилового спирта адсорбционная связь гораздо сильнее за счет взаимодействия с углем метильной группы\*. К этому добавляется взаимодействие молекул спирта за счет водородных связей между гидроксильными группами. В начальной области изотермы происходит заполнение поверхности сажи плотным слоем молекул метилового спирта, обращенных гидроксильными группами наружу. Это создает благоприятные условия для образования второго слоя молекул метилового спирта за счет водородных связей их гидроксильных групп с обращенными наружу гидроксильными группами первого слоя, что приводит снова к усилению адсорбции и перегибу изотермы. В результате заполнения второго слоя поверхность покрывается молекулами метилового спирта, обращенными наружу метильными группами, как у поверхности жидкого метилового спирта. Дальнейшая адсорбция поэтому должна вначале замедлиться, после чего будет развиваться нормальная полимолекулярная адсорбция. Это, повидимому, и наблюдается на опыте (рис. 1 б).

Для детального исследования этих вопросов требуется более точное определение удельной поверхности сажи и измерение дифференциальных теплот адсорбции этих паров. Такая работа нами уже начата. В дальнейшем должно быть исследовано влияние состояния поверхности сажи на абсолютные величины адсорбции.

В области высоких  $p/p_s$  изотерма адсорбции паров бензола сопровождается гистерезисом\*\*. Можно предположить, что это связано с капиллярной конденсацией паров бензола\*\*\* в малых зазорах между частицами слежавшейся сажи. Анализ десорбционной ветви приводит к среднему значению эффективного диаметра зазора в 560 Å, что соизмеримо с диаметром зерен (около 285 Å<sup>(10)</sup>).

Для решения этого вопроса мы исследовали изотермы адсорбции и десорбции паров бензола на образце той же сажи, спрессованном под давлением до 5000 атм\*\*\*\*. На рис. 2 сопоставлены полученные изотермы. Объем «пор» этого образца стал меньше (0,79 см<sup>3</sup>/г вместо 1,04 см<sup>3</sup>/г), но изотермы на обоих образцах до начала гистерезиса (в отличие от

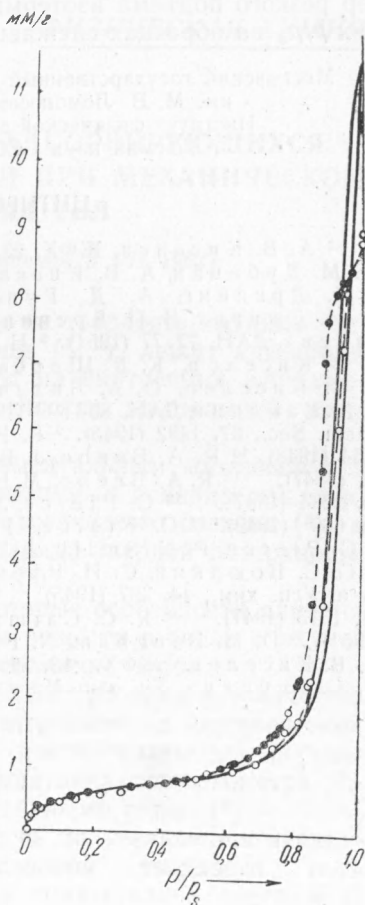


Рис. 2. Сопоставление изотермы адсорбции паров бензола на саже, приведенной на рис. 1 а (1) с изотермой на спрессованном образце той же сажи (2)

\* Теплота смачивания обеззолненного угля метиловым спиртом в три раза больше, чем водой<sup>(20, 21)</sup>.

\*\* В этой области равновесие устанавливалось за время до суток.

\*\*\* В случае метилового спирта и воды капиллярная конденсация происходит при больших величинах  $p/p_s$ , т. е. в непосредственной близости к объемному насыщению.

\*\*\*\* По нашей просьбе, прессование сажи было выполнено Д. Г. Каданер в лаборатории М. М. Дубинина, за что авторы выражают им свою благодарность.

работы (<sup>18</sup>) совпадают. Гистерезис на спрессованном образце начинается при более низком давлении ( $p/p_s = 0,6$  вместо 0,8); десорбционная ветвь в средней части соответствует меньшей величине эффективного диаметра сжатого зазора, равной 320 Å.

Воспроизводимый гистерезис, завершающийся при  $p/p_s = 0,96$  ( $< 1$ ), позволяет определить величину удельной поверхности адсорбционной пленки  $s'$ , на которой начинается капиллярная конденсация. Величина  $s' = 100$  м<sup>2</sup>/г, т. е. практически совпадает с удельной поверхностью зерен сажи. Эти результаты доказывают капиллярно-конденсационный характер резкого подъема изотермы адсорбции паров бензола в области высоких  $p/p_s$  на образцах слежавшейся сажи.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова и  
Институт физической химии  
Академии наук СССР

Поступило  
22 VI 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. В. Киселев, ЖФХ, 23, 452 (1949). <sup>2</sup> Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит, М. М. Дубинин, А. В. Киселев, ДАН, 79, 451 (1951). <sup>3</sup> А. В. Киселев, В. П. Древинг, А. Д. Рунов, ДАН, 46, 310 (1945). <sup>4</sup> Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит, В. П. Древинг, М. В. Гурьев, А. В. Киселев, О. А. Лихачева, ДАН, 77, 77 (1951). <sup>5</sup> Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит, А. А. Исирикян, А. В. Киселев, К. Д. Щербакова, ДАН, 77, 625 (1951). <sup>6</sup> В. П. Древинг, А. В. Киселев, О. А. Лихачева, ДАН, 82, 277 (1951). <sup>7</sup> А. В. Киселев, Н. М. Камакин, ДАН, 80, 393 (1951). <sup>8</sup> P. H. Emmett, R. H. Anderson, J. Am. Chem. Soc., 67, 1492 (1945). <sup>9</sup> P. H. Bosford G. Jura, W. D. Harkins, *ibid.*, 70, 1444 (1948). <sup>10</sup> R. A. Beebe, J. Biscoe, W. R. Smith, C. B. Wendell, *ibid.*, 69, 95, (1947). <sup>11</sup> R. A. Beebe, M. H. Polley, W. R. Smith, C. B. Wendell, *ibid.*, 69, 2294 (1947). <sup>12</sup> C. Pierce, J. W. Wiley, R. N. Smith, J. Phys. Coll. Chem., 53, 669 (1949). <sup>13</sup> C. Pierce, P. N. Smith, *ibid.*, 54, 354, 784, 795 (1950). <sup>14</sup> C. Pierce, P. N. Smith, J. W. Wiley, H. Cordes, *ibid.*, 73, 4551 (1951). <sup>15</sup> С. С. Воюцкий, С. И. Рубина, Усп. хим., 21, 84 (1952). <sup>16</sup> А. В. Киселев, Усп. хим., 14, 367 (1945). <sup>17</sup> М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина, ЖФХ, 21, 1373 (1947). <sup>18</sup> R. C. Carman, F. A. Raal, Proc. Roy. Soc., A209, (1096), 59 (1951). <sup>19</sup> D. H. Bangham, N. Fakhoury, *ibid.*, A130, 81 (1930). <sup>20</sup> Б. В. Ильин, А. В. Киселев, ЖФХ, 13, 660 (1939). <sup>21</sup> А. В. Киселев, А. Д. Рунов, Н. С. Герцева, Уч. зап. Моск. гос. ун-та, в. 86 (2), 147 (1946).