

Б. П. БЕРИНГ и В. В. СЕРПИНСКИЙ

СОВМЕСТНАЯ АДСОРБЦИЯ ЭТИЛЕНА И ПРОПИЛЕНА НА АКТИВНОМ УГЛЕ

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

Экспериментальная сторона исследования адсорбции смеси газов, подробно изложенная в нашей статье ⁽¹⁾, посвященной совместной адсорбции двуокиси углерода и этилена, при переходе к системе этилен — пропилен подверглась лишь незначительным усовершенствованиям. В принципе метод заключается в объемном дозировании обоих компонентов смеси, измерении суммарного равновесного давления и в определении состава равновесной газовой фазы с точностью до 0,1% посредством прецизионного газоанализатора, основанного на измерении теплопроводности газа.

Адсорбция смеси этилена и пропилена была измерена на том же активном угле, который применялся в работе ⁽¹⁾, при двух температурах: 7 и 25°, в интервале суммарного давления газовой смеси от 0 до 300 мм рт. ст. и во всем интервале составов равновесной газовой фазы. Полученные экспериментальные значения адсорбции этилена a_1 и пропилена a_2 были представлены в виде функций от двух независимых переменных — парциального давления этилена p_1 и парциального давления пропилена p_2 в равновесной газовой фазе. Для обеих изученных температур изотермическая поверхность адсорбции этилена $a_1 = f_1(p_1, p_2)$ и поверхность адсорбции пропилена $a_2 = f_2(p_1, p_2)$, а также поверхность суммарной адсорбции $a_{12} = a_1 + a_2$ качественно имеют почти совершенно такой же вид, как и соответствующие поверхности для системы $\text{CO}_2 - \text{C}_2\text{H}_4$ ⁽¹⁾.

На рис. 1 изображены сечения поверхности адсорбции пропилена $a_2 = f_2(p_1, p_2)$ при температуре 25° плоскостями $p_1 = \text{const}$ при значениях парциального давления этилена 0, 50, 100, 150, 200, 250 мм рт. ст. Из этого рисунка видно, что этилен даже при больших концентрациях в газовой фазе сравнительно мало уменьшает адсорбцию пропилена и почти не изменяет формы его изотермы адсорбции. В отличие от этого, уже весьма малые концентрации пропилена в газовой фазе сильно подавляют адсорбцию этилена и резко изменяют форму изотермы адсорбции этого компонента смеси, приводя к расширению области Генри. Это отчетливо видно на рис. 2, на котором изображены сечения поверхности адсорбции этилена $a_1 = f_1(p_1, p_2)$ при температуре 25° плоскостями $p_2 = \text{const}$, соответствующими парциальным давлениям пропилена 0, 5, 12,5, 25, 50, 100, 150 и 200 мм рт. ст. Уже при $p_2 = 5$ мм рт. ст. изотерма адсорбции этилена становится гораздо менее выпуклой, чем изотерма адсорбции чистого этилена ($p_2 = 0$), а при $p_2 = 50$ мм рт. ст. изотерма этилена оказывается практически линейной в изученном интервале. Совершенно такой же характер имеют соответствующие сечения при температуре 7°. Подобное «выпрямление» изотермы адсорбции менее адсорбируемого компонента мы наблюдали при изучении системы $\text{CO}_2 - \text{C}_2\text{H}_4$ и качественно

объяснили этот факт с точки зрения представления о неоднородности поверхности угля. Ниже мы покажем, что эта точка зрения получает дальнейшее подтверждение при рассмотрении вопроса о теплотах адсорбции смеси газов.

Для характеристики избирательности адсорбции нами был введен (1) «коэффициент избирательности» α , определяемый выражением

$$\alpha_2 = N_2^\sigma N_1 / N_1^\sigma N_2 = a_2 p_1 / a_1 p_2, \quad (1)$$

где N_2^σ , N_1^σ и N_2 , N_1 — молярные доли обоих компонентов, соответственно, в адсорбционной и газовой фазах.

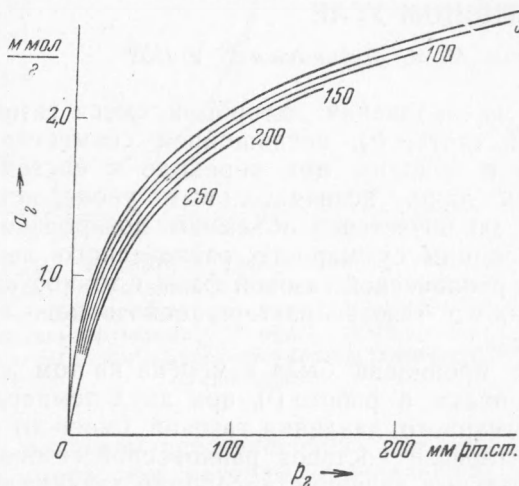


Рис. 1

ную плоскость $a_i = 0$ при 25° . В изученной области изостеры адсорбции пропилена (от $a_2 = 0,6$ до $a_2 = 2,5$ ммол/г) оказываются практически прямыми линиями, а семейство изостер этилена (от $a_1 = 0,05$ до $a_1 = 1,0$ ммол/г) представляет собой систему искривленных линий, кривизна которых постепенно убывает с ростом p_1 . Аналогичная сетка изостер адсорбции получена нами и для температуры 7° . По изостерам рис. 3 были построены изостеры суммарной адсорбции, $a_{12} = \text{const}$, которые во всей изученной области оказались прямыми линиями. Эта эмпирическая закономерность также выполняется для системы $\text{C}_2\text{H}_4 - \text{C}_3\text{H}_6$ при 7° и для системы $\text{CO}_2 - \text{C}_2\text{H}_4$ при 25° .

С нашей точки зрения, факт линейности изостер суммарной адсорбции весьма интересен. Действительно, если изостеры суммарной адсорбции линейны, то способ нахождения поверхности суммарной адсорбции оказывается очень простым. Достаточно построить изотермы адсорбции индивидуальных компонентов в координатных плоскостях $p_2 = 0$ и $p_1 = 0$ и затем представить себе, что по этим двум кривым, как по направляющим, скользит прямая линия, остающаяся параллель-

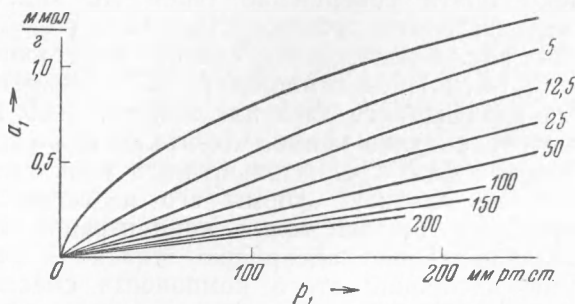


Рис. 2

ной координатной плоскости $a_i = 0$. Линейчатая поверхность описанная движением этой прямой, и будет поверхностью суммарной адсорбции.

Интегральная теплота адсорбции бинарной смеси газов Q_V может быть вычислена по уравнению:

$$-Q_V = U = F - T(\partial F/\partial T)_{V, a_1, a_2}, \quad (2)$$

в котором U — изменение внутренней энергии, F — изменение свободной энергии и V — объем системы. Для вычисления Q_V по уравнению (2) необходимо найти F и $(\partial F/\partial T)_{V, a_1, a_2}$ из уравнения Гиббса

$$dF = RTa_1 d \ln p_1 + RTa_2 d \ln p_2, \quad (3)$$

в котором мы ради простоты будем вместо летучестей писать давления. Применяя формулу дифференцирования по частям для перехода от независимых переменных p_1 и p_2 к независимым переменным a_1 и a_2 и интегрируя полученное выражение сперва вдоль пути $a_2 = 0$ от нуля до некоторого значения a_1 , а затем вдоль пути $a_1 = \text{const}$ до точки (a_1, a_2) , мы найдем изменение свободной поверхностной энергии F , соответствующее адсорбции a_1 мол. первого компонента и a_2 мол. второго на предварительно чистой поверхности. Вычисляя затем частную производную $(\partial F/\partial T)_{V, a_1, a_2}$ мы получаем, после подстановки этих величин в уравнение (2), следующее выражение:

$$Q_V = \int_0^{a_1} RT^2 \left[\frac{\partial \ln p_1(a_1, 0)}{\partial T} \right]_{V, a_1, a_2} da_1 + \int_0^{a_2} RT^2 \left[\frac{\partial \ln p_2(a_1, a_2)}{\partial T} \right]_{V, a_1, a_2} da_2. \quad (4)$$

Первый член в правой части этого уравнения равен интегральной теплоте адсорбции Q_1^0 одного первого компонента в отсутствие второго; следовательно, опуская индекс V , можно написать:

$$Q = Q_1^0 + \int_0^{a_2} RT^2 \left[\frac{\partial \ln p_2(a_1, a_2)}{\partial T} \right]_{a_1, a_2} da_2. \quad (5a)$$

Если провести интегрирование сначала по пути $a_1 = 0$, а затем по пути $a_2 = \text{const}$ до точки (a_1, a_2) , то мы получим совершенно аналогичное выражение:

$$Q = Q_2^0 + \int_0^{a_1} RT^2 \left[\frac{\partial \ln p_1(a_1, a_2)}{\partial T} \right]_{a_1, a_2} da_1, \quad (5b)$$

где Q_2^0 — интегральная теплота адсорбции чистого второго компонента.

Дифференцируя уравнение (5a) по a_2 и уравнение (5b) по a_1 , найдем дифференциальные теплоты адсорбции каждого компонента при их совместной адсорбции:

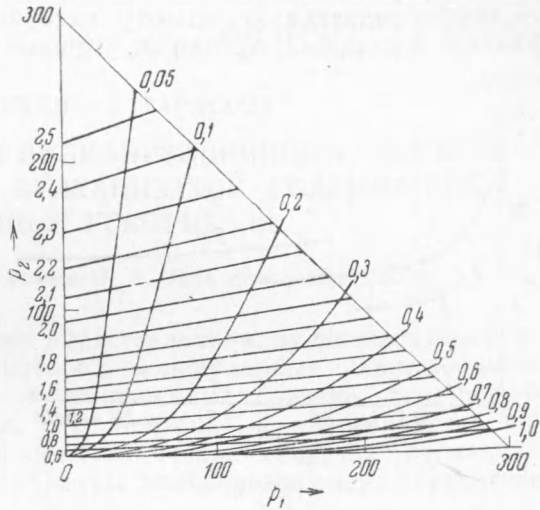


Рис. 3

$$q_1 = (\partial Q / \partial a_1)_{a_2} = RT^2 [\partial \ln p_1(a_1, a_2) / \partial T]_{a_1, a_2},$$

$$q_2 = (\partial Q / \partial a_2)_{a_1} = RT^2 [\partial \ln p_2(a_1, a_2) / \partial T]_{a_1, a_2} \quad (6)$$

По изостерам адсорбции обоих компонентов при 7 и 25° мы вычислили по уравнению (6) дифференциальные теплоты адсорбции этилена q_1 и пропилена q_2 из смеси этих газов. Результаты этих вычислений показаны на рис. 4. На этом рисунке кривая 1 представляет дифференциальную теплоту адсорбции чистого этилена, кривая 2 — дифференциальную теплоту адсорбции чистого пропилена как функции адсорбции a_1 или a_2 . Кривые 3, 4 и 5 представляют диф-

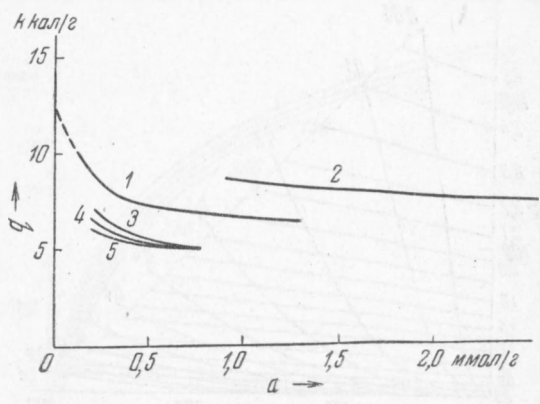


Рис. 4

ференциальные теплоты адсорбции этилена q_1 в зависимости от содержания этилена a_1 в адсорбционной фазе при постоянной величине адсорбции пропилена $a_2 = \text{const}$.

На основании этого рисунка можно сделать вывод, что присутствие пропилена в адсорбционной фазе сильно уменьшает дифференциальную теплоту адсорбции этилена. В то же время дифференциальная теплота адсорбции пропилена практически не зависит от

содержания этилена в адсорбционной фазе, и соответствующие значения q_2 для смеси в пределах ошибок опыта и расчета совпадают с кривой 5.

Таким образом, при адсорбции из смеси на участках поверхности с повышенными значениями энергии адсорбции адсорбируются преимущественно молекулы пропилена, практически независимо от присутствия в газовой фазе молекул этилена. В энергетическом отношении этот процесс происходит практически почти так же, как если бы этилен вообще отсутствовал. Адсорбция молекул этилена происходит как бы лишь на участках поверхности с сильно пониженными и много более постоянными значениями энергии адсорбции. Несколько упрощая картину, мы можем сказать, что пропилен, адсорбируясь на наиболее активных участках неоднородной поверхности, практически блокирует эти участки для молекул этилена, и вследствие этого этилен адсорбируется на гораздо более однородной поверхности. В связи с этим отметим, что все изотермы адсорбции этилена на рис. 2, за исключением изотермы $a_2 = 0$, очень хорошо описываются уравнением Ленгмюра, справедливым для однородной поверхности.

В заключение авторы выражают свою признательность акад. М. М. Дубинину и проф. Б. В. Ильину за их неизменный интерес к работе и ценные обсуждения.

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

Поступило
26 V 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Б. П. Беринг, В. В. Серпинский, ЖФХ, 26, 253 (1952).