

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Б. П. БЕРИНГ и В. В. СЕРПИНСКИЙ

ОБЪЕМНО-ВЕСОВОЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ АДСОРБЦИИ СМЕСИ ГАЗОВ

(Представлено академиком М. М. Дубининым 9 IV 1953)

Для выяснения некоторых принципиальных вопросов, связанных с адсорбцией паров воды на активном угле, весьма желательно изучить совместную адсорбцию паров воды и какого-нибудь органического вещества, например хлористого этила, на этом адсорбенте. В работе М. М. Дубинина и Е. Д. Завериной (¹) была сделана попытка исследовать влияние паров бензола или дибутилфталата, предварительно адсорбированных на угле, на адсорбцию паров воды. Однако проведенные в этой работе измерения не позволили решить поставленную задачу в полном объеме и привели лишь к некоторым качественным выводам, так как примененный метод измерения представлял собой обычный весовой метод, не дающий возможности одновременно измерять величины адсорбции и парциальные давления обоих компонентов.

В связи с интересными особенностями указанной системы мы попытались применить для изучения адсорбции смеси паров воды и хлористого этила метод измерения, описанный нами ранее (²) и примененный для исследования адсорбции смесей $\text{CO}_2 + \text{C}_2\text{H}_4$ и $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_3\text{H}_6$ на активном угле (²⁻⁴). Однако при проведении предварительных опытов мы столкнулись с большим затруднением. Хлористый этил, повидимому, подвергается каталитическому крекингу на нагретой платиновой нити газоанализатора, и на платине образуется тонкий слой угля. Вследствие этого не удается получить стабильных калибровочных кривых, и измерение концентрации обоих компонентов газовой фазы оказывается мало точным. Это затруднение заставило нас обратиться к поискам других путей измерений и привело к созданию нового метода, который, насколько нам известно, до сих пор не описан в литературе и никем не применялся для измерения адсорбции смеси газов. Этот метод крайне прост по идее и представляет собой комбинацию

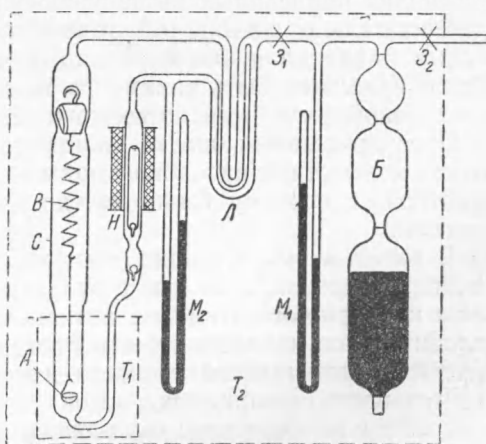


Рис. 1

объемного и весового методов измерения адсорбции. Рассмотрим схему, показанную на рис. 1. Представим себе, что известная навеска G адсорбента A помещена в чашечку, подвешенную на кварцевых пружинных

весах B , находящихся в сосуде C известного объема V (включающего объем всех соединительных трубок до затвора Z_1). Измеренные при помощи газовой бюретки B и манометра M_1 порции обоих изучаемых компонентов могут быть через затвор Z_1 количественно переведены в сосуд C путем охлаждения ловушки L жидким азотом. Циркуляционный насос H служит для ускорения установления адсорбционного равновесия. Суммарное равновесное давление смеси измеряется по манометру M_2 .

Если обозначить через n^0_1 и n^0_2 измеренные в бюретке и введенные в сосуд C числа молей обоих компонентов, через m — суммарную величину адсорбции на адсорбенте, выраженную в граммах, через $P = p_1 + p_2$ — равновесное давление смеси и через p_1 и p_2 — равновесные парциальные давления компонентов, то, считая газовую фазу идеальной, мы можем написать два следующих очевидных уравнения:

$$m_1 + m_2 = m, \quad (1)$$

$$\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2} = n^0_1 + n^0_2 - \frac{PV}{RT} = n, \quad (2)$$

где m_1 и m_2 — величины адсорбции первого и второго компонентов, выраженные в граммах, n — общее число молей обоих компонентов в адсорбционной фазе, а M_1 и M_2 — молекулярные веса компонентов.

Совместное решение этих уравнений позволяет найти m_1 и m_2 :

$$m_1 = \frac{n - m/M_2}{1/M_1 - 1/M_2}; \quad m_2 = \frac{n - m/M_1}{1/M_2 - 1/M_1}.$$

Отсюда легко могут быть найдены значения чисел молей каждого компонента в адсорбционной фазе $n_1 = m_1/M_1$ и $n_2 = m_2/M_2$ и соответствующие значения адсорбции обоих веществ $a_1 = n_1/G$ и $a_2 = n_2/G$, а также числа молей в газовой фазе $n'_1 = n^0_1 - n_1$ и $n'_2 = n^0_2 - n_2$, а следовательно, и парциальные давления p_1 и p_2 обоих компонентов.

Таким образом, для измерения адсорбции и парциального давления каждого компонента смеси достаточно дозировать каждый компонент объемным методом, измерять суммарную адсорбцию весовым методом и определять равновесное суммарное давление газовой фазы.

Анализ написанных выше уравнений показывает, что для получения приблизительно одинаковой точности определения парциальных равновесных давлений и значений адсорбции каждого компонента смеси объем V должен быть таким, чтобы количества вещества на адсорбенте и в газовой фазе были по возможности близки друг к другу.

Предварительная оценка ожидаемой точности измерений для частного случая совместной адсорбции воды и хлористого этила оказалась благоприятной, и поэтому было решено применить этот метод для данной системы.

В качестве иллюстрации возможностей метода ниже мы приводим некоторые предварительные результаты измерения совместной адсорбции воды и хлористого этила на активном угле, полученном в лабораторных условиях. Все измерения были проведены при температуре 74° для увеличения относительной точности измерения давления паров воды. Чувствительность кварцевых весов при этой температуре составляла $8,58 \cdot 10^{-6}$ г на 1 деление окулярного микрометра катетометра. Давления измерялись при помощи U-образных ртутных манометров с точностью $\pm 0,05$ мм рт. ст. Адсорбент находился в термостате T_1 , питаемом водой из ультратермостата, его температура составляла $74 \pm 0,01^\circ$. Весь остальной прибор находился в воздушном термостате T_2 , температура которого поддерживалась при $72 \pm 0,5^\circ$ с целью устранения возможной конденсации паров ртути на адсорбенте.

Кривая 1 на рис. 2 изображает изотерму адсорбции паров воды на угле при 74°. По оси абсцисс отложено относительное давление паров воды p/p_s , по оси ординат — адсорбция a_1 в мМ/г (индекс 1 относится к воде, индекс 2 — к хлористому этилу). Кривые 2, 3, 4, 5 представляют собой проекции изотерм адсорбции паров воды $a_1 = f(p_1, p_2)$ на плоскость $p_2 = 0$ при постоянных значениях суммарного количества хлористого этила в системе (0,112; 0,552; 1,332 и 3,091 мМ C_2H_5Cl). Как видно из рисунка, при малых относительных давлениях паров воды (до $p/p_s = 0,3$) кривые 2—5 практически сливаются. С ростом содержания C_2H_5Cl в системе средняя линейная часть изотермы смещается вправо, а крутизна ее увеличивается. При относительных давлениях, близких к единице, все кривые, повидимому, сливаются.

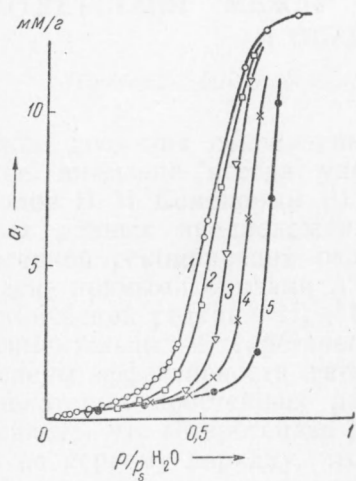


Рис. 2

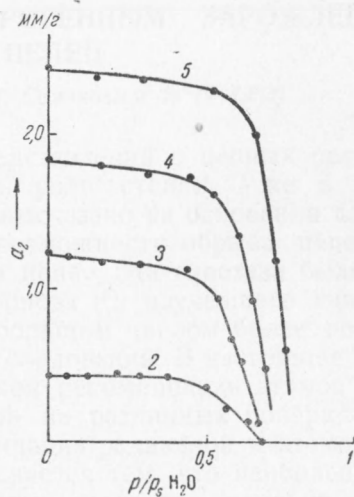


Рис. 3

Семейство кривых рис. 2 в общих чертах напоминает семейство соответствующих кривых, полученных в работе М. М. Дубинина и Е. Д. Завериной⁽¹⁾ при изучении адсорбции паров воды на угле, содержащем различные количества адсорбированного бензола. Для системы вода — бензол не было найдено постепенного увеличения наклона средней части кривой с ростом содержания бензола. Вероятно, это объясняется тем, что в результате вытеснения бензола из угля парами воды парциальное давление бензола возрастало, но это возрастание не учитывалось, и общее давление считалось равным давлению водяного пара.

Этот эффект вытеснения особенно отчетливо виден на рис. 3. Кривые 2—5 на этом рисунке соответствуют кривым 2—5 на рис. 2 и представляют изменение адсорбции a_2 хлористого этила с ростом относительного давления паров воды при начальных значениях адсорбции C_2H_5Cl 0,43; 1,23; 1,84 и 2,43 мМ/г и при соответствующих начальных равновесных давлениях p_2 2,0; 20,7; 62,2 и 164,1 мм рт. ст.

В интервале относительных давлений водяного пара от 0,7 до 0,8 при изученных значениях адсорбции C_2H_5Cl происходит, повидимому, практически полное вытеснение хлористого этила с поверхности адсорбента.

Подробное изложение полученных экспериментальных данных и их обсуждение составят содержание отдельного сообщения.

Авторы выражают благодарность акад. М. М. Дубинину и проф. Б. В. Ильину за интерес к работе.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина, ЖФХ, 23, 57 (1949). ² Л. Б. Беринг, В. В. Серпинский, ЖФХ, 26, 253 (1952). ³ Б. П. Беринг, В. В. Серпинский, ДАН, 85, 1065 (1952). ⁴ Б. П. Беринг, В. В. Серпинский, Изв. АН СССР, ОХН, № 6, 997 (1952).