

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. М. ПОЛЯКОВА и П. А. ТЕСНЕР

**АДСОРБЦИЯ ПАРОВ БЕНЗОЛА И МЕТИЛОВОГО СПИРТА
НА САЖЕ**

(Представлено академиком М. М. Дубининым 16 X 1953)

Изучению адсорбции различных газов и паров на саже посвящено много работ (1-4).

В настоящей работе изучалась адсорбция бензола и метилового спирта на различных промышленных и специально обработанных образцах сажи.

Адсорбция паров бензола. Изотермы адсорбции паров бензола на всех исследованных образцах сажи имеют S-образную форму, характерную для полимолекулярной адсорбции, и для различных навесок одного и того же образца сажи показывают хорошую воспроизводимость.

Найденные по этим изотермам удельные поверхности сажи для значения $\omega_0 = 32,3 \text{ \AA}^2$, полученного Ливингстоном (5) из сопоставления изотерм адсорбции бензола и азота на образце TiO_2 , оказались по сравнению с измерениями кинетическим методом (6) и при помощи электронного микроскопа заниженными примерно на 30%. Чтобы получить значение площадки для расчета удельной поверхности сажи по адсорбции бензола, были проведены параллельные измерения адсорбции бензола и азота на одних и тех же образцах следующих непористых саж: ацетиленовой, печной и покрытой углеродом канальной.

Измерение изотерм адсорбции паров азота на саже проводилось при температуре жидкого азота весовым методом. Результаты этих измерений (см. табл. 1) позволили принять для площадки, занимаемой молекулой бензола в молекулярном адсорбированном слое на поверхности сажи, значение $\omega_0 = 44,5 \text{ \AA}^2$.

В табл. 2 приведены данные измерения удельной поверхности различных сортов сажи по адсорбции бензола, азота и метилового спирта и сравнение с некоторыми литературными данными. Удельная поверхность сажи по адсорбции метилового спирта рассчитывались по методу Брунауера, Эммета и Теллера, а по адсорбции бензола и азота — также по уравнению Гаркинса и Юра. В этом случае нами получено для бензола значение $K = 273$.

Из табл. 2 видно, что для непористых образцов сажи между результатами измерения удельной поверхности различными методами, как правило, нет больших расхождений. Исключение представляет лишь печная сажа.

Таблица 1

Сажа	Адсорбция азота, $\frac{\text{м}^2}{\text{г}}$, $\omega_0 = 16,2, \text{ \AA}^2$	Адсорбция бензола	
		a_m , мм/г	$\omega_0, \text{ \AA}^2$
Ацетиленовая . .	66,8	0,25	44,4
Печная	27,1	0,101	44,6
Канальная, покрытая углеродом *	86	0,322	44,4
Средн.			44,5

* Привес углерода 11,84% (см. рис. 3)

Образец	Удельная поверхность, м ² /г							
	По адсорбции					Литературные данные		
	бензола		азота		метило- вого спирта	адсорбция азота	электронный микроскоп	кинетич. метод ****
	Брунауер, Эм- мет и Теллер, $\omega_p = 44,5 \text{ \AA}$	Гаркинс и Юра, $K=2,3$	Брунауер, Эм- мет и Теллер, $\omega_p = 16,2 \text{ \AA}$	Гаркинс и Юра, $K=91$				
Непористые сажи								
Ацетиленовая	67	69,7	66,8	61	—	64,5 ⁽⁷⁾	62,4 *	72
Печная	27,2	—	27,1	27,3	—	—	40,2**	33,4
Ламповая	20,3	19,4	—	—	—	25,5 ⁽⁷⁾ 26 ⁽³⁾	24,3 ***	—
Форсуночная	27,6	28,4	—	—	—	—	26,7 ⁽¹⁴⁾ 31,4 ⁽¹⁴⁾	—
Пористые сажи								
Канальная обр. № 1	132	134	172	166	127	—	99,0 **	117
„ обр. № 2	124	117	166	146	125	—	71,7 ⁽¹⁴⁾	—
„ окисл. обр. № 1	302	300	—	—	298	—	—	—
„ обр. № 2	247	250	—	—	240	—	—	—
„ Сферон 6	100	87	114,5	107	—	110 ⁽⁷⁾	79,8 *	85,5
Антраценовая	112	114,5	—	—	—	110 ⁽³⁾	71,9 ⁽¹⁴⁾	—

* Среднее значение по данным 2 измерений для плотности сажевых частиц $\rho = 1,85$ (7).

** Среднее значение по данным 2 измерений (14).

*** Среднее значение по данным 3 измерений для плотности сажевых частиц $\rho = 1,85$ (7).

**** Среднее по данным измерений для 2 эталонных саж (8).

Для пористых канальных саж адсорбционный метод, естественно, дает более высокое значение удельной поверхности, чем электронно-микроскопический и кинетический методы, и характеризует таким образом степень пористости поверхности (7).

При помощи найденных по адсорбции бензола значений удельной поверхности различных саж были построены абсолютные изотермы адсорбции (8, 9), которые хорошо совпали друг с другом. Это иллюстрирует рис. 1 Б, на котором точками показаны полученные значения удельной адсорбции для 7 образцов, изотермы которых изображены на рис. 1 А. Этот результат приводит к заключению, что адсорбционные свойства поверхностей различных саж по отношению к бензолу одинаковы. Следует особенно подчеркнуть совпадение абсолютных изотерм для образцов, имеющих различную структуру поверхности. Например, абсолютную изотерму пористой канальной сажи нельзя отличить от абсолютных изотерм печной или ацетиленовой сажи, которые имеют гладкую поверхность, хотя ацетиленовая сажа отличается от первых двух образцов также средними размерами элементарных графитовых сеток (10).

Адсорбция паров метилового спирта. Измерение адсорбции паров метилового спирта на различных образцах сажи обнаружило резкое различие в форме изотерм адсорбции. На всех непористых сортах сажи изотермы метилового спирта имеют по отношению к оси относительного давления пара до значения $p/p_s = 0,3$ вогнутую форму (см. рис. 2 А). Форма этих изотерм очень похожа на изотермы метилового спирта на графите и графитизированной канальной саже (11). Напротив, на пористых канальных сажах изотермы адсорбции паров метилового

спирта имеют S-образную форму (рис. 2 А) и похожи на изотермы адсорбции бензола. Такую изотерму получили Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит и А. В. Киселев (2) на саже Сферон 6.

Изображенные на рис. 2 Б абсолютные изотермы метилового спирта также имеют различную форму и показывают, что адсорбционные потенциалы поверхностей различных саж по отношению к метиловому спирту совершенно различны. При этом абсолютные изотермы только канальных или специально окисленных саж имеют S-образную форму, и только точки этих изотерм дают прямую в координатах линейного уравнения Брунауэра, Эммета и Теллера, что позволяет найти удельную поверхность (см. табл. 2).

Для выяснения причин обнаруженного резкого различия формы изотерм для различных саж были сняты изотермы адсорбции метилового спирта на образцах канальной и ацетиленовой сажи, подвергнутых предварительной обработке. Эти опыты показали резкое изменение формы изотерм при изменении структуры поверхности сажевых частиц. Изменение формы абсолютной изотермы на образце ацетиленовой сажи после ее окисления воздухом показано на рис. 2 Б. Резкое изменение формы изотерм метилового спирта было обнаружено также при покрытии поверхности канальной сажи углеродом. Это покрытие осуществлялось термическим разложением углеводорода на поверхности по описанной ранее методике, которая позволяет покрывать поверхность ничтожным количеством углерода и приводит к сглаживанию первоначально пористой поверхности (12). На рис. 3 показаны изотермы адсорбции метилового спирта на образцах канальной сажи, покрытых возрастающим количеством углерода, и точки абсолютных изотерм адсорбции для тех же образцов. Эти результаты показывают, что покрытие поверхности частиц канальной сажи уже около 1/4 молекулярного слоя углерода (2,2%) приводит к резкому изменению формы абсолютных изотерм адсорбции, которые становятся похожими на изотермы, характерные для непористых саж и графита.

Наблюдаемое различие изотерм адсорбции метилового спирта объясняется различием адсорбционных свойств как различных поверхностей, так и различных участков одной и той же поверхности, т. е. энергетической неоднородностью поверхности. Все исследованные сажи, на поверхности которых изотерма адсорбции метилового спирта имеет форму изотермы метилового спирта на графите, имеют энергетически однородную поверхность. Сюда относятся печная, термическая, покрытая углеродом или графитизированная канальная сажа. Наоборот, пористая поверхность необработанной канальной или специально окисленной сажи энергетически неоднородна.

Повидимому, при окислении на углеродной поверхности появляются атомы углерода, имеющие более высокие адсорбционные потенциалы, которые и обеспечивают более высокую адсорбцию метилового спирта. Это предположение хорошо подтверждается измерениями дифференциальных

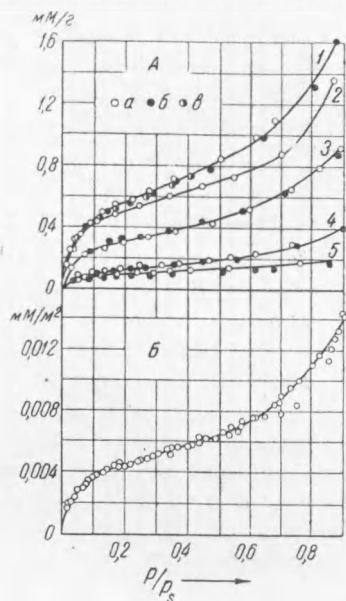


Рис. 1. А — изотермы адсорбции паров бензола на сажах. 1 — канальная: а — опыт 49, б — опыт 105, в — опыт 84; 2 — антраценовая; 3 — ацетиленовая: а — опыт 87, б — опыт 50; 4 а — форсуночная; 4 б — печная; 5 а — ламповая; 5 б — термическая П-33. Б — абсолютная изотерма адсорбции паров бензола для всех образцов

теплот адсорбции (¹³), которые показывают значительную энергетическую неоднородность именно канальной сажи. При покрытии поверхности угле-

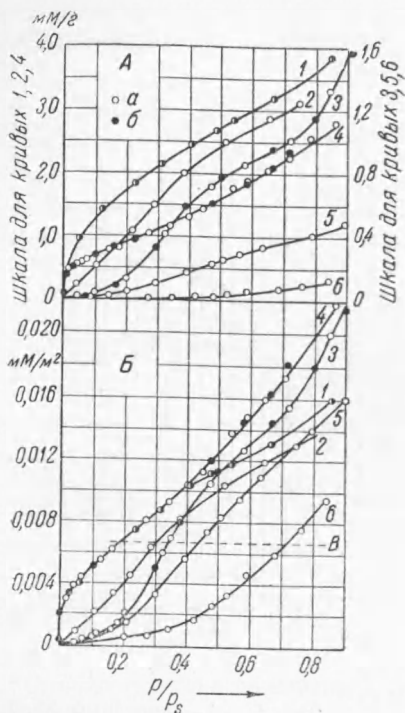


Рис. 2. А — изотермы адсорбции паров метилового спирта на сажах. Б — абсолютные изотермы адсорбции паров метилового спирта на сажах. 1 — канальная окисленная; 2 — ацетиленовая окисленная (получена из образца 3 окислением воздухом (4 часа при 550°) и последующим прокаливанием в атмосфере водорода (2 часа при 900°); потеря в весе 11,1%); 3 — ацетиленовая: а — опыт 35, б — опыт 36; 4 — канальная: а — опыт 6, б — опыт 7; 5 — печная; б — термическая

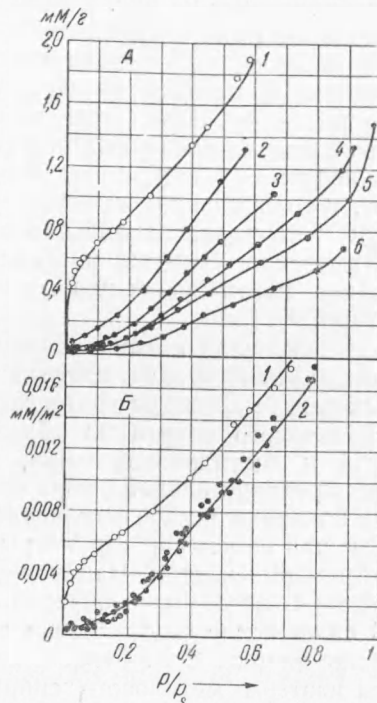


Рис. 3. А — изотермы адсорбции паров метилового спирта на исходной канальной саже и на образцах с различной степенью покрытия поверхности углеродом. 1 — исходная сажа; 2 — привес углерода 2,2%; 3 — 485%; 4 — 110%; 5 — 140%; 6 — 198%. Б — абсолютные изотермы адсорбции паров метилового спирта, 1 — исходная сажа; 2 — образцы, покрытые углеродом

родом энергетическая неоднородность поверхности уменьшается, что иллюстрируется обнаруженным нами ранее падением скорости термического разложения углеводородов на поверхности канальной сажи (¹²).

Всесоюзный научно-исследовательский институт природных газов

Поступило
9 VII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. М. Дубинин, Д. П. Тимофеев, ДАН, 76, 555 (1951). ² Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит, А. В. Киселев, ДАН, 86, 95 (1952). ³ Р. Н. Emmett, M. Cins. J. Phys. Coll. Chem., 51, 1329 (1947). ⁴ R. V. Anderson, P. H. Emmett, J. Phys. Chem., 56, 756 (1952). ⁵ Н. К. Livingston, J. Colloid Sci., 4, 447 (1949). ⁶ П. А. Теснер, И. С. Рафалькес, ДАН, 80, 401 (1951). Р. V. Anderson, P. H. Emmett, J. Appl. Phys., 19, 367 (1948). ⁸ В. П. Древинг, А. В. Киселев, О. А. Лихачева, ДАН, 82, 277 (1952). ⁹ Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит и др., ДАН, 77, 77 (1951). ¹⁰ J. Biscoe, В. E. Warren, J. Appl. Phys., 13, 364 (1942). ¹¹ С. Pierce, R. N. Smith, J. Phys. Coll. Chem., 54, 354 (1950). ¹² П. А. Теснер, И. С. Рафалькес, Тр. Всесоюз. н.-и. ин-та природных газов, 1953, стр. 3. ¹³ R. A. Veebe et al., J. Am. Chem. Soc., 69, 95 (1947). ¹⁴ Е. Я. Робинovich, Т. Д. Снегирева, П. А. Теснер, Тр. Всесоюз. н.-и. ин-та природн. газов, 1953, стр. 55.