

АКТИВИРОВАННАЯ АДСОРБЦИЯ ГАЗОВ НА УГЛЕ

Р. Х. Бурштейн, П. И. Левин и С. М. Петров

(Физико-химический институт им. Карпова, отдел поверхностных явлений)

В предыдущих работах лаборатории А. Н. Фрумкина в течение нескольких лет исследовался вопрос о влиянии присутствия платины на активированном угле на адсорбцию электролитов из водных растворов. Эти работы послужили поводом к исследованию, как влияет присутствие платины на угле на адсорбцию газов. В качестве адсорбентов служили беззолный сахарный уголь и уголь, содержащий 0,2% Pt. Был произведен ряд опытов с адсорбцией водорода, окиси углерода, азота, этилена и этана на обоих углях при различных температурах.

Во всех опытах изучалась кинетика адсорбции. Прибор, в котором производились эти опыты, состоял из кварцевой колбы с углем, которая при помощи системы кранов могла откачиваться и наполняться адсорбирующимся газом. В опытах с водородом, окисью углерода и азотом уголь откачивался в течение нескольких часов при 900° и несколько раз обрабатывался соответствующим газом при той же температуре, после чего снова обезгаживался в течение 24 час. Относительно обезгаживания угля в опытах с этиленом и этаном будет сказано ниже. Все опыты производились с 10 г угля.

Адсорбция водорода. Адсорбция водорода была исследована в интервале температур от -183 до +1000°С.

При температурах от -183 до 0° (приблизительно) наблюдается ван-дер-ваальсовская адсорбция. Адсорбционное равновесие при этих температурах на обоих углях устанавливается в течение нескольких минут, и с увеличением температуры количество адсорбированного водорода падает. Результаты этих опытов представлены в табл. 1. При 100° адсорбционное равновесие тоже устанавливается в течение нескольких минут, хотя при этих температурах уже наблюдается некоторое увеличение адсорбции.

ТАБЛИЦА 1

Уголь Б

t°С	0,0% Pt		0,2% Pt		A ₁ -A
	A, см ³	P, мм	A, см ³	P, мм	
-183	48,4	0,81	48,44	0,81	—
-80	0,126	1,00	0,205	1,04	0,079
+20	0,054	1,254	0,138	1,254	0,0835
+100	0,105	1,277	0,181	1,322	0,076

t — температура; A — адсорбция в см³ при атмосферном давлении 0°С на 10 г угля; P — конечное давление.

Приведенные в таблице адсорбированные количества H₂ и CO относятся к 10 г угля.

Из этих данных, а также из рис. 1, на котором приведены данные, относящиеся к другому углю, видно, что количество адсорбированного водорода на платинированном угле больше, чем на неплатинированном. Эта разница в адсорбированных количествах водорода сохраняет постоянное значение при температурах от -80 до $+100^\circ$ и не зависит от давления, если последнее превышает $0,2$ мм (табл. 2). При более низкой температуре разницу в адсорбированных количествах было трудно обнаружить, так как адсорбированные количества очень велики и точность измерения была недостаточна, чтобы наблюдать эти сравнительно маленькие эффекты. На рис. 1 представлена кинетика адсорбции водорода при 25° . Верхняя кривая — адсорбция на платинированном угле. Нижняя сплошная кривая — адсорбция на неплатинированном угле. Пунктирная кривая — дезадсорбция с платинированного и неплатинированного углей.

Эти результаты говорят за то, что разницу в адсорбированных количествах водорода на платинированном и неплатинированном углях при этих температурах можно объяснить адсорбцией водорода на платине. Если предположить, что платина расположена на поверхности

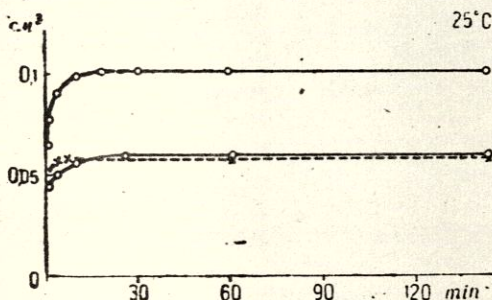


Рис. 1.

угля в атомарном раздроблении, то на каждый атом водорода пришлось бы около 15 атомов платины. Это происходит, вероятно, потому, что в действительности часть или вся платина находится на поверхности угля в виде кристалликов. Уже при сравнительно малых давлениях водорода, повидимому, достигается насыщение платиновых центров, и поэтому при увеличении давления количество адсорбированного водорода на

платине не меняется. Если предположить, что каждый атом платины, сидящий на поверхности платинового кристаллика, адсорбирует один атом водорода, то из этих данных можно определить величину поверхности платины. При таком расчете число атомов платины в ребре кристаллика должно равняться 45, а поверхность платины на 1 г угля — $0,03$ м² *. Опыты, произведенные с углями, содержащими различное количество платины (от 0,02 до 1%), показали, что количество водорода, адсорбированного на платине, пропорционально содержанию платины в угле (табл. 3).

Водород, адсорбированный на беззолном угле при 20° , можно полностью откачать при этой же температуре. В случае платинированного угля при 20° дезадсорбируется только тот водород, который адсорбирован на угле. Водород, адсорбированный на платине, не дезадсорбируется при этой температуре. На рис. 1 пунктирная кривая представляет собой одновременно кинетику дезадсорбции водорода с платинированного и неплатинированного углей. Воспроизводимые результаты на платинированном угле получаются только в том случае,

* Примечание к корректуре. Линейный размер такого кристалла равен приблизительно $2 \cdot 10^{-6}$ см. Этот результат находится в хорошем согласии с рентгенографическими данными, которые были получены проф. Конобневским. Эти данные показали, что линейный размер платинового кристалла на угле не менее $1 \cdot 10^{-6}$. Пользуемся случаем выразить проф. Конобневскому благодарность.

когда уголь хорошо обезгажен и отделен от кранов ловушкой, погруженной в жидкий воздух. При соприкосновении с парами смазки платина отравляется, и адсорбция водорода на платинированном угле становится равной адсорбции на неплатинированном.

ТАБЛИЦА 2
Уголь А

P (мм)	A см ³	A_1 см ³	$A_1 - A$ см ³
0,23	0,0067	0,069	0,062
2,19	0,059	0,125	0,066

ТАБЛИЦА 3

% Pt	A_1 см ³	A см ³	$A_1 - A$
0	—	0,054	0
0,02	0,063	—	0,009
0,2	0,138	—	0,084
1,0	0,46	—	0,406

$A_1 - A$ — разница между количествами адсорбированного водорода на платинированном и неплатинированном углях.

 $P = 0,23$ неплатиниров.
0,0067платиниров.
0,069отравл.
0,0067Адсорб. в см³

Из работ Кингмана¹ и нашей лаборатории² известно, что на активированном угле при температуре приблизительно 300° адсорбированное количество газа в интервале температур от 300 до 800° сильно возрастает.

На рис. 2 и табл. 4 представлена кинетика адсорбции при температуре 300°.

Как видно из этого рисунка, кинетика адсорбции водорода на обоих углях сильно отличается от кинетики адсорбции водорода при более низких температурах.

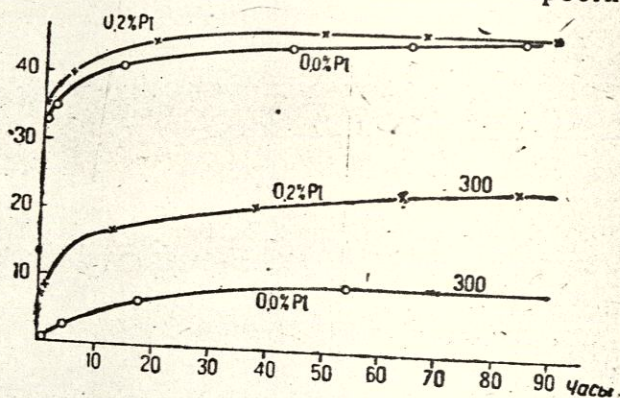


Рис. 2.

Адсорбционное равновесие при 300° устанавливается чрезвычайно медленно. В опытах с неплатинированным углем, которые длились в некоторых случаях до 300 час., равновесие не было достигнуто.

Из этих результатов видно, что скорость адсорбции водорода на платинированном угле больше, чем на неплатинированном. Разница в адсорбированных количествах водорода в начале адсорбции (первые 10 мин.) сравнительно невелика, но с течением времени эта разница достигает значительных размеров; особенно хорошо это видно в опытах, сделанных при малых давлениях. На рис. 3 и 4 изображены изотермы адсорбции водорода на платинированном и неплатинированном углях, причем на рис. 3 представлены адсорбированные количества через 10 мин., а на рис. 4 — через 40 час. Как видно из этих рисунков, адсорбированные количества через 10 мин. на обоих углях меньше отличаются друг от друга, чем количества, адсорбированные через 40 час.

Это явление можно было бы объяснить тем обстоятельством,

что по мере того, как поверхность угля покрывается водородом, кинетика адсорбции на неплатинированном угле замедляется скорее,

ТАБЛИЦА 4

0,2% Pt 300°			0% Pt 300°		
τ, мин.	P, мм.	A, см ³ на 10 г	τ, мин.	P, мм.	A, см ³ на 10 г
0	49,3	0	0	47,3	0
1	48	0,54	3	44,9	0,51
3	47	0,98	5	44,7	0,85
5	46,1	1,37	15	43,8	1,36
8	45,9	1,45	35	43	1,59
15	44,8	1,93	60	42,8	1,77
25	43,7	2,41	2 ч. 10 м	42,1	2,06
40	42,6	2,88	3 ч. 55 м	41,2	2,43
65	40,6	3,74	5 ч.	40,8	2,6
1 ч. 45 м.	39,0	4,43	10 ч. 30 м.	38,2	3,68
2 ч. 40 м.	38,0	4,86	15 ч. 30 м.	37,0	4,77
6 ч. 10 м.	34,4	6,42	34 ч.	35,8	4,88
22 ч.	30,3	8,19	58 ч.	33,5	5,62
45 ч.	26,0	10,05	65 ч.	33,2	5,75
70 ч.	21,9	11,82			

ТАБЛИЦА 5

Адсорбция через 40 час. после начала опыта

0,2% Pt				0% Pt			
P	$\sqrt{P}$	A	$\frac{A}{\sqrt{P}}$	P	$\sqrt{P}$	A	$\frac{A}{\sqrt{P}}$
1,35	1,16	2,28	1,96	2,5	1,58	1,53	0,97
26	5,10	10,05	1,99	37	6,08	5,00	0,82
108,3	10,09	19,93	1,97	141	11,9	8,83	0,74
250	15,81	30	1,90	303	17,4	15,2	0,87

рии, пропорциональности между A и $\sqrt{P}$ следовало бы ожидать именно в первые моменты адсорбции, когда еще не успело сильно сказаться влияние диффузии (см. ниже). Пропорциональность же, наблюдающаяся через много часов, с точки зрения теории не совсем понятна.

Количество адсорбированного газа при 300° меняется примерно пропорционально корню квадратному из времени (табл. 7 и 8). Этот результат аналогичен результатам Ворда³ и говорит о том, что медленность процесса при так называемой активированной адсорбции водорода на угле можно объяснить медленностью диффузии от поверхности внутрь частицы угля или же диффузии вдоль

чем на платинированном, так как активные центры первого скорее выключаются.

Если сравнивать адсорбированное количество в опытах с разными начальными давлениями через одинаковые промежутки времени, то количества адсорбированного водорода при температуре 300° растут приблизительно пропорционально корню квадратному из давления в момент измерения адсорбции табл. 5 и 6. Величина $\frac{A}{\sqrt{P}}$ сохраняет почти постоянное значение на протяжении всей кинетики при давлениях от 1 до 300 мм; особенно хорошо совпадающие результаты получаются через большие промежутки времени. Зависимость A от $\sqrt{P}$ заставляет думать, что в основе процесса активированной адсорбции водорода лежит переход водорода в атомарную форму. Нужно оговориться, однако, что по теории, пропорциональности между A и $\sqrt{P}$ следовало бы ожидать именно в первые моменты адсорбции, когда еще не успело сильно сказаться влияние диффузии (см. ниже). Пропорциональность же, наблюдающаяся через много часов, с точки зрения теории не совсем понятна.

ТАБЛИЦА 6

Время в мин. после начала опыта	0,2% Pt		0% Pt	
	P	$\frac{A}{\sqrt{P}}$	P	$\frac{A}{\sqrt{P}}$
10 мин.	5,4	0,22	5,82	0,11
"	45,7	0,24	44,2	0,18
"	—	—	330,3	0,19
60 мин.	4,8	0,39	5,3	0,21
"	41	0,54	42,8	0,27
"	137	0,57	326,5	0,29

поверхности частиц от более активных точек к менее активным*. Пропорциональность адсорбированного количества корню из времени сохраняется, однако, только в начале опыта, с течением же времени величина $\frac{A}{\sqrt{t}}$ начинает сильно падать. Эмпирическая формула, в которую хорошо укладываются все полученные результаты, для больших промежутков времени имеет следующий вид:

$$K = \frac{A}{V_p \sqrt{t}}.$$

Полученные нами результаты не укладываются в уравнение, применяемое Кингманом¹ для кинетики адсорбции водорода. Отличие опытов Кингмана от наших заключается в том, что 1) опыты Кингмана сделаны при более высокой температуре, 2) давление газа в его опытах падало со временем, и это способствовало уменьшению скорости. Однако рассмотрение данных Кингмана показывает, что для первых минут кинетика адсорбции в его опытах также как будто бы приближается к закону пропорциональности $\sqrt{t}$. Водород, адсорбированный при 300°, почти не дезадсорбируется при этой температуре, например, в опыте с неплатинированным углем за 34 часа адсорбировалось 4,88 см³. В течение 1 часа дезадсорбция была равна 0,2 см³, за 36 час. — 0,29 см³. Заметная дезадсорбция водорода на обоих углях начинается прибли-

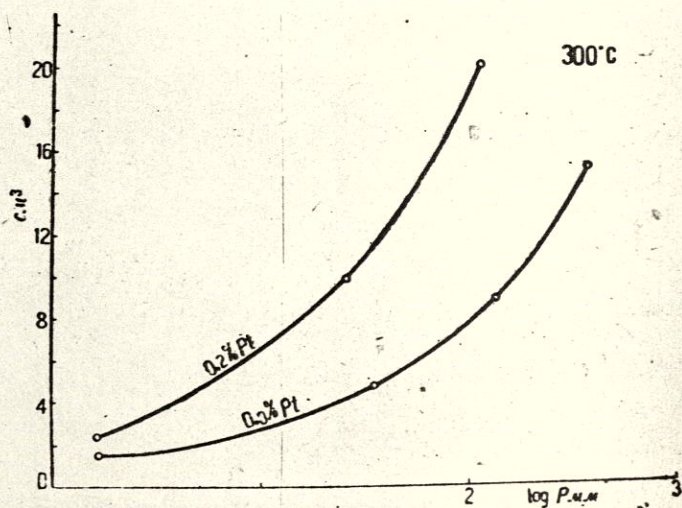


Рис. 3.

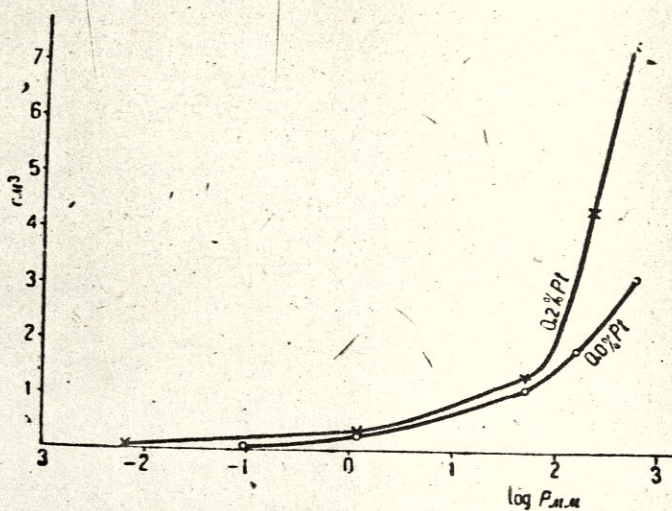


Рис. 4.

* Примечание к корректуре. Опыты по исследованию адсорбции водорода на угле, поглотившем водород при высокой температуре, показали, что заметной диффузии водорода внутрь угля не происходит. Таким образом пропорциональность адсорбции корню квадратному от времени, вероятно, объясняется диффузией газа вдоль поверхности.

зительно при 800°. На рис. 2 изображена кинетика адсорбции водорода при 800°. При этой температуре пропадает разница в кинетике адсорбции на платинированном и неплатинированном углях.

ТАБЛИЦА 7

0,2% Pt

Р началь- ное в м.м	τ мин	$\frac{A}{\sqrt{\tau}}$	Р началь- ное в м.м	τ	$\frac{A}{\sqrt{\tau}}$
49,3	3	0,056	6,68	4	0,021
	5	0,061		8	0,016
	8	0,051		12	0,015
	15	0,049		35	0,012
	25	0,048		50	0,010
	40	0,045			
	65	0,046			
105	0,043				

ТАБЛИЦА 8

0,0% Pt

Р началь- ное в м.м	τ	$\frac{A}{\sqrt{\tau}}$	Р началь- ное в м.м	τ	$\frac{A}{\sqrt{\tau}}$
47,3	3	0,031	6,6	2	0,012
	5	0,037		4	0,011
	15	0,035		12	0,0078
	35	0,026		18	0,0074
	60	0,022		30	0,0071
	130	0,018		40	0,0068
			70	0,0061	

Водород, адсорбированный при 800°, полностью дезадсорбируется при этой температуре. При температуре выше 800° адсорбция водорода падает. Изобара адсорбции водорода на обоих углях имеет приблизительно следующую форму (см. рис. 5).

В интервале между 300 и 800° опыты не производились, так как по данным Брума и Траверса ⁴ и др. в этом интервале наблюдается образование метана.

Образование небольших количеств метана не исключено и при температуре 300°, однако разница в поведении платинированного и неплатинированного углей не может быть ни в коем случае сведена к различию в скорости образования метана. Действительно, образовавшийся метан должен был бы легко дезадсорбироваться с поверхности угля, между тем, как было уже указано, дезадсорбция при 300°С идет в равной мере медленно как в случае платинированного, так и в случае неплатинированного углей.

Адсорбция окиси углерода. Адсорбция окиси углерода на платинированном и неплатинированном углях в области ван-дер-ваальсовской адсорбции протекает аналогично адсорбции водорода при низких температурах. В интервале температур от 20 до 400° разница в адсорбированных количествах между платинированным и неплатинированным углем сохраняет постоянное значение. Этот факт, так же как при адсорбции водорода, можно объяснить адсорбцией газа на платине (табл. 9). Адсорбция окиси углерода на платине в противоположность опытам с водородом, не отравляется парами смазки.

Разница в адсорбированных количествах окиси углерода между платинированным и неплатинированным углями сохраняет почти постоянное значение и при более высокой температуре, если взять адсорбцию через небольшие промежутки времени. Через большие промежутки времени (16 час.) эта разница пропадает. Причина этого эффекта пока не выяснена. На табл. 9 $A_1 - A$ — разница в адсорбированных количествах через 60 мин., $a_1 - a$ — через 16 час.

В области активированной адсорбции, т. е. при температуре выше 400°, для адсорбции окиси углерода на активированном угле наблюдается та же закономерность между адсорбированным ко-

личеством и временем, как и в опытах с водородом, т. е. количество поглощенной окиси углерода растет пропорционально корню квадратному из времени. Эта закономерность на неплатинированном угле сохраняется при температурах 600, 700 и 800°. На пла-

ТАБЛИЦА 9

t° C	Уголь 0,0%			Уголь 0,2%				
	P конечное в л.л.	A	a	P конечное в л.л.	A ₁	a ₁	A ₁ -A	a ₁ -a
-80	0,25	0,26	0,26	0,25	0,28	0,28	0,02	0,02
23	0,25	0,117	0,119	0,25	0,160	0,160	0,043	0,041
230	0,25	0,040	0,048	0,25	0,069	0,084	0,029	0,036
400	0,25	0,029	0,041	0,25	0,054	0,080	0,025	0,040
600	0,25	0,031	0,105	0,25	0,058	0,103	0,027	0,002
700	0,25	0,078	0,190	0,25	0,094	0,195	0,016	0,005
800	0,25	0,195	0,208	0,25	0,190	0,204	-0,005	-0,004
900	0,25	0,190	0,150	0,25	0,112	0,112	-0,038	-0,038
970	0,25	0,099	0,099	0,25	0,058	0,058	-0,041	-0,041

тинированном угле этой закономерности нет. Однако, если вычесть из общего количества адсорбированного газа то количество, которое сидит на платине, то и с платинированным углем наблюдается та же зависимость. На табл. 10 даны результаты, полученные для $\frac{A}{V\tau}$ при температурах 600 и 800° на неплатинированном угле.

Зависимость количества поглощенной окиси углерода от времени говорит о том, что этот процесс можно объяснить диффузией окиси углерода в уголь или вдоль угольной поверхности. Обра-

ТАБЛИЦА 10

τ мин.	800°: $\frac{A}{V\tau}$	τ мин.	600°: $\frac{A}{V\tau}$
5	0,032	1,5	0,00048
20	0,030	3	0,00045
30	0,026	5	0,00044
40	0,024	10	0,00038
50	0,023	20	0,00034
60	0,023	30	0,00033
70	0,022	40	0,00033
80	0,021	50	0,00037
		60	0,00036
		80	0,00036
		16 час.	0,00031

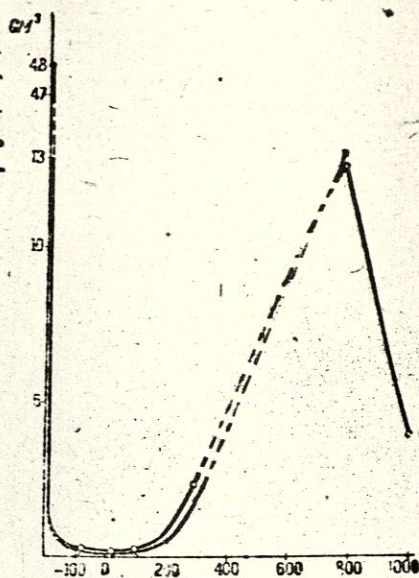


Рис. 5.

зование уголекислоты в этом процессе имеет, вероятно, небольшое значение, так как при температуре 800°, где равновесие сильно смещено в сторону образования окиси углерода, эта зависимость все-таки сохраняется. На рис. 6 дана изобара адсорбции окиси углерода

углем. На ординате даны адсорбированные количества через 16 час. после начала опыта.

Образование углекислоты в этом процессе, повидимому, не оказывает большого влияния на ход изобары, так как в интервале температур от 20 до 400° количество адсорбированной окиси углерода падает, т. е. с увеличением температуры количество газа в объеме увеличивается, в то время как при образовании углекислоты должен был бы наблюдаться обратный эффект. При температуре 800° равновесие настолько смещено в сторону СО, что образование углекислоты тоже не должно сказываться.

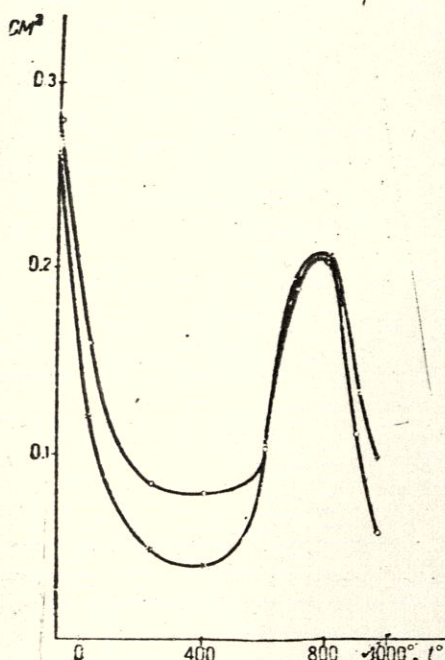


Рис. 6.

В случае адсорбции окиси углерода максимум на изобаре лежит при температуре 800°.

Из этих опытов с водородом и окисью углерода видно, что поведение платинированного угля в этих случаях сильно отличается от действия платинированного угля в водных растворах: в то время как в водных растворах введенная платина сильно изменяет свойства всей угольной поверхности, действие платины на сухую поверхность угля при низкой температуре совершенно не распространяется на непокрытую платиной часть поверхности, и все поведение угля складывается аддитивно из поведения платиновых центров и остальной поверхности. При более высокой температуре начинается передвижение атомов Н с Pt центров на остальную поверхность угля. Отсюда можно заключить, что

поведения платиновых центров и остальной поверхности. При более высокой температуре начинается передвижение атомов Н с Pt центров на остальную поверхность угля. Отсюда можно заключить, что

ТАБЛИЦА 11
Адсорбция этилена

τ мин.	0% Pt Р. л. м.	τ мин.	0,2% Pt Р. л. м.
0	272,0	0	2720
0,5	163,0	0,5	1530
1	156,5	1	143,0
2	150,5	2	137,0
3	145,8	3	135,0
4	142,2	4	133,5
6	139,7	8	130,5
9	135,8	12	129,4
12	133,6	26	127,5
18	132,0	2 часа	127,0
1 час	128,0		

ТАБЛИЦА 12
Адсорбция этана

τ мин.	0% Pt Р. л. м.	τ мин.	0,2% Pt Р. л. м.
0	272	0	272
0,5	145,5	0,5	135,5
1	139	1	124
2	130	2	114
3	123,2	3	110,5
4	120,2	4	108,5
7	112	10	105
12	105,8	16	103,6
20	103,8	30	101,9
28	102,2	45	101,2
2 часа	100,6	2 ч. 30 м.	99

в основе действия платины в водных растворах лежит электрохимическая перезарядка поверхности платиновыми центрами, невозможная в отсутствии растворителя.

Адсорбция этилена и этана. В этих опытах очистка угольной поверхности производилась следующим образом: уголь обезгаживался в течение 24 час. при температуре 900° , затем уголь охлаждался до комнатной температуры, и производилась промывка углем этиленом или этаном. После пятикратной промывки, причем между двумя промывками уголь опять-таки обезгаживался, при 900° начинались измерения. Как в опытах с этиленом, так и в опытах с этаном наблюдается небольшое ускорение в установлении равновесия на платинированном угле по сравнению с неплатинированным (табл. 11 и 12). Причина этого небольшого изменения скорости пока не совсем ясна, однако факт одинакового изменения скорости адсорбции в опытах с этиленом и этаном свидетельствует о том, что этот эффект не связан с действием сил первичного химического сродства.

Адсорбция азота. На платинированном и неплатинированном углях наблюдается только ван-дер-ваальсовская адсорбция. Азот адсорбируется на обоих углях в одинаковых количествах и с одинаковой скоростью; с увеличением температуры адсорбция азота падает.

Выводы

При температурах от -183 до $+100^{\circ}$ платина не катализирует адсорбцию водорода. Разница в адсорбции при этих температурах между платинированным и неплатинированным углями происходит благодаря адсорбции водорода на платине. Если предположить, что каждый атом платины, находящийся на поверхности платинового кристаллика, адсорбирует один атом водорода, то поверхность платины, находящаяся на 1 г угля при содержании Pt 0,2%, должна быть равна $0,03 \text{ м}^2$. При температурах от 300 до 800° количество адсорбированного углем водорода увеличивается с температурой. Скорость адсорбции при 300° на платинированном угле больше, чем на неплатинированном. Количество адсорбированного водорода при 300° растет в течение первых минут пропорционально корню квадратному от времени и в разных опытах через равные промежутки времени пропорционально корню квадратному от давления.

Полученная зависимость количества адсорбированного водорода от давления и времени указывает на следующий вероятный механизм этого процесса: адсорбированный водород переходит на поверхности угля в атомарное состояние, и образовавшиеся атомы водорода медленно диффундируют внутрь угля или вдоль угольной поверхности.

Поглощенный при 300° водород не дезадсорбируется при этой температуре. При 800° пропадает разница между скоростью адсорбции водорода на платинированном и неплатинированном углях.

Адсорбция окиси углерода на платинированном угле больше, чем на неплатинированном. Разница в адсорбции происходит благодаря адсорбции газа на платине.

При температурах $400-800^{\circ}$ адсорбированное количество окиси углерода увеличивается с температурой; при более высокой температуре — падает. Количество адсорбированной окиси углерода в начале опыта растет пропорционально корню квадратному из времени.

При адсорбции этилена и этана наблюдается небольшое ускорение в установлении равновесия на платинированном угле по сравнению с неплатинированным.

При адсорбции азота действие платины вовсе не сказывается.

Выражаем глубокую благодарность А. Н. Фрумкину за предложение настоящей темы и ценные указания при выполнении этой работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kingmann, Trans. Faraday Soc. 28, 269, 1932.
2. Burschtein, Trans. Farad. Soc. 28, 273, 1932.
3. Word, Proc. Roy. Soc. 133, 522, 1931.
4. Brum a. Travers, Proc. Roy. Soc. 135, 512, 1932.