

ADSORPČNÉ ROVNOVÁHY SÍROUHLÍKA NA AKTÍVNOU UHLÍ (III)  
APLIKÁCIA NA TEÓRIU LANGMUIROVU A BRUNAUEROVU,  
EMMETTOVU, TELLEROVU

ŠTEFAN KACHAŇÁK

Katedra anorganickej technológie Slovenskej vysokej školy technickej v Bratislave

Veľkosť špecifického povrchu je dôležitou veličinou, podľa ktorej sa hodnotí kvalita aktívneho uhlia. Stanovuje sa z rovníc adsorpčných izoteriem podľa J. Langmuira alebo S. Brunauera, P. Emmetta, E. Telleru (B. E. T.). Pretože toto hodnotenie je v praxi veľmi zaužívané, uvážime, nakoľko je správne pre adsorpciu pár na aktívnom uhlí.

**Teoretická časť**

Langmuirova teória [1, 2] vychádza z predpokladu, že na povrchu adsorbenta sú aktívne centrá, ktorých voľné silové pole púta molekuly adsorbátu. Sila pôsobí len v oblasti priemeru molekuly, preto môže adsorpčné centrum pútať iba jednu molekulu a na aktívnom povrchu sa vytvára monomolekulová vrstva. Pri adsorpcii sa predpokladá nielen väzba molekúl adsorbátu, ale aj ich odpútavanie od povrchu, pričom v rovnováhe sa tieto dva procesy vyrovnávajú. Adsorpčná izoterma je definovaná rovnicou

$$a = \frac{k_1 p}{1 + k_2 p},$$

kde  $a$  je rovnovážna hodnota,  $p$  je tlak pár adsorbátu,  $k_1$ ,  $k_2$  sú konštanty.

Pre maximálne nasýtenie  $a_m$ , pri ktorom sa teda na aktívnom povrchu vytvára monomolekulová vrstva, platí:

$$a_m = \frac{k_1}{k_2}$$

Podľa teórie B. E. T. [3] je adsorpcia spôsobená van der Waalsovými silami, ktoré na rozdiel od potenciálnej teórie [4] pôsobia v relatívne úzkej oblasti. K povrchu adsorbenta je pevne pútaná len prvá adsorpčná vrstva. Druhá sa neadsorbuje povrchom, ale prvou vrstvou, tretia druhou atď. Podmienky kondenzácie druhej a ďalších vrstiev sú také ako nad voľnou hladinou kondenzátu pri danej teplote. Pre nekonečné množstvo naadsorbovaných vrstiev platí:

$$\frac{x}{a(1-x)} = \frac{1}{ca_m} + \frac{c-1}{ca_m} x,$$

kde  $c$  je konštanta, ktorej veľkosť určujú adsorpčné a kondenzačné teplo použitej pary,  $x$  je relatívny tlak pary.

Grafickým riešením tejto rovnice dostávame v oblasti platnosti teórie

B. E. T. priamku, ktorej úsek na osi  $\frac{x}{a(1-x)}$  označíme  $b$  a smernicu  $K$ :

$$b = \frac{1}{ca_m}$$

$$K = \frac{c-1}{ca_m}$$

Pre množstvo adsorbované monomolekulovou vrstvou z týchto rovníc vychádza:

$$a_m = \frac{1}{K + b}$$

Pri výpočte špecifického povrchu  $s$  sa predpokladá, že rovnovážne množstvo  $a_m$ , ktoré sa vyjadruje v mM/g, vytvára na povrchu adsorbenta monomolekulovú vrstvu, pričom molekuly majú tvar kociek. Jeho veľkosť v  $m^2/g$  je v tomto prípade vyjadrená rovnicou

$$s = 10^{-7} a_m V_m^{2/3} N^{1/3},$$

pričom  $V_m$  je molárny objem adsorbovanej pary a  $N$  je Avogadrovo číslo.

### Experimentálna časť a vyhodnotenie výsledkov

Na aktívnom uhlí Supersorbon hrušovskej výroby stanovili sa adsorpčné izotermy sírouhlika pri 22 °C a benzénu pri 20 °C. Fyzikálne vlastnosti použitého aktívneho uhlia, ako aj vlastnú metodiku stanovenia sme opísali v [4, 5].

Výsledky meraní [6] sa vyjadrili rovnicami adsorpčných izoteriem podľa Langmuira a B. E. T. Tak isto sa postupom uvedeným v teoretickej časti stanovila rovnovážna hodnota  $a_m$ , z ktorej sa vypočítal špecifický povrch  $s$ . Adsorpčné izotermy a z nich vyhodnotené veličiny sú:

*Adsorpčná izoterma sírouhlika pri 22 °C podľa Langmuira:*

$$a = \frac{0,98 p}{1 + 0,132 p} \quad p > 9$$

$$a_m = 7,43 \text{ mM/g}$$

$$s = 966 \text{ m}^2/\text{g}$$

*Adsorpčná izoterma sírouhlika pri 22 °C podľa B. E. T.:*

$$a = \frac{377,6 x}{(1-x)(1+58,9 x)} \quad p > 7,2$$

$$a_m = 6,30 \text{ mM/g}$$

$$s = 820 \text{ m}^2/\text{g}$$

Adsorpčná izoterma benzénu pri 20 °C podľa Langmuira:

$$a = \frac{4,167 p}{1 + 0,656 p} \quad p > 5$$

$$a_m = 6,35 \text{ mM/g}$$

$$s = 1067 \text{ m}^2/\text{g}$$

Adsorpčná izoterma benzénu pri 20 °C podľa B. E. T.:

$$a = \frac{1754 x}{(1 - x)(1 + 360,4 x)} \quad p > 3,7$$

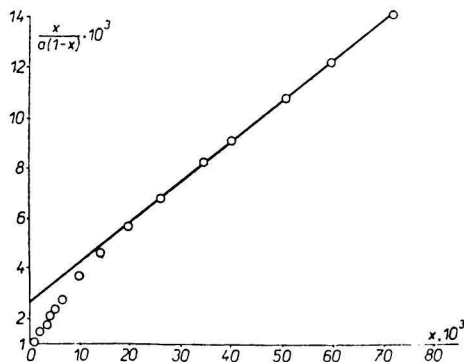
$$a_m = 4,85 \text{ mM/g}$$

$$s = 816 \text{ m}^2/\text{g}$$

kde  $a$  je vyjadrené v mM/g a  $p$  v mm Hg. Pri rovniciach sa uvádzajú hranice ich platnosti.

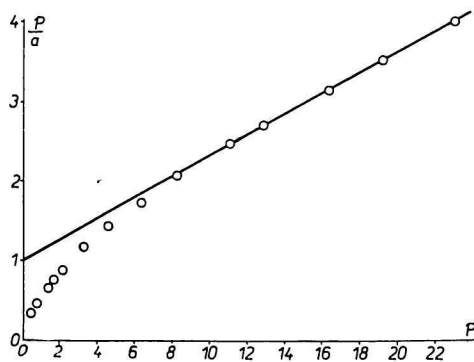
### Diskusia

Pretože pri vysokých tlakoch pár adsorbátu dochádza v póroch aktívneho uhlia ku kapilárnej kondenzácii [6], z údajov o hraniciach platnosti uvedených rovníc je zrejmé, že platia len v oblasti stredných tlakov. Názorne to dokazujú obr. 1 a 2, na ktorých sú v lineárnom tvare zakreslené rovnice ad-



Obr. 1. Adsorpčná izoterma sírouhlika pri 22 °C na aktívnom uhlí Supersorbon podľa J. Langmuira.

$a$  — rovnovážna hodnota v mM/g,  $p$  — tlak pár sírouhlika v mm Hg.



Obr. 2. Adsorpčná izoterma sírouhlika pri 22 °C na aktívnom uhlí Supersorbon podľa S. Brunauera, P. Emmetta, E. Tellera.

$a$  — rovnovážna hodnota v mM/g,  $x$  — relatívny tlak pár sírouhlika.

sorpčných izoteriem sírouhlika pri 22 °C na aktívnom uhlí Supersorbon podľa Langmuira a B. E. T. V oblasti nízkych tlakov pár sírouhlika je priebeh rovnováh v týchto súradniciach exponenciálny, čo dokazuje, že študovaný proces adsorpcie sa neriadi princípmi teórií J. Langmuira a B. E. T. a že tieto nie sú

vhodné pre adsorpciu pár na aktívnom uhlí Supersorbon. Príčiny vyplývajú z charakteru štruktúry adsorbenta. Supersorbon je aktívne uhlie prvého štruktúrneho typu s veľkou prevahou mikropórov, čo sa pri nízkych tlakoch pár prejavuje intenzívnym vzrastom adsorpčných potenciálov a z toho vyplývajúcim prudkým vzostupom adsorpčnej izotermy [7]. V dôsledku splývania adsorpčných síl proti sebe ležiacich stien v mikropóroch dochádza k zhusteniu a kondenzácii pary, čím sa vyplní celý objem mikropórov. Ide teda o fyzikálnu adsorpciu, ktorá sa riadi potenciálnou teóriou Polanyiho a štruktúrnou teóriou M. M. Dubinina [8]. Platnosť týchto teórií pre adsorpciu pár na aktívnom uhlí Supersorbon sa už dokázala [4, 7].

Platnosť rovníc J. Langmuira a B. E. T. v oblasti stredných tlakov sa vysvetľuje tým, že stúpaním tlaku pár adsorbátu uplatňujú sa stále viac makropóry, v ktorých klesá adsorpčný potenciál. V tejto oblasti možno predpokladať tvorbu molekulových vrstiev, ako ich definuje teória B. E. T., a postupne i monomolekulovú vrstvu. Potom rovnica adsorpčnej izotermy podľa B. E. T. má v porovnaní s Langmuirovou rovnicou platiť v širšom rozsahu, čo sa i dokázalo vyhodnotením experimentálneho materiálu. Potvrdzujú to údaje o hraniciach platnosti uvedených rovníc adsorpčných izoteriem.

Z uvedeného vyplýva, že špecifický povrch aktívneho uhlia stanovený podľa Langmuira a B. E. T. nemôžeme pokladať za skutočný, ale len za relatívnu hodnotu, umožňujúcu porovnanie kvality výrobkov podobnej štruktúry. Pretože sa neprihliada na charakter pórov a predovšetkým sa nevyhodnocuje funkcia mikropórov, nemôžeme hodnotiť aktivitu výrobku pre oblasť nízkych tlakov, ktorá je v priemyselnej aplikácii najaktuálnejšia. Platnosť Langmuirových a B. E. T. rovníc je opodstatnená len pri vysoko žíhanom aktívnom uhlí s veľkou prevahou makropórov, ktorého aktívny povrch sa svojimi vlastnosťami približuje nepórovitým adsorbentom. Omnoho výhodnejšie je charakterizovať kvalitu aktívneho uhlia konštantami  $W_0$  a  $B$  podľa štruktúrnej teórie M. M. Dubinina [8], z ktorých prvá udáva objem mikropórov a druhá určuje tvar adsorpčnej izotermy.

Stanovené rovnice adsorpčných izoteriem podľa Langmuira a B. E. T. je však možné použiť na výpočet rovnovážnych hodnôt v oblasti stredných tlakov, čo je dôležité tým viac, že v tejto oblasti sa rovnica adsorpčnej izotermy podľa Freundlicha [5] už neuplatňuje.

### Súhrn

Stanovili sa adsorpčné izotermy sírouhlika a benzénu na aktívnom uhlí Supersorbon podľa J. Langmuira a S. Brunauera, P. Emmetta, E. Tellera. Zo štúdia hraníc platnosti týchto rovníc sa dospelo k záveru, že špecifický povrch aktívneho uhlia vypočítaný podľa teórií J. Langmuira

a S. Brunauera, P. Emmetta, E. Tellera je len relatívnou hodnotou, ktorá umožňuje približne hodnotiť kvalitu výrobkov podobnej štruktúry. I keď je táto metóda v praxi veľmi zaužívaná, je potrebné nahradiť ju presnejšou, teoreticky zdôvodnenou štruktúrnou teóriou M. M. Dubinina.

АДСОРБИЦИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ СЕРОУГЛЕРОДА  
НА АКТИВНОМ УГЛЕ (III)  
ПРИМЕНЕНИЕ ТЕОРИЙ ЛЕНГМЮРА И БРУНАУЭРА, ЭММЕТТА,  
ТЕЛЛЕРА

ШТЕФАН КАХАНЯК

Кафедра неорганической технологии Словацкой высшей технической школы  
в Братиславе

Выводы

Определены изотермы адсорбции сероуглерода и бензола на активном угле Суперсорбон по методам Н. Ленгмюра и С. Брунауэра, П. Эмметта, Э. Теллера. Изучением пределов применимости соответствующих уравнений определено, что удельная поверхность активного угля, исчисленная по теориям Ленгмюра и Брунауэра, Эмметта, Теллера является только относительной величиной, позволяющей приблизительную оценку качества изделий обнаруживающих подобное строение. Поэтому необходимо этот, на практике часто применяемый метод, заменить более точной, теоретически обоснованной структурной теорией М. М. Дубинина.

Поступило в редакцию 3. 2. 1959 г.

ADSORPTIONSGLEICHGEWICHTE DES SCHWEFELKOHLENSTOFFS  
AUF AKTIVKOHLE (III)  
APPLIKATION AUF DIE THEORIEN VON LANGMUIR UND  
BRUNAUER, EMMETT, TELLER

ŠTEFAN KACHAŇÁK

Lehrstuhl für anorganische Technologie an der Slowakischen Technischen Hochschule  
in Bratislava

Zusammenfassung

Es wurden die Adsorptionsisothermen von Schwefelkohlenstoff und Benzol auf Aktivkohle Supersorbon nach J. Langmuir und S. Brunauer, P. Emmett, E. Teller bestimmt. Aus dem Studium der Gültigkeitsgrenzen dieser Gleichungen gelangte der Autor zur Schlussfolgerung, dass die spezifische Oberfläche von Aktivkohle, berechnet nach den Theorien von Langmuir und Brunauer, Emmett, Teller, nur ein relativer Wert ist, welcher eine annähernde Qualitätsbewertung von Erzeugnissen ähnlicher Struktur

ermöglicht. Auch wenn diese Methode in der Praxis sehr in Anwendung gekommen ist, wird es als notwendig bezeichnet, sie durch die genauere, theoretisch begründete Strukturtheorie von M. M. Dubinin zu ersetzen.

In die Redaktion eingelangt den 3. 2. 1959

#### LITERATÚRA

1. Langmuir J., J. Am. Chem. Soc. 40, 1369 (1918). — 2. Langmuir J., J. Am. Chem. Soc. 54, 2798 (1932). — 3. Brunauer S., Emmett P., Teller E., J. Am. Chem. Soc. 59, 1553, 2682 (1937). — 4. Kachaňák Š., Chem. zvesti 14, 8 (1960). — 5. Kachaňák Š., Chem. zvesti 13, 791 (1959). — 6. Kachaňák Š., Kandidátska dizertačná práca, Slovenská vysoká škola technická, Bratislava 1958. — 7. Kachaňák Š., *Sborník konferencie o aktívnom uhlí*, Praha 1959. — 8. Dubinin M. M., *Forschungen auf dem Gebiet der Adsorption von Gasen und Dämpfen durch Kohlenstoffadsorbenten*, Moskva 1956.

Do redakcie došlo 3. 2. 1959

*Adresa autora:*

*Inž. Štefan Kachaňák, Bratislava, Kollárovo nám. 2, Chemický pavilón SVŠT.*