

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. В. КИСЕЛЕВ и В. В. КУЛИЧЕНКО

**АДСОРБЦИЯ ИЗ РАСТВОРОВ ВБЛИЗИ НИЖНЕЙ
КРИТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ**

ТРИЭТИЛАМИН — ВОДА — АКТИВНЫЕ УГЛИ И САЖА

(Представлено академиком М. М. Дубининым 31 X 1951)

В работе ⁽¹⁾ были исследованы изотермы адсорбции на силикагеле для системы жидкостей с верхней критической температурой (уксусная кислота — гептан). При температурах, соответствующих неограниченной взаимной растворимости, изотермы адсорбции уксусной кислоты проходят через максимум, при температурах расслаивания они имеют S-образный вид. Было показано также ⁽²⁾, что такие S-образные изотермы соответствуют на непористом гидрофильном адсорбенте полимолекулярной адсорбции, а на крупнопористых силикагелях — полимолекулярной адсорбции и капиллярному расслаиванию в порах ⁽³⁾.

Представляло интерес исследовать и сопоставить эти явления на гидрофобных адсорбентах различных структурных типов ⁽⁴⁾. В этом случае легко применить систему жидкостей с нижней критической температурой. Для такой системы изотерма адсорбции при температуре ниже критической должна проходить через максимум (неограниченная растворимость компонентов раствора), а при температуре выше критической (ограниченная растворимость) быть S-образной. Таким образом, изотермы при этих температурах должны пересекаться ⁽⁴⁾, т. е. температурный коэффициент адсорбции должен изменять знак. Исследование этого явления весьма интересно с термодинамической стороны.

В настоящей работе применены три гидрофобных адсорбента: торфяной активный уголь, уголь из сахара хлорцинковой активации ⁽⁵⁾ и сажа со сферическими частицами. Торфяной уголь обладает относительно более мелкими адсорбирующими порами, хлорцинковый — более крупными, а сажа является непористым адсорбентом.

На рис. 1 сопоставлены изотермы адсорбции паров на этих трех адсорбентах, из которых видна принадлежность их к этим разным структурным типам. В случае первого образца преобладает плотное заполнение пор в первичном чисто адсорбционном процессе; во втором случае имеет место обширная область воспроизводимого гистерезиса — область капиллярной конденсации; в третьем случае происходит полимолекулярная адсорбция на внешней поверхности частиц сажи.

В соответствии с этим при адсорбции из расслаивающихся растворов в случае первого образца должно происходить плотное заполнение пор главным образом в первичном адсорбционном процессе, в случае второго образца должно быть особенно заметно капиллярное расслаивание, а в случае третьего — полимолекулярная адсорбция.

В качестве раствора была выбрана система триэтиламин — вода с нижней критической температурой около 18° . Запаянные ампулы с адсорбентом и жидкостью взбалтывались в водяном термостате до равновесия; равновесный раствор анализировался с помощью интерферометра.

На рис. 2 приведены полученные изотермы для всех трех адсорбентов. Из рисунка видно, что при 0° (т. е. при температуре ниже критической) изотерма адсорбции триэтиламина проходит через максимум,

что типично для адсорбции из неограниченно растворимых систем. При температурах же выше критической изотермы имеют резко выраженную S-образную форму. В этом случае происходит полимолекулярная адсорбция и капиллярное расслаивание в порах.

Из рис. 2 видно, что изотермы адсорбции триэтиламина при переходе от температуры ниже критической к температуре выше ее действительно пересекаются. В области малых концентраций (до пересечения изотерм) температурный коэффициент адсорбции при постоянной концентрации, как обычно, отрицателен; в области же больших концентраций (после пересечения изотерм) температурный коэффициент адсорбции становится положительным, адсорбция растет с ростом температуры. Это явление было обнаружено впервые (4).

Такое обращение знака температурного коэффициента вызывается тем, что в системах с нижней критической температурой растворимость по левой ветви диаграммы состояний (рис. 2, г) с ростом температуры падает, вследствие чего начало вторичных процессов — капиллярного расслаивания и полимолекулярной адсорбции, связанных с быстрым ростом адсорбции, смещается в область меньших концентраций. Представляет большой интерес изучение в таких системах дифференциальных теплот адсорбции, что мы надеемся осуществить в дальнейшем.

Подъем изотермы после точки перегиба в особенности велик для крупнопористого угля, где капиллярное расслаивание играет существенную роль при заполнении пор. Это становится вполне очевидным при сопоставлении изотерм адсорбции триэтиламина из водных растворов при $32,7^\circ$ на

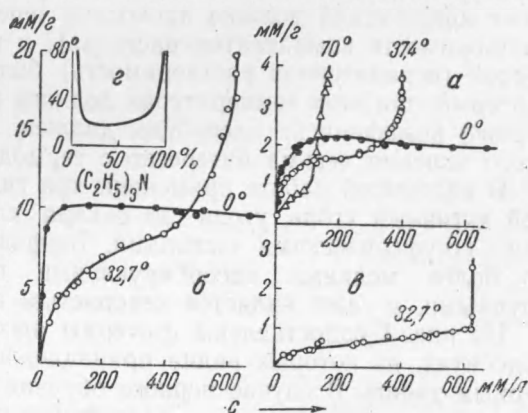
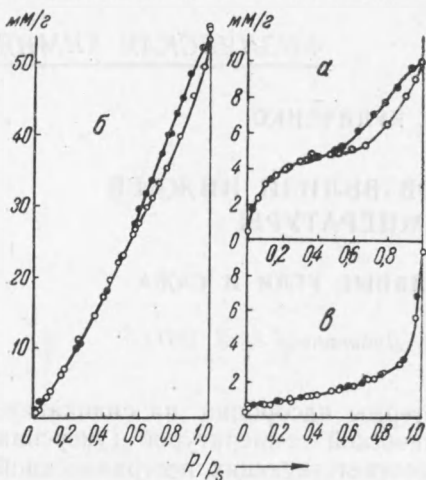


Рис. 2. Изотермы адсорбции при разных температурах триэтиламина из водных растворов: а — на торфяном угле; б — на хлорцинковом угле; в — на саже; г — диаграмма растворимости в системе триэтиламин — вода

Рис. 1. Изотермы адсорбции паров метилового спирта: а — на торфяном угле; б — на хлорцинковом угле; в — на саже. Черные точки — десорбция



этом угле и на непористой саже, так же как и для адсорбции фенола из растворов в гептане на гидрофильных адсорбентах (2).

Для облегчения сопоставления мы воспользовались методом «приведения» изотерм (6). На рис. 3 с этой целью взята за основу изотерма адсорбции для сажи и соответствующим изменением масштаба по оси ординат (уменьшением в 11 раз) совмещена с ней при концентрации $c/c_s = 0,50$ точка изотермы для угля. При этом в адсорбционной области остальные точки изотермы для этого крупнопористого угля легли поблизости от изотермы для сажи, а правее точки перегиба точки для угля легли заметно выше точек для сажи. Это указывает на близость характера первичного адсорбционного процесса на этом угле и на саже в первичной адсорбционной области и на различие их

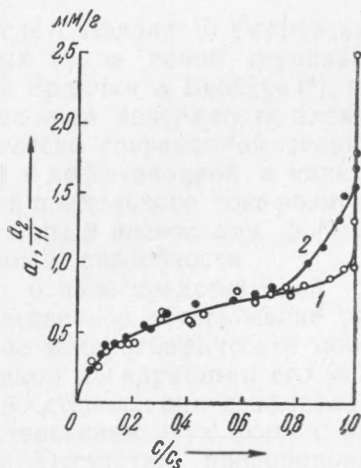


Рис. 3. Изотерма адсорбции триэтиламина из водных растворов при 32,7° на саже (1) и „приведенная“ к ней соответствующая изотерма адсорбции на крупнопористом угле (2)

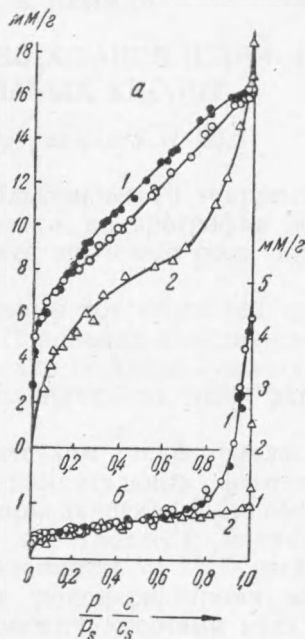


Рис. 4. Изотермы адсорбции триэтиламина: а — на крупнопористом угле из паров (1) и из растворов (2); б — на саже из паров (1) и из водных растворов (2)

за счет капиллярного расслаивания на угле в области высоких концентраций.

Сопоставление S-образной изотермы адсорбции триэтиламина из растворов и из паров на этом угле (рис. 4, а) показывает, что при переходе к объемному расслаиванию ($p/p_s = c/c_s = 1$) триэтиламином заполняется один и тот же объем — полный объем всех адсорбирующих пор этого образца угля. Влияние растворителя и близость нижней критической температуры сказывается в том, что точка перегиба изотермы адсорбции из растворов смещена в область более высоких относительных концентраций. По этой же причине изотерма адсорбции триэтиламина из растворов на саже вблизи насыщения (в области полимолекулярной адсорбции) отстает от изотермы адсорбции паров триэтиламина на этой же саже (рис. 4, б). Совмещение изотерм до точки перегиба объясняется одинаково образованием мономолекулярного слоя на поверхности частиц сажи как в случае адсорбции паров, так и в случае адсорбции из растворов.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. В. Киселев и К. Г. Красильников, ДАН, 69, 817 (1949). ² А. В. Киселев и К. Г. Красильников, ДАН, 77, 1047 (1951). ³ О. М. Джигит, А. В. Киселев и К. Г. Красильников, ДАН, 58, 413 (1947). ⁴ А. В. Киселев, Вестн. Моск. ун-та, № 11, 111 (1949). ⁵ Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит, М. М. Дубинин и А. В. Киселев, ДАН, 79, 451 (1951). ⁶ Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит, В. П. Древинг, М. В. Гурьев, А. В. Киселев и О. А. Лихачева, ДАН., 77, 77 (1951).