

И. Е. НЕЙМАРК, Ф. И. ХАЦЕТ и Р. Ю. ШЕЙНФАЙН

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРА СИЛИКАГЕЛЕЙ

(Представлено академиком М. М. Дубининым 23 VI 1948)

Вследствие сильно развитой внутренней поверхности силикагель, наряду с активным углем, получил широкое применение в технике как адсорбент, носитель каталитических веществ и катализатор многих химических процессов.

Сорбционные и каталитические свойства силикагеля зависят от величины удельной поверхности, от размера пор, а также от распределения объемов этих пор по их эффективным радиусам.

Различие в структуре силикагелей может быть достигнуто изменением условий их получения. В ряде работ Института физической химии им. Л. В. Писаржевского АН УССР и других работах (1-4) было показано, что решающим фактором в формировании структуры гелей являются условия их обезвоживания. Было установлено, что сжатие силикагелей при их обезвоживании происходит главным образом под действием капиллярного давления, которое пропорционально поверхностному натяжению жидкости, находящейся в капилляре.

Задачей настоящей работы является исследование влияния характера пористости силикагелей на их адсорбционные свойства. Для этой цели мы получили серию образцов силикагелей различной внутренней структуры разработанным нами ранее методом (5), который основан на изменении поверхностного натяжения интермицеллярной жидкости геля в процессе его обезвоживания.

Характер пористости полученных силикагелей оценивался по определению суммарного объема пор, объема микропор, переходных пор и по кривым распределения объема пор по их эффективным радиусам. Объем микропор определялся методами, разработанными в лаборатории А. В. Киселева (6), а именно: по изотермам адсорбции и десорбции метилового спирта на эвакуированных образцах геля, а также по измерению предельно адсорбируемых объемов спиртов жирного ряда из четыреххлористого углерода. Для измерения сорбции и десорбции паров метилового спирта мы пользовались методом сорбционных весов Мак-Бэна, описанным в работе М. М. Дубинина и Е. Д. Завериной (7). Адсорбция спиртов из растворов в четыреххлористом углероде определялась при помощи интерферометра. Удельная поверхность рассчитывалась по методу Брунауэра, Эммета и Теллера, основанного на теории полимолекулярной адсорбции, а также термодинамическим методом по вычислению интегральной работы сорбции (8).

На основании изученной структуры легко было расположить полученные нами силикагели в ряд с возрастающим размером пор. В табл. 1 дана структурная характеристика одной серии образцов

силикагеля, полученных нами изменением поверхностного натяжения интермицеллярной жидкости.

Таблица 1

Структурная характеристика применяемых силикагелей

Образец	Общий объем пор в см ³ /г	Объем микропор			Объем поглощенного бензола в жидком состоянии при $p/p_s = 1$	Объем переходных пор в см ³ /г	$\epsilon_{\text{мг}}/p_s$	Удельная поверхность по БЭТ в м ² /г
		по адсорбции бутилового спирта из раствора	по адсорбции метилового спирта из раствора	по изотерме паров метилового спирта				
С-1м	0,34	0,27	0,32	0,32	0,32	—	0,95	(700)
С-2	0,27	0,20	0,25	0,25	0,25	—	0,92	(490)
С-3	0,46	0,26	0,25	0,25	0,45	0,19	0,57	455
С-4	0,60	0,23	0,23	0,22	0,60	0,37	0,38	394
С-5	0,73	0,15	—	0,15	0,70	0,55	0,20	315
С-6	1,09	0,13	—	0,12	1,07	0,94	0,12	283
С-7	1,23	0,25	—	0,25	1,19	0,94	0,20	494

Как видно из табл. 1, образцы С-1м и С-2 весьма мелкопористы, общий объем пор равен объему микропор. Переходные поры в этих гелях отсутствуют. Образцы геля С-3 и С-4 относятся к среднепористым, а С-5 и С-6 являются крупнопористыми, обладающими большим суммарным объемом пор. Силикагель С-7, наряду с большим суммарным объемом пор, имеет значительный объем микропор. Из данных табл. 1 также следует, что предельно адсорбируемые объемы бутилового и метилового спиртов из четыреххлористого углерода неодинаковы. Этот факт указывает на наличие эффекта ультрапористости, вызываемого тем, что часть мелких пор силикагеля оказывается недоступной для более крупных молекул метилового спирта. Для всех остальных образцов силикагеля объемы микропор, определенные тремя методами, удовлетворительно совпадают.

Из сопоставления полученных изотерм сорбции метилового спирта на силикагелях разной пористости (рис. 1) совершенно очевиден различный характер этих изотерм. Для тонкопористого силикагеля С-1м сорбционное равновесие обратимо, ветви сорбции и десорбции совпадают. Поры этих силикагелей, по видимому, столь малы, что понятие мениска жидкости теряет физический смысл и, следовательно, в этом случае капиллярная конденсация не имеет места. При сорбции на более крупнопористых образцах силикагеля (образцы С-4 и С-6) происходит капиллярная конденсация и наблюдается, по мере увеличения пор силикагелей, развитие гистерезиса (кривые 2, 3). Эти данные хорошо совпадают с результатами, полученными М. М. Дубининым, Е. Д. Завериной и Л. В. Радужкевичем⁽⁹⁾ на углях и Г. К. Боресковым, А. В. Киселевым и их сотрудниками⁽¹⁰⁾ на силикагелях, приготовление которых было основано на иных способах регулировки структуры.

Анализируя область изотерм при более низких относительных давлениях, где адсорбция сводится к уплотнению молекул пара на поверхности адсорбента, мы прежде всего проверили для исследованных образцов силикагеля различной структуры пригодность теории Брунауэра, Эммета и Теллера⁽¹¹⁾ (БЭТ), которые развили теорию Лэнгмюра для полимолекулярной адсорбции. Авторами было выведено уравнение изотермы, которое можно представить в линейной форме:

$$\frac{p/p_s}{x(1-p/p_s)} = \frac{1}{cx_m} + \frac{c-1}{cx_m p_s} p$$

где p/p_s — относительное давление пара, x — количество адсорбированного вещества в мм/г, c — постоянная величина, x_m — количество поглощенного вещества при заполнении поверхности мономолекулярным слоем.

Так как в мелкопористых силикагелях поверхность в энергетическом отношении неравноценна благодаря наложению адсорбционных потенциалов стенок пор молекулярных размеров, то это уравнение не должно быть справедливо для этих гелей. Действительно, экспериментальные точки по измерению изотерм сорбции паров метилового спирта на мелкопористых силикагелях С-1 м и С-5 не укладываются на прямой при изображении уравнения в линейной форме. Для более крупнопористых силикагелей уравнение БЭТ оказывается справедливым до относительных давлений 0,35—0,40, что позволило нам рассчитать поверхность этих силикагелей.

Так как поверхность тонкопористых адсорбентов в энергетическом отношении неоднородна, то вполне естественна зависимость их адсорбционного потенциала от структуры. На этом основании М. М. Дубинин и Л. В. Радушкевичем (12) была развита теория Поляни в сторону рассмотрения характеристического уравнения как статистического, выражающего распределение объемов адсорбционного пространства по адсорбционным потенциалам. Этими авторами было применено распределение гауссова типа

$$W = W_0 e^{-k\varepsilon^2},$$

где W — объем адсорбционного пространства, W_0 — объем адсорбционного пространства при $\varepsilon = 0$, ε — адсорбционный потенциал. Исходя из этого, они вывели уравнение изотермы, которое представляется в линейной форме в виде

$$\lg a = \lg \frac{W_0}{v} - 0,43B \left(\lg \frac{p_s}{p} \right)^2.$$

Из приведенных на рис. 2 данных следует, что уравнение М. М. Дубинина и Л. В. Радушкевича применено для исследованных нами

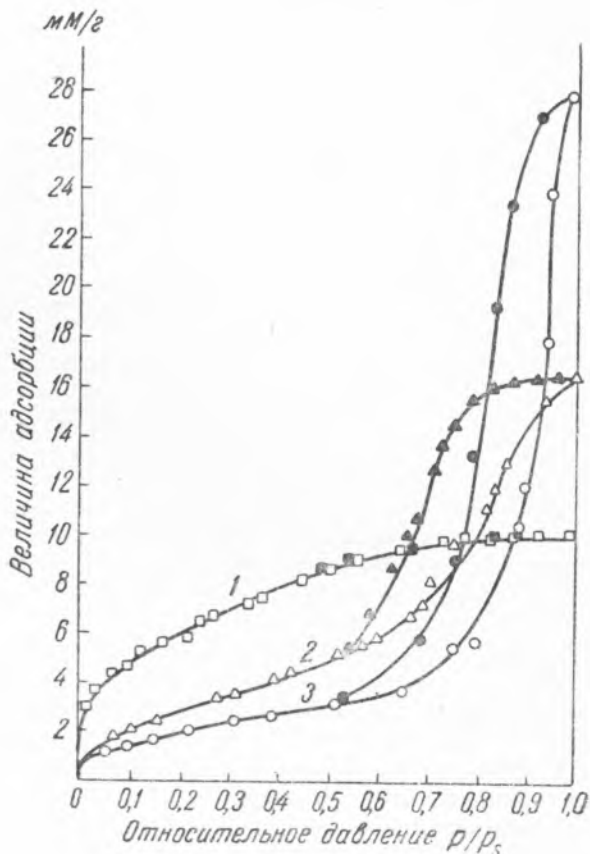


Рис. 1. Изотермы адсорбции паров метилового спирта силикагелями разного характера пористости. 1 — образец С-1м, 2 — С-4, 3 — С-6; черные точки — десорбция

изотерм сорбции на силикагелях разной пористости до равновесных относительных давлений 0,35—0,38. Следовательно, структурный фактор — гауссово распределение адсорбционного пространства по адсорбционным потенциалам — применим не только для углей, как это было показано М. М. Дубининым, Е. Д. Завериной и Л. В. Радушкевичем⁽⁹⁾, но и для гидрофильных тонкопористых адсорбентов. Исключением являются крупнопористые силикагели С-5, С-6, для которых гауссово распределение адсорбционного пространства по адсорбционному потенциалу неприменимо.

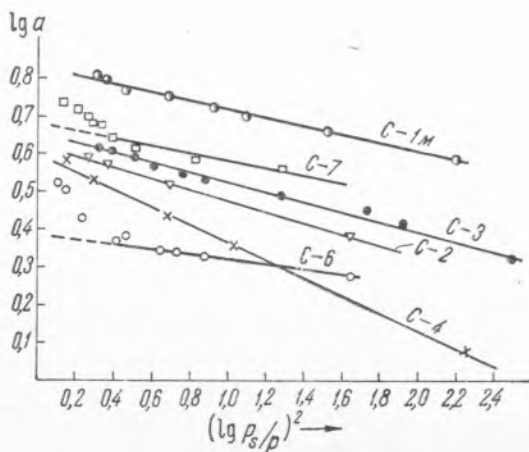


Рис. 2. Изотермы адсорбции паров метилового спирта силикагелями разной пористости в линейной форме по уравнению М. М. Дубинина и Л. В. Радушкевича

Таким образом, изучая влияние структуры силикагелей на их адсорбционную активность, мы обнаружили эффект ультрапористости и обратимость сорбционного равновесия для крупнопористых образцов, развитие гистерезиса по мере увеличения пористости гелей и показали применимость уравнения М. М. Дубинина и Л. В. Радушкевича для гидрофильных адсорбентов.

Авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность акад. М. М. Дубинину за проявленный интерес к работе и ценные указания.

Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского
Академии Наук УССР

Поступило
23 VI 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. В. Поляков, ЖФХ, 6, 799 (1931); М. В. Поляков, П. М. Стадник и П. М. Парицкий, ЖФХ, 4, 454 (1933). ² М. В. Поляков, Л. П. Кулешина и И. Е. Неймарк, ЖФХ, 10, 100 (1937). ³ И. Е. Неймарк, Сообщ. о научн. работах членов ВХО им. Д. И. Менделеева, 2, 41 (1947). ⁴ В. С. Веселовский и И. А. Селяев, ЖФХ, 6, 1171 (1935). ⁵ И. Е. Неймарк и Ф. И. Хацет, Коллоидн. журн., 9, 289 (1947). ⁶ А. В. Киселев, И. А. Вормси др., ЖФХ, 19, 81 (1945). ⁷ М. М. Dubinin and E. D. Zaverina, Acta Physicochim. URSS, 4, 467 (1936). ⁸ М. М. Дубинин, Проблемы кинетики и катализа, 5, 213 (1948). ⁹ М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина и Л. В. Радушкевич, ЖФХ, 21, 1351 (1947). ¹⁰ Г. К. Боресков, М. С. Борисова, О. Н. Джигит, В. А. Дзисько, В. П. Древинг, А. В. Киселев и О. А. Лихачева, ЖФХ, 22, 603 (1948). ¹¹ S. Vignauer, P. Emmet and E. Teller, J. Am. Chem. Soc., 60, 309 (1938); 62, 1723 (1940). ¹² М. М. Дубинин и Л. В. Радушкевич, ДАН, 55, 331 (1947).