

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Академик М. М. ДУБИНИН и А. Г. ЗУЕВ

**АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРА СИЛИКАГЕЛЕЙ
И АЛЮМОГЕЛЕЙ**

Изменение адсорбционных свойств в зависимости от структуры более полно изучено для активных углей⁽¹⁾. В этом случае, путем прогрессирующего активирования исходных карбонизованных органических веществ до различных обгаров легко получить образцы с закономерно изменяющейся пористостью. По Дубинину и Завериной, активные угли с мелкими микропорами, для которых достаточно резко выражен эффект повышения адсорбционных потенциалов для физической адсорбции, относятся к первому структурному типу и в широком интервале равновесных давлений удовлетворяют уравнению изотермы адсорбции⁽¹⁾:

$$a = \frac{W_0}{v} \exp \left[-B \frac{T^2}{\beta^2} \left(\lg \frac{p_s}{p} \right)^2 \right], \quad (A)$$

где a — величина адсорбции при относительном давлении p/p_s , W_0 — предельный объем адсорбционного пространства, β — коэффициент аффинности, v — молярный объем ожиженного пара и B — константа.

Крупнопористые активные угли, для которых эффект повышения адсорбционных потенциалов в микропорах становится практически незаметным, и непористые препараты углерода относятся ко второму структурному типу. Уравнение изотермы адсорбции для них, применимое также в широком интервале давлений, имеет вид:

$$a = \frac{W_0'}{v} \exp \left[-A \frac{T}{\beta} \lg \frac{p_s}{p} \right]. \quad (B)$$

Естественно предположить, что представление о предельных структурных типах применимо и к адсорбентам другой химической природы. В настоящей работе излагаются результаты систематических исследований для силикагелей и алюмогелей.

Для опытов были получены в лабораторных условиях различными методами 8 образцов силикагелей и 5 образцов алюмогелей с различной структурой. Из их числа два препарата были представлены для исследования Г. К. Боресковым. Экспериментально с возможной тщательностью измерялись изотермы сорбции и десорбции паров бензола при 20°C по вакуумному методу сорбционных весов⁽²⁾.

Сорбционный процесс для силикагелей и алюмогелей складывается из адсорбции и капиллярной конденсации. В результате адсорбции происходит заполнение ожиженным паром микропор гелей; капиллярная конденсация связана с заполнением переходных пор⁽³⁾. В отличие от активных углей гели обладают относительно небольшими объемами

микропор. Но объем переходных пор гелей обычно значительно больше, чем для активных углей. В результате для сравнительно крупнопористых гелей при достаточно высоких относительных давлениях величина капиллярной конденсации существенно превышает величину адсорбции. По этой причине общая характеристика структуры для гелей обычно дается на основании средних размеров именно переходных пор (4).

В области капиллярной конденсации сорбционное равновесие необратимо и изотермы сорбции и десорбции не совпадают, образуя гистерезисные петли. Начальные обратимые участки изотерм до точки начала гистерезиса отвечают адсорбционному процессу. Очевидно, что в необратимой области изотермы имеет место сосуществование процессов адсорбции и капиллярной конденсации.

Основная задача нашего исследования заключалась в анализе структуры переходных пор и микропор гелей. В качестве примера на рис. 1 приведены типичные изотермы сорбции паров бензола для силикагелей. Мелкопористый образец С 3 характеризуется практическим завершением сорбционного процесса в интервале относительных давлений до 0,4. Основное количество пара сорбируется обратимо в результате адсорбции; объем переходных пор невелик и их размеры заключаются в области относительно малых радиусов. Для крупнопористого образца геля С 6 основное сорбированное количество пара отвечает процессу капиллярной конденсации в более крупных порах, соответствующих относительно узкому интервалу величин. Образец С 7 имеет смешанную структуру и в нем представлены в сравнимых количествах переходные поры для широкой области размеров. Все другие исследованные образцы гелей по характеру изотерм

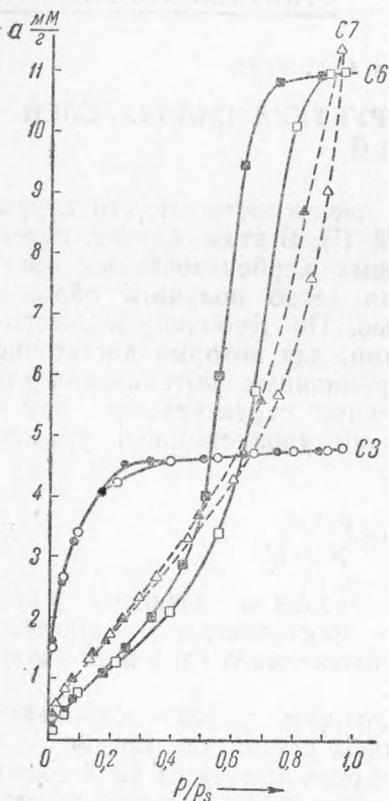


Рис. 1. Изотермы сорбции паров бензола при 20° для силикагелей различной структуры

были близки к типичным примерам, изображенным на рис. 1.

Для приближенной количественной оценки структуры переходных пор были вычислены по теории капиллярной конденсации по десорбционным ветвям изотерм для области гистерезиса с учетом адсорбированного количества паров кривые распределения объемов переходных пор по радиусам. В схеме расчет сводился к следующему. Для области капиллярной конденсации принималась постоянная величина адсорбции a_0 , соответствующая точке начала гистерезиса, и количество сконденсировавшегося пара в порах выражалось разностью экспериментальной величины сорбции и величины адсорбции a_0 . Далее по методу Брунауэра, Эмметта и Теллера (5) были определены удельные поверхности гелей для оценки средних толщин адсорбционных пленок. Для силикагелей удельные поверхности заключались в пределах от 265 до 670 м²/г и для алюмогелей от 105 до 200 м²/г. Частное от деления объемов оживленного пара, отвечающего величинам адсорбции a_0 , на удельные поверхности давало средние толщины адсорбцион-

ных пленок h , которые составляли в среднем для силикагелей $3,8 \text{ \AA}$ и для алюмогелей $5,9 \text{ \AA}$. Радиусы пор принимались равными сумме вычисленных по уравнению Томсона радиусов пространства между адсорбционными пленками и средних толщин адсорбционных пленок для каждого образца. На рис. 2 изображены типичные кривые распределения объемов пор по радиусам, отвечающие мелкопористому гелю С3, крупнопористому С6 и гелю С7 со смешанной пористостью. По признаку размеров переходных пор из числа исследованных гелей к мелкопористым образцам относятся силикагели С1, С2, С3 и алюмогель А4 и к крупнопористым силикагелям С5, С6 и С8. Остальные адсорбенты характеризовались смешанной структурой.

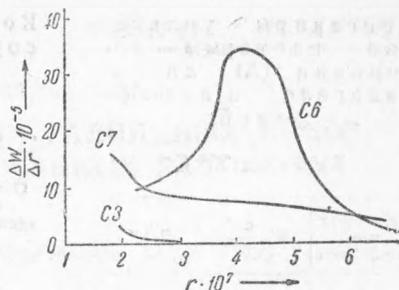


Рис. 2. Распределение объема переходных пор по радиусам для типичных образцов силикагелей

Для суждения о структуре микропор гелей к адсорбционным ветвям изотерм исследованных образцов были применены уравнения (А) и (В) для предельных структурных типов. Рис. 3 иллюстрирует применимость этих уравнений для типичных образцов силикагелей. В табл. 1 и 2 содержатся константы уравнений.

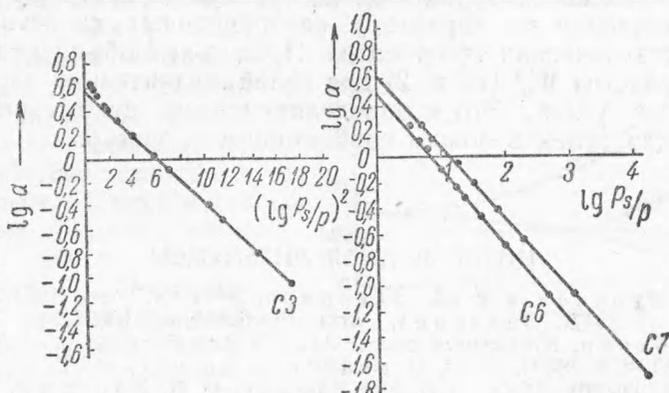


Рис. 3. Изотермы адсорбции в линейной форме по уравнению (А) для мелкопористого силикагеля С3 и по уравнению (В) для крупнопористого силикагеля С6 и силикагеля С7 со смешанной пористостью

В среднем уравнение изотермы (А) применимо в интервале относительных давлений $5 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-2}$ и уравнение изотермы (В) — в интервале $1 \cdot 10^{-4} - 0,1$. Таким образом для мелкопористых гелей (табл. 1) применимо уравнение изотермы адсорбции для адсорбентов первого структурного типа и для крупнопористых гелей и для гелей со смешанной пористостью (табл. 2) — уравнение изотермы для адсорбентов второго структурного типа. Следовательно, общее увеличение размеров пор при развитии переходной пористости приводит также к возрастанию размеров микропор. В результате гели приобретают структуру микропор, относящуюся ко второму предельному типу. Заметим, что еще раньше Неймарк показал применимость нашего уравнения изотермы адсорбции (А) для ряда полученных им образцов силикагелей (6).

По сравнению с более мелкопористыми адсорбентами — активными углями — изученные образцы силикагелей С1, С2, С3 и алюмогеля А4 характеризуются существенно повышенным значением констант В

уравнения изотермы (А). Это объяснено несколько большим средним размером микропор мелкопористых гелей, чем активных углей. В случае уравнения (В) значения констант А для гелей не отличаются

Таблица 1

Константы уравнения изотермы адсорбции (А) для силикагелей и алюмогелей

Бензол 20° С

Обозначение адсорбента	$W_0 \frac{\text{см}^3}{\text{г}}$	$B \cdot 10^6$
С 1	0,085	2,09
С 2	0,185	1,79
С 3	0,326	2,48
А 4	0,048	1,47

Таблица 2

Константы уравнения изотермы адсорбции (В) для силикагелей и алюмогелей

Бензол 20° С

Обозначение адсорбента	$W_0' \frac{\text{см}^3}{\text{г}}$	$A \cdot 10^3$	Обозначение адсорбента	$W_0' \frac{\text{см}^3}{\text{г}}$	$A \cdot 10^3$
С 4	0,201	3,30	А 1	0,203	3,98
С 5	0,206	3,38	А 2	0,183	4,66
С 6	0,270	4,62	А 3	0,350	3,70
С 7	0,383	4,44	А 5	0,165	2,83
С 8	0,165	3,35			

от величин для активных углей второго структурного типа. Это не является неожиданным, так как адсорбенты второго структурного типа не отличаются по характеру адсорбционных свойств от непористых кристаллических адсорбентов. Предельные объемы адсорбционного пространства W_0' (табл. 2) для гелей значительно меньше, чем для активных углей. Это и определяет менее существенную роль адсорбции для гелей в общем сорбционном процессе.

Поступило
13 IX 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. М. Дубинин и Е. Д. Заверина, ДАН, 65, 295 (1949). ² М. М. Дубинин и Е. Д. Заверина, Acta Physicochim. URSS, 4, 647 (1936).
³ М. М. Дубинин, Юбилейный сборн. АН СССР, 1, 562 (1947). ⁴ А. В. Киселев, ЖФХ, 23, 452 (1949). ⁵ S. Brunauer, P. Emmett and E. Teller, Journ. Am. Chem. Soc., 60, 309 (1938). ⁶ И. Е. Неймарк, Ф. И. Хацет и Р. Ю. Шейнфайн, ДАН, 61, 1057 (1948).