

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. Е. НЕЙМАРК и Ф. И. ХАЦЕТ

О ФАЗОВОМ СОСТОЯНИИ ВЕЩЕСТВА В АДСОРБЦИОННОМ СЛОЕ

(Представлено академиком М. М. Дубининым 27 VII 1950)

Для полного уяснения явлений адсорбции на твердых сорбентах очень важно знать фазовое состояние вещества в адсорбционном слое. Все существующие точки зрения на явления адсорбции допускают фазовые превращения адсорбированного вещества. Однако по поводу того, когда и при каких условиях происходят эти превращения, мнения исследователей сильно расходятся. Так например, в отношении роли капиллярной конденсации в явлениях адсорбции существуют две точки зрения. Одни из исследователей^(1, 2) считают, что вся физическая адсорбция вызывается капиллярной конденсацией. Другие исследователи^(3, 4) предполагают, что капиллярная конденсация играет значительную роль лишь при давлениях насыщения и при наличии в пористом теле капилляров, вмещающих, по крайней мере, несколько адсорбированных молекул.

Косвенным подтверждением фазовых превращений в адсорбционном слое являются результаты исследования физических свойств адсорбированных веществ, а также подбор подходящих уравнений состояния применительно к той или иной стадии адсорбционного процесса⁽⁵⁻⁸⁾.

Нам казалось возможным более прямыми экспериментальными методами установить, в каком фазовом состоянии находится адсорбированное вещество при тех или иных условиях поглощения. Для этого мы использовали известный факт различия в составе жидкой двухкомпонентной смеси и пара над ней, проводя адсорбцию этих паров на силикагелях различной структуры и при различных заполнениях поверхности адсорбента.

Адсорбция бинарных жидкых смесей из паровой фазы проводилась нами в статических условиях. Навески силикагеля разной структуры, предварительно прогретые при 400°, помещались в термостатированную замкнутую систему, в которой находилась бинарная жидккая смесь и ее пары. После насыщения силикагеляарами этой смеси последняя десорбировалась при 400° до постоянного веса адсорбента и рефрактометрически определялся ее состав. В качестве поглощающих смесей нами применялись следующие системы: бензол — четыреххлористый углерод; гептан — бензол.

Первая смесь избрана такая, у которой размеры молекул компонентов, величина диэлектрических постоянных, дипольных моментов, поляризуемости и др. приблизительно одинаковы, что исключало селективность адсорбции того или иного компонента смеси. Вторая смесь составлена из компонентов, имеющих разные молярные объемы, но с близкими значениями дипольных моментов и диэлектрических

постоянных. В качестве адсорбентов нами применялись силикагели с различным характером пористости. На рис. 1 даны изотермы сорбции метилового спирта на этих образцах. Как видно из рисунка, нами применялись силикагели однородно-тонкопористые (200, 204), среднепористые (75) и однородно-крупнопористые (Е).

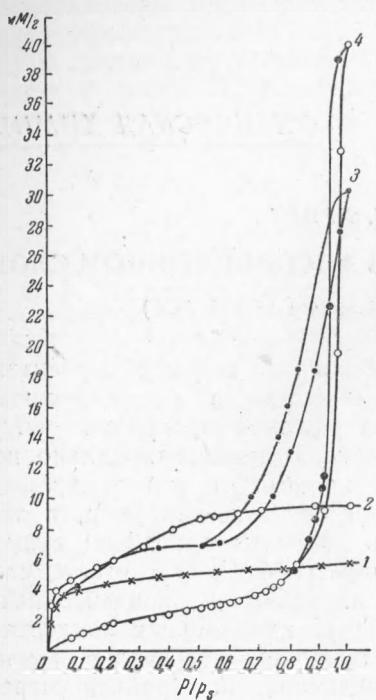


Рис. 1. Изотермы сорбции метилового спирта на примененных силикагелях. 1 — на однородно-мелкопористом образце 204, 2 — на мелкопористом образце 200, 3 — на среднепористом образце 75, 4 — на однородно-крупнопористом Е

находится в парообразной фазе, на крупнопористом — в основном в жидкой фазе. Адсорбционный слой среднепористого силикагеля состоит из двух фаз — жидкой и парообразной.

Можно было предположить, что различие в составе адсорбционного слоя на силикагелях разной структуры может быть вызвано тем, что на мелкопористом силикагеле адсорбированное вещество будет испытывать очень сильное сжатие благодаря усилиению адсорбционного потенциала в порах. Однако, как нам кажется, такое сжатие не могло дать наблюдаемого состава адсорбционного слоя.

С целью выяснения, в каком фазовом состоянии находится адсорбированная смесь при различных заполнениях поверхности, мы проводили опыты по определению состава адсорбционного слоя при различных заполнениях для крупнопористого и среднепористого силикагеля. На рис. 2 представлены результаты этих исследований.

Результаты, приведенные на рисунке, дают нам право предположить, что при сравнительно небольших заполнениях поверхности адсорбента адсорбированный слой состоит только из парообразной фазы, при увеличении заполнения поверхности появляется жидкая фаза, которая увеличивается по мере увеличения количества адсорбируемого вещества. Чем больше диаметр пор адсорбента, тем при

Наши опыты показывают, что состав адсорбированной смеси на мелкопористых силикагелях соответствует составу парообразной фазы, на крупнопористых силикагелях приближается к составу жидкой фазы, а состав вещества, поглощенного среднепористым силикагелем, лежит в промежутке между составом слоя на мелкопористом и крупнопористом силикагелях. Повидимому, эти результаты дают возможность судить о фазовом состоянии вещества в адсорбционном слое.

Если состав адсорбционного слоя соответствует составу пара над двухкомпонентной жидкой смесью, то можно предположить, что адсорбируемое вещество находится в парообразной фазе. Если же состав адсорбционного слоя соответствует составу жидкой фазы, то, повидимому, и адсорбционный слой находится в виде жидкости и, наконец, если состав адсорбционной жидкости отклоняется от вышеуказанных составов и лежит в промежутке между ними, то можно, повидимому, говорить о том, что адсорбированное вещество находится в двух фазовых состояниях: жидком и парообразном.

Таким образом, на мелкопористом силикагеле адсорбированное вещество

больших заполнениях происходит появление жидкой фазы. Так например, при адсорбции силикагелями смеси бензола и четыреххлористого углерода жидкая фаза в адсорбционном слое крупнопористого образца появляется при адсорбции $0,347 \text{ см}^3/\text{г}$, а на среднепористом силикагеле — уже при адсорбции $0,15 \text{ см}^3/\text{г}$. Для доказательства того, что в данном случае не имеет места селективная адсорбция бензола на мелкопористом силикагеле, мы поставили опыты по адсорбции ацеотропной бинарной жидкой смеси бензол — четыреххлористый углерод из паровой фазы силикагелями различной структуры. Результаты этих исследований представлены в табл. 1.

Как видно из этой таблицы, состав десорбированной жидкости, независимо от структуры силикагеля, одинаков и соответствует составу ацеотропной смеси. Таким образом, избирательной адсорбции бензола из смеси бензол — четыреххлористый углерод не происходит.

Эта же смесь не разделяется при прохождении жидкой смеси через колонку с силикагелем.

Совершенно иная картина наблюдается при адсорбции мелкопористым силикагелем бинарной смеси, компоненты которой имеют разные размеры молекул, как, например, смесь гептана и бензола. Благодаря тому, что молекулы бензола меньше, они движутся всегда быстрее и диффундируют в поры с большей скоростью, чем более крупные молекулы гептана, поэтому на тонкопористых образцах наблюдается селективная адсорбция бензола из смеси бензол — гептан.

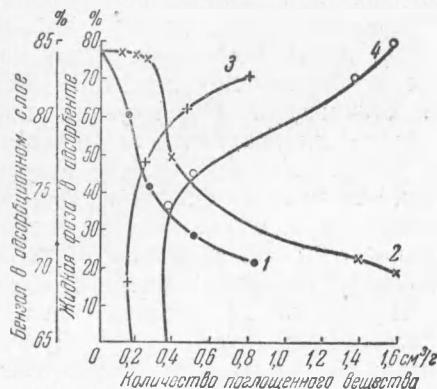


Рис. 2. Состав адсорбционного слоя при различных степенях заполнения поверхности силикагеля. 1, 2 — содержание бензола в адсорбционном слое на среднепористом силикагеле 75 (1) и однородно-крупнопористом Е (2); 3, 4 — соответственно рассчитанное содержание жидкой фазы в % в адсорбционном слое на образцах силикагелей 75 (3) и Е (4)

размеры молекул, как, например, тому, что молекулы бензола меньше, они движутся всегда быстрее и диффундируют в поры с большей скоростью, чем более крупные молекулы гептана, поэтому на тонкопористых образцах наблюдается селективная адсорбция бензола из смеси бензол — гептан.

Таблица 1

Адсорбирован. смесь	Состав исходн. смеси в % C_6H_6			Структурн. тип	Состав адсорбционного слоя	
	в жидко- й фазе	в паро- образн. фазе	Образец силика- геля		Поглощени е вещества в %	πD^{20}
$C_6H_6 + CCl_4$	94	94	200	Мелкопорист.	34,0	1,4990
	94	94	75	Среднепорист.	70,0	1,4990
	94	94	E	Крупнопорист.	106,0	1,4990
	94	94	E	"	80	1,4990

Приведенные данные, на наш взгляд, могут внести некоторую ясность в вопрос о роли капиллярной конденсации в явлениях адсорбции на пористых телах. Как уже указывалось, этот вопрос до сих пор оставался дискуссионным. Установленный нами факт отсутствия жидкой фазы в адсорбционном слое на мелкопористом силикагеле при любом заполнении поверхности, а также на среднепористом силикагеле при неполном заполнении их поверхности указывает на то, что существующая точка зрения о том, что вся физическая адсорбция вызвана капиллярной конденсацией, ошибочна. Поры

тонкопористого силикагеля столь малы, что понятие мениска теряет физический смысл, а следовательно, в этом случае капиллярная конденсация не имеет места при любых заполнениях поверхности. На средне- и крупнопористых силикагелях при более высоких давлениях за мономолекулярной адсорбцией следует полимолекулярная, которая при дальнейшем заполнении поверхности переходит в капиллярную конденсацию. В тех порах, где капиллярная конденсация может иметь место, она будет наступать в более узких порах раньше, чем в более широких, так как адсорбционные слои, образующиеся на стенках, в более узких порах могут сомкнуться раньше, чем в более широких, что в действительности и наблюдается на опыте.

Таким образом, наши результаты позволяют до некоторой степени судить о фазовом состоянии адсорбированного вещества на адсорбентах различной структуры и при разной степени заполнения их поверхности, а также дают возможность ближе подойти к анализу адсорбционных явлений.

В заключение авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность акад. М. М. Дубинину и чл.-корр. АН СССР Б. В. Дерягину за обсуждение результатов и ценные советы.

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

Поступило
25 VII 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. McGavack, Jr., and W. A. Patrick, Journ. Am. Chem. Soc., **42**, 964 (1920).
² P. Kubelka и M. Müller, Koll. Z., **58**, 189 (1932). ³ М. М. Дубинин, Физико-химические основы сорбционной техники, 1935. ⁴ А. А. Жуховицкий, ЖФХ, **4**, 584 (1933). ⁵ T. de Vries, Journ. Am. Chem. Soc., **57**, 1771 (1935).
⁶ H. H. Lowry and P. S. Olmstead, Journ. Phys. Chem., **31**, 1601 (1927).
⁷ W. D. Harkins and G. Jura, Journ. Chem. Phys., **11**, 430 (1943); **12**, 112 (1944); **13**, 535 (1945); **14**, 344 (1946). ⁸ G. Jura and W. D. Harkins, Journ. Am. Chem. Soc., **68**, 194 (1946).