

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Академик М. М. ДУБИНИН

**О ВЛИЯНИИ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ АДСОРБЕНТОВ НА ФОРМУ
ИЗОТЕРМЫ АДСОРБЦИИ ПАРООБРАЗНЫХ ВЕЩЕСТВ**

Для пористых адсорбентов физическая адсорбция парообразных веществ зависит от природы поверхности адсорбента и адсорбируемых молекул, величины удельной поверхности и структуры адсорбента. Для адсорбентов, состоящих из одного и того же вещества и полученных в одинаковых условиях, например для активных углей в смысле термической обработки и газовой среды, возможно считать химическую природу их поверхности практически идентичной.

Если определяющей составляющей взаимодействия адсорбируемых молекул с поверхностью являются дисперсионные силы, то в тонких порах адсорбента наблюдается эффект повышения адсорбционных потенциалов по причине наложения полей противоположных стенок пор. Этот эффект в наибольшей степени проявляется в случае активных углей, состоящих из аплярного вещества — углерода. Даже значительный постоянный дипольный момент адсорбируемых молекул может играть относительно малую роль в энергии взаимодействия молекул с поверхностью угля, практически целиком обязанного дисперсионным силам.

Для гетерополярного адсорбента, кристаллическая решетка которого состоит из ионов и адсорбируемых молекул с постоянными дипольными моментами, адсорбция в основном происходит в результате проявления электростатических составляющих молекулярных сил, т. е. ориентационной и индукционной составляющих. Индукционный эффект хотя и меньше, но соизмерим с ориентационным. Есть основание предполагать, что в случае адсорбции малых по размерам неполярных молекул, например молекул азота, индукционная составляющая может превышать дисперсионную. Такое допущение может являться следствием очень сильных электростатических полей, создаваемых ионами, хотя и характеризующихся резким спаданием напряжения поля с увеличением расстояния от иона. Так например, при адсорбции азота на сернокислом барии и на кварце (силикагеле) в молекулах азота индуцируются дипольные моменты, соответственно равные 0,8 и 0,9 дебая.

Поэтому можно заранее предполагать, что для ряда парообразных веществ адсорбция на гетерополярных адсорбентах и, в частности, на силикагеле будет мало отличаться от чисто электростатической адсорбции, для которой является характерным отсутствие эффекта повышения адсорбционных потенциалов в тонких порах адсорбента. Другими словами, в таких случаях пористая структура адсорбента будет мало сказываться на адсорбции.

С точки зрения выявления роли структуры важное значение имеет непосредственная экспериментальная оценка размеров пор адсорбентов, для которых уже становятся заметными отклонения формы изотермы

адсорбции и, соответственно, кривой дифференциальной теплоты адсорбции от свойственных непористому веществу адсорбента. Основная идея этих исследований, развиваемых в нашей лаборатории Киселевым, состояла в переходе от относительных величин адсорбции и теплот адсорбции, отнесенных к единице массы адсорбента, к величинам абсолютным, отвечающим единице поверхности адсорбента (1).

Были весьма детально изучены абсолютные изотермы адсорбции и теплоты адсорбции паров метилового спирта и изотермы адсорбции паров азота и гептана на адсорбентах состава $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, т. е. кварце, крупно- и мелко-однороднопористых силикагелях (1-3). Предварительно различными методами были надежно определены величины удельных поверхностей адсорбентов. По опытным данным, абсолютные изотермы адсорбции паров метилового спирта и азота, выражающие зависимость величины адсорбции для единицы поверхности адсорбента от равновесного относительного давления, для кварца, силикагелей и алюмосиликагелей различной пористой структуры совпадали в областях моно- и полимолекулярной адсорбции до начала капиллярной конденсации. Для исследованных однороднопористых силикагелей Е, К и А эффективные радиусы для максимумов дифференциальных кривых распределения объемов пор по размерам заключались в пределах от $9 \cdot 10^{-7}$ до $1,5 \cdot 10^{-7}$ см. Непосредственные калориметрические измерения дифференциальных теплот адсорбции паров метилового спирта на кварце и силикагелях К и А установили в пределах ошибок опытов совпадение абсолютных кривых дифференциальных теплот адсорбции в той области заполнений, в которой наблюдалось совпадение абсолютных изотерм адсорбции (2).

Совпадение абсолютных изотерм адсорбции $a = f(p/p_s)$ для исследованных адсорбентов, где a — величина адсорбции, отнесенная к единице поверхности адсорбента, по существу является доказательством аффинности изотерм адсорбции для единицы массы адсорбента:

$$a = sf(p/p_s), \quad (1)$$

где коэффициентом аффинности s является удельная поверхность кварца и, соответственно, силикагелей различной структуры, так как $a = as$. Вероятным объяснением совпадения абсолютных изотерм для исследованных паров является определяющая роль электростатических составляющих во взаимодействии адсорбируемых молекул и поверхности силикагеля, для которых эффект повышения адсорбционных потенциалов в тонких порах не имеет места. Можно предполагать, что проявление водородной связи во взаимодействии метилового спирта с поверхностью силикагелей и кварца не приведет к сколь либо отличающимся результатам от рассмотренного случая электростатического взаимодействия дипольных молекул с поверхностью.

Для более крупных аполярных молекул *n*-гептана дисперсионная составляющая адсорбционного взаимодействия уже играет определяющую роль. Эффект повышения адсорбционных потенциалов в тонких порах приводит к резкому повышению адсорбции для мелкопористого силикагеля А по сравнению с более крупнопористым К. Абсолютная изотерма адсорбции *n*-гептана для силикагеля А не только расположена выше изотермы для силикагеля К, но и более круто поднимается (1). Таким образом, для гептана в интервале эффективных радиусов пор силикагелей от $4 \cdot 10^{-7}$ до $1,5 \cdot 10^{-7}$ см уже сказывается эффект повышения адсорбционных потенциалов, т. е. влияние структуры адсорбента на адсорбцию.

В отличие от силикагелей, активные угли состоят из аполярного вещества — углерода. Поэтому физическая адсорбция даже дипольных молекул органических веществ в основном обязана дисперсионному

взаимодействию. Малые размеры микропор активных углей приводят, с одной стороны, к весьма резко выраженному эффекту повышения адсорбционных потенциалов. С другой стороны, в случае крупнопористых активных углей, когда размеры микропор приближаются к величинам, характерным для разновидности переходных пор, или когда микропоры в угле вообще отсутствуют, заметного эффекта повышения адсорбционных потенциалов не наблюдается. Поэтому для активных углей влияние структуры на адсорбцию более резко выражено.

Представление о предельных структурных типах активных углей как раз и связано с учетом влияния структуры микропор угля на адсорбцию парообразных веществ (4). К первому структурному типу мы отнесли активные угли с относительно мелкими микропорами, в которых существенно выражен эффект повышения адсорбционных потенциалов. Для таких углей уравнение изотермы адсорбции любого парообразного вещества имеет вид:

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

где a — величина адсорбции при равновесном давлении p/p_s и абсолютной температуре T , v — молярный объем ожиженного пара и β — коэффициент аффинности (4). Константы уравнения W_0 и B зависят от структуры угля. Предельный объем адсорбционного пространства W_0 практически совпадает с объемом микропор угля, целиком заполняющихся в результате чисто адсорбционного процесса. Константа B зависит от размеров микропор. Чем мельче микропоры, тем меньше константа B и тем круче поднимается кривая изотермы в области малых относительных давлений.

В табл. 1 сравниваются величины констант B и эффективные радиусы микропор r , соответствующие максимумам дифференциальных кривых распределения объема микропор по размерам, для примера трех характерных образцов углей из сахара прогрессирующего активирования с обгарамми в пределах от 23 до 48% (5).

Таким образом, величина константы B , определяющая форму изотермы адсорбции, связана с размерами микропор активного угля. Естественно, что абсолютные изотермы адсорбции паров для активных углей первого структурного типа с различными размерами микропор не могут совпадать, так как влияние структуры угля сказывается на кривизне изотермы, в особенности в начальной ее области.

Активные угли, проактивированные до обгаров, обычно превышающих 75%, относятся ко второму структурному типу. Микропоры таких углей крупнее и по размерам приближаются к переходным порам, а в ряде случаев в результате выгорания превратились в переходные поры. Эффект повышения адсорбционных потенциалов в таких порах становится практически незаметным. Поэтому второй структурный тип свойствен не только весьма крупнопористым активным углям, но и непористым высокодиспергированным препаратам углерода, например прокаленным в вакууме сажам со сферическими частицами. В обоих случаях кривизна поверхности уже не оказывает влияния на адсорбцию.

Уравнение изотермы адсорбции любого парообразного вещества для активных углей второго структурного типа имеет вид (4):

Таблица 1

Уголь	W_0 , см ³ /г	$B \cdot 10^6$	$r \cdot 10^8$ см*
B4	0,305	0,55	13
B5	0,530	0,89	15
B6	0,553	0,99	17

* С поправкой на толщину адсорбционного слоя.

$$a = \frac{W'_0}{\sigma} \exp \left[-A \frac{T}{\beta} \lg p_s/p \right], \quad (3)$$

где W'_0 — предельный объем адсорбционного пространства и A — константа, определяющая кривизну изотермы. Это уравнение применимо в широком интервале равновесных относительных давлений как для крупнопористых активных углей, так и для непористых препаратов углерода.

Форма изотермы адсорбции для адсорбентов второго структурного типа определяется константой A уравнения. Исследование изотерм адсорбции паров бензола на крупнопористых активных углях и образцах непористых прокаленных в вакууме саж привело к величинам A , близким к $4 \cdot 10^{-3}$. Это автоматически обуславливает хорошее совпадение абсолютных изотерм адсорбции, что и подтверждается на опыте. Такой вывод распространяется и на физическую адсорбцию растворенных веществ.

Изложенные представления о предельных структурных типах применимы также и к силикагелям в случае адсорбции паров органических веществ, для которых определяющую роль во взаимодействии с поверхностью адсорбента играют дисперсионные силы (⁶).

Таким образом, структура адсорбентов может оказывать весьма существенное влияние на процесс адсорбции. Однако ее роль практически проявляется только для относительно мелкопористых адсорбентов и в тех случаях, когда дисперсионные силы являются преобладающими в адсорбционном взаимодействии.

Поступило
17 III 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Н. Авгуль, О. М. Джигиг, В. П. Древинг, М. В. Гурьев, А. В. Киселев и О. А. Лихачева, ДАН, 77, 77 (1951). ² Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит, А. А. Исириян, А. В. Киселев и К. Д. Щербакова, ДАН, 77, 625 (1951). ³ А. В. Киселев и Н. М. Камакин, ДАН, 80, 393 (1951). ⁴ М. М. Дубинин и Е. Д. Заверина, ЖФХ, 23, 1129 (1949). ⁵ В. А. Александров, М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина, Т. Г. Плаченков и С. Г. Чепурной, ДАН, 84, № 2 (1952). ⁶ М. М. Дубинин и А. Г. Зуев, ДАН, 69, 209 (1949).