

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. П. ДРЕВИНГ, А. В. КИСЕЛЕВ и Ю. А. ЭЛЬТЕКОВ

**ЗАВИСИМОСТЬ АДСОРБЦИИ ПАРОВ ИЗОПЕНТАНА ОТ РАЗМЕРОВ
ПОР СИЛИКАГЕЛЕЙ**

(Представлено академиком М. М. Дубининым 27 VI 1952)

Получаемые на опыте величины адсорбции, отнесенные к единице массы или объема адсорбента, зависят не только от природы и состояния адсорбируемого вещества и адсорбента, но прежде всего от величины удельной поверхности адсорбента. Для перехода от опытных относительных величин адсорбции к абсолютным надо разделить опытные величины адсорбции на величину удельной поверхности, т. е. отнести их к единице поверхности. Полученные таким образом абсолютные величины могут зависеть еще и от структуры пор адсорбента. Поэтому, исследуя адсорбцию и теплоту адсорбции и желая получить возможность сопоставлять результаты для различных систем, а также сравнивать их с выводами теории адсорбционных сил и состояния адсорбционных слоев, необходимо определить удельную поверхность адсорбента и составить представление о распределении объема пор по их размерам. Нужные для этого сведения можно получить, применив адсорбционно-структурный метод исследования строения адсорбентов (1).

При исследовании абсолютных изотерм (2-4) и теплот (5) адсорбции паров азота и метилового спирта кварцем, силикагелями и некоторыми алюмосиликагелями разных структурных типов найдено, что все эти адсорбенты, вплоть до весьма тонкопористых, проявляют по отношению к азоту и метиловому спирту адсорбционные свойства, которые до начала капиллярной конденсации практически не зависят от размеров пор. В то же время для адсорбции паров бензола и гептана (2) было найдено значительное усиление адсорбции при переходе от силикагеля второго к силикагелю третьего структурного типа (6). Таким образом, сужение пор оказывало определенное влияние на адсорбцию этих паров в области малых относительных давлений (p/p_s), т. е. в чисто адсорбционной области.

Ввиду существенного интереса, которое имеет изучение этого вопроса для проблемы разделения смесей углеводородов и их каталитических превращений, в нашей лаборатории предпринята серия исследований абсолютных изотерм адсорбции углеводородов на адсорбентах различной природы и различных структурных типов. В настоящей работе, являющейся одним из звеньев этой серии, проведено исследование изотерм адсорбции паров изопентана (2-метилбутана) на образцах однороднопористых силикагелей второго и третьего структурного типов, наиболее вероятные диаметры пор которых изменяются от 24 до 200 Å. Так как адсорбция паров изопентана на силикагелях второго структурного типа (однороднокрупнопористых) увеличивается с ростом

p/p_s в адсорбционной области медленно, необходимо было применить более точный метод измерения адсорбции, чем метод весов Мак-Бэна. Для этой цели мы применили метод испарения жидкости из калиброванного капилляра (7), доведя его точность (при капилляре диаметром в 1 мм) до $0,5 \mu M$, что при навеске адсорбента в 1–10 г на 1–2

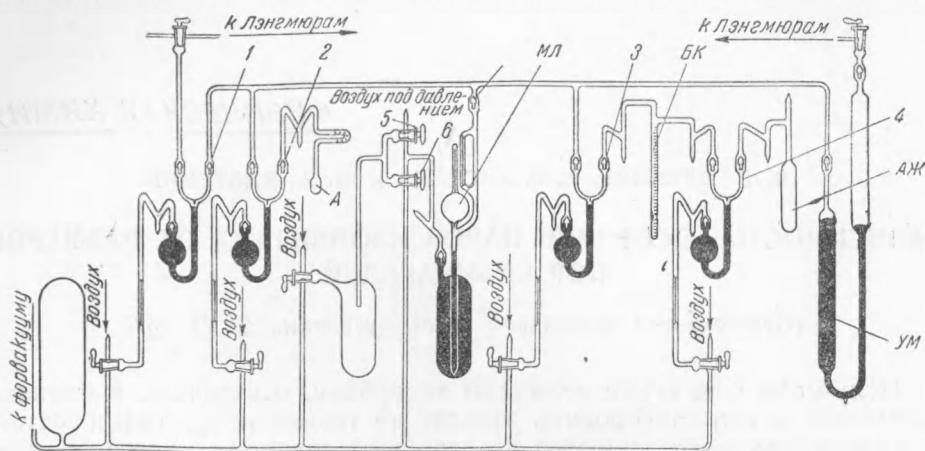


Рис. 1. Схема установки: А — ампула для адсорбентов; БК — калиброванный капилляр; АЖ — ампула для жидкости; МЛ — манометр Мак-Леода; УМ — U-манометр; 1, 2, 3, 4 — ртутные затворы; 5, 6 — поджимные краны

порядка превышает относительную точность метода весов Мак-Бэна (около $5 \mu M/g$) и близко к точности метода независимого взвешивания (8) при большем удобстве и простоте работы. Кроме этого, установка позволяет измерять адсорбцию паров и объемно-газовым методом. Применение ртутно-стеклянных клапанов позволило избежать кранов,

обычная смазка которых растворяет углеводороды. Схема установки изображена на рис. 1.

Структурные характеристики силикагелей приведены в табл. 1.

На рис. 2 приведены полученные изотермы адсорбции паров изопентана. По мере сужения пор область капиллярно-конденсационного гистерезиса уменьшается, а для наиболее тонкопористого образца С-200

Таблица 1
Структурные характеристики исследованных силикагелей

Силикагели	Эффективный диаметр пор D , Å	Объем пор v , см ³ /г	Удельная поверхность, м ² /г	
			скелета s	пленки s'
Е	200	1,72	325	320
ВХК	100	0,90	350	350
ТС-200 . . .	36	0,38	(600)	15
С-200	24	0,36	750	—

поры заполняются плотно уже в первичном адсорбционном процессе, и капиллярной конденсации вообще не происходит.

Влияние сужения пор на адсорбцию изопентана в адсорбционной области видно из рис. 3 а, на котором даны начальные участки изотерм для всех образцов, «приведенные» (4) при $p/p_s = 0,15$ к изотерме наиболее крупнопористого образца Е. Рисунок показывает, что приведенные точки для образца ВХК-2, $D = 100$ Å, ложатся практически на изотерму образца Е, $D = 200$ Å. Но приведенные точки для образцов ТС-200, $D = 36$ Å и С-200, $D = 24$ Å, лежат на более выпуклых кривых, что говорит об усилении адсорбции изопентана в более тонких порах

силикагелей. Все изотермы подчиняются уравнению полимолекулярной адсорбции Брунауера, Эмметта и Теллера, причем «энергетическая» константа C этого уравнения возрастает по мере сужения пор этих силикагелей, составляя 4,0; 4,5; 9,5; 22, соответственно.

Абсолютные изотермы адсорбции изопентана были вычислены для трех образцов, для которых были более точно определены величины удельной поверхности скелета s . На рис. 3 б приведены абсолютные изотермы для силикагелей второго структурного типа (Е и ВХК-2). Из этого рисунка видно, что для обоих крупнопористых силикагелей ($D = 200$ и 100 \AA) абсолютные изотермы практически совпадают вплоть до начала капиллярной конденсации; капиллярно-конденса-

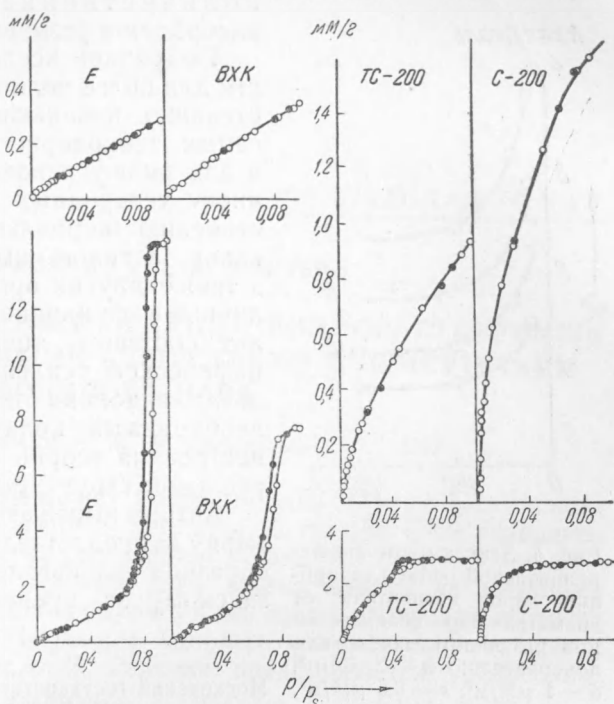


Рис. 2. Изотермы адсорбции паров изопентана на силикагелях Е, ВХК, ТС-200, С-200. Внизу — общий вид, сверху — начальный участок

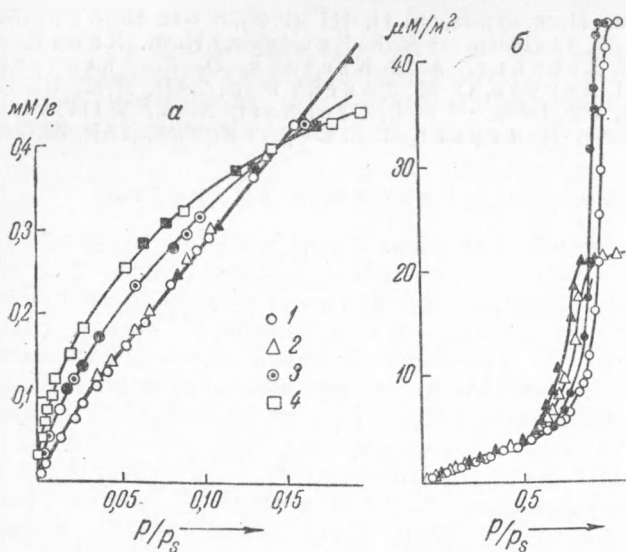


Рис. 3. Изотермы адсорбции паров изопентана на силикагелях Е, ВХК, ТС-200 и С-200: а — приведенные, б — абсолютные. 1 — силикагель Е, 2 — силикагель ВХК, 3 — силикагель ТС-200, 4 — силикагель С-200. Черные точки — десорбция

пентана $A_a = RT \ln(p_s/p)$ при разных абсолютных величинах заполнения поверхности от диаметра пор. Сужение пор до $D = 100 \text{ \AA}$ практически

ционный гистерезис на образцах ВХК-2 начинается непосредственно от абсолютной изотермы, которая для более крупнопористого образца Е продолжается в область более высоких p/p_s , также как и в случае адсорбции паров метилового спирта⁽²⁾.

Усиление адсорбционного потенциала в тонких порах по отношению к молекулам изопентана отчетливо видно из рис. 4, на котором изображена зависимость дифференциальной работы адсорбции паров изопентана

не изменяет работы адсорбции; но дальнейшее сужение пор приводит к резкому ее возрастанию. Таким образом впервые устанавливается количественная связь между работой адсорбции и размерами пор.

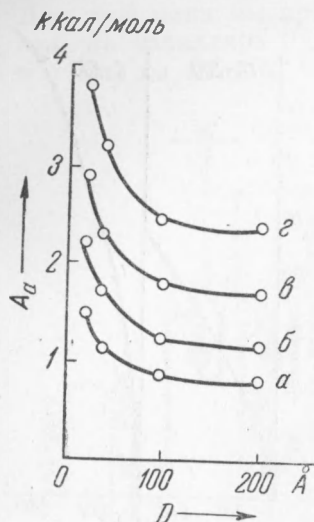


Рис. 4. Зависимость дифференциальной работы адсорбции паров изопентана от диаметра пор силикагелей при различном заполнении поверхности: α — $2 \mu\text{M}/\text{m}^2$, β — $1 \mu\text{M}/\text{m}^2$, γ — $0,5 \mu\text{M}/\text{m}^2$, δ — $0,2 \mu\text{M}/\text{m}^2$

Подробное исследование такой зависимости для более полного ряда силикагелей с постепенно изменяющимися размерами пор от самых тонкопористых до непористого кварца и для ряда углеводородов, различающихся по числу углеродных атомов в молекуле и по строению (нормальных и разветвленных алканов, алкенов, нафтенов и ароматических), а также других органических веществ с различными функциональными группами позволит составить точное представление о специфическом усилении адсорбционного потенциала в тонких порах адсорбентов и даст необходимый количественный материал для построения теории адсорбции на адсорбентах реальной структуры.

Авторы выражают благодарность И. Е. Неймарку за предоставление новых тонкопористых образцов силикагелей и академику Б. А. Казанскому за предоставление углеводорода.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
22 VI 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. В. Киселев, Вестн. Моск. ун-та, № 11, 111 (1949). ² Н. Н. Авгуль, М. В. Гурьев и др., ДАН, 77, 77 (1951). ³ А. В. Киселев, Н. М. Камакин, ДАН, 80, 393 (1951). ⁴ В. П. Древинг, А. В. Киселев, О. А. Лихачева, ДАН, 82, 277 (1952). ⁵ Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит и др., ДАН, 77, 625 (1951). ⁶ А. В. Киселев, ЖФХ, 23, 452 (1949). ⁷ A. R. Urquhart, A. M. Williams, J. Text. Inst., 15, 434 (1924). ⁸ Б. П. Беринг, В. В. Серпинский, ДАН, 55, 741 (1947).