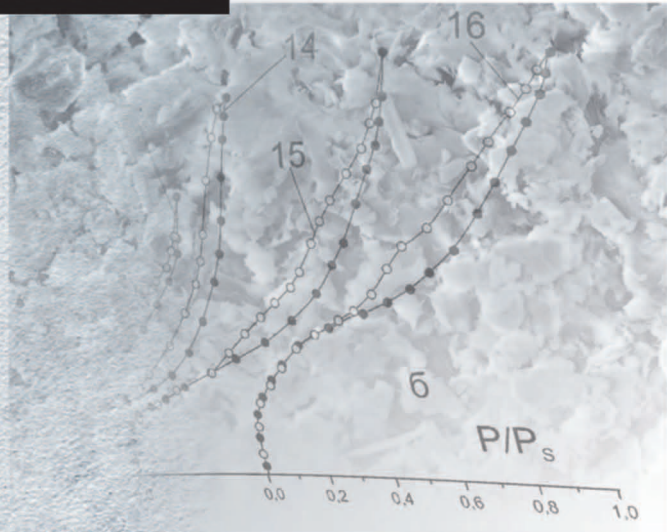
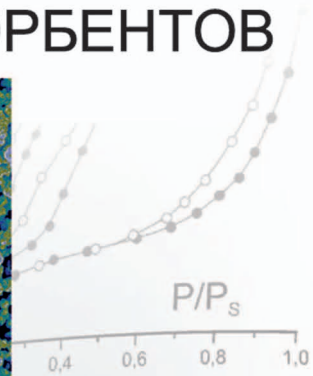
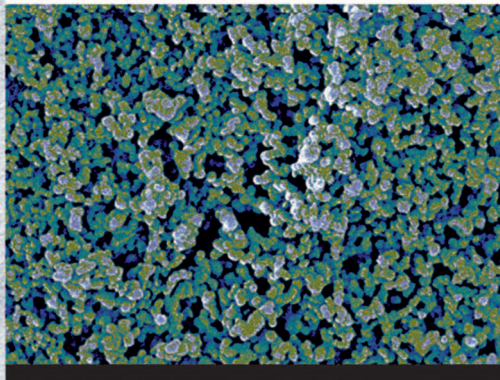




В. С. Комаров

НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ СИНТЕЗА АДСОРБЕНТОВ



УДК 544.723.21

Комаров, В. С. Научные основы синтеза адсорбентов / В. С. Комаров. – Минск : Беларус. навука, 2013. – 181 с. – ISBN 978-985-08-1635-1.

В монографии рассмотрены вопросы определения удельной поверхности материалов, размер пор которых сопоставим с размером молекул адсорбата. Предложена новая квалификация пористых тел по структурным типам. Разработан новый метод осаждения гидроксидов, позволивший получать однородно- и бипористые адсорбенты и катализаторы. Кроме того, разработаны весьма эффективные методы регулирования структуры пористых материалов в зависимости от напряженности магнитного поля, диэлектрической постоянной солевого раствора, от наличия в нем солей щелочных металлов как разрушающих, так и укрепляющих структуру растворителя (воды). Рассмотрен механизм структурообразования гидроксидов в процессе их сушки.

Книга представляет интерес для научных сотрудников, аспирантов, преподавателей ВУЗов химических и химико-технологических специальностей.

Табл. 20. Ил. 38. Библиогр.: 434 назв.

Рецензенты:

академик, доктор химических наук В. Е. Агабеков,
член-корреспондент, доктор химических наук Ф. Ф. Можейко

ISBN 978-985-08-1635-1

© Комаров, В. С., 2013
© Оформление. РУП «Издательский дом
«Беларуская навука», 2013

ПРЕДИСЛОВИЕ

Пористая структура адсорбентов и катализаторов, химическая природа и величина удельной поверхности несут основную ответственность за результативность адсорбционных и каталитических процессов. Данные характеристики твердых тел в равной степени, как и лекарства в медицине, предназначены и обеспечивают конкретное решение задач, связанных с очисткой веществ, рекуперации газовых смесей, очисткой газов, а также в катализе.

Из этого далеко неполного перечня использования адсорбентов следует, что для решения той или иной практической адсорбционной или каталитической задачи требуются пористые материалы с различной структурой и химической природой поверхности, так как указанные параметры лежат в основе реализуемых адсорбционных и каталитических процессов. Вот почему изучение поверхности и структуры твердых тел имеет большую научную и техническую значимость. Величина поверхности и ее качественные способности существенно важны для области катализа, хроматографии, коллоидной химии и многих других разделов физики, химии и биологии. Иначе говоря, пористость, природа и величина удельной поверхности твердых тел – основные факторы, определяющие их назначение и результативность практического использования.

Поэтому при синтезе адсорбентов и катализаторов главное внимание должно быть направлено на развитие указанных параметров получаемых образцов, а также на разработку методов регулирования их структуры в заданном направлении.

Данная область исследований, на наш взгляд, имеет приоритетное значение и представляет одно из главных звеньев, лежащих в основе синтеза, очистки и выделения синтетических углеводородов, получаемых путем сжижения углей и других органических материалов. Эта проблема при истощении природных углеводородов и увеличения их стоимости в скором будущем станет перед многими странами. В связи с этим указанные процессы займут одно из наиболее важных направлений в химической промышленности. Наряду с этим следует отметить, что в настоящее время нет надежных методов синтеза однородно-, мезо- и бипористых адсорбентов и катализаторов, практическое использование которых, как известно, во много раз предпочтительнее, чем пестропористых твердых тел, используемых в настоящее время. Так, например, однозначно установлено, что для медленных реакций наиболее выгодна

тонкопористая структура катализатора, для быстрых реакций – структура с порами, диаметр которых равен средней длине свободного пробега молекул. Для быстрых реакций, протекающих при атмосферном давлении, особенно эффективна бидисперсная структура с крупными порами диаметром $\sim 10^{-3}$, для процессов, протекающих в области внутренней диффузии, переход от монодисперсной структуры к бидисперсной дает увеличение активности катализатора в 3–7 раз.

Следует отметить, что адсорбция и катализ тесно переплетаются между собой. Так, действие твердых катализаторов неразрывно связано с их способностью адсорбировать реагирующие вещества. Требования, предъявляемые к адсорбентам и катализаторам, часто совпадают. Одни и те же вещества могут быть адсорбентами, катализаторами или носителями каталитически активных веществ. Поэтому эти два направления исследований обобщаются единой идеей, а соответственно и единой методикой их исследования. При этом особую актуальность, как мы уже отмечали, приобретает разработка эффективных, простых и надежных методов их синтеза и разработки закономерностей формирования их пористой структуры. Эти вопросы – основа использования пористых твердых тел в разнообразных сорбционных процессах, связанных с осушкой газов, требующей мелкопористых адсорбентов, очисткой масел, требующей крупнопористых поглотителей и т. д. Правильный подбор пористой структуры адсорбентов – залог успеха и эффективности очистки вещества. При этом существенно сокращаются потери целевого продукта с отработанным адсорбентом, так как сорбционная емкость хорошо подобранного пористого материала обеспечивает высокую эффективность очистки, сорбционная емкость которого заполнена удаляемым веществом, а не очищаемым продуктом.

Пористость адсорбента и распределение пор по размерам, наряду с химической природой его поверхности, один из главных структурных параметров для успешного решения любой адсорбционной задачи. Это основополагающие факторы, которые следует учитывать при подборе соответствующего метода и условий синтеза адсорбентов, обеспечивающих указанные требования.

Настоящая монография, как и предыдущие, посвящена решению данной проблемы, разработке научных основ формирования пористой структуры адсорбентов и катализаторов. В данном направлении в мировой практике проделана колоссальная работа и накоплен большой экспериментальный материал, который до настоящего времени не полностью систематизирован. К сожалению, и наше исследование не преследует эту задачу, а посвящено разработке новых методов регулирования структуры получаемых пористых тел с привлечением разнообразных формователей структуры, которые практически никогда не использовались для этих целей.

В первой главе данной монографии изложены методы расчета пористой структуры и удельной поверхности пористых материалов, представляемых частицами различной формы и их упаковки. Внесены изменения в структур-

ную классификацию пористых тел и в расчет их удельной поверхности по методу БЭТ, который при наличии в структуре пористого материала пор, соизмеримых с размером молекул адсорбата, дает заниженные величины удельной поверхности.

Вторая глава посвящена изучению влияния напряженности магнитного поля на формирование пористой структуры твердых тел из солевых растворов, содержащих пара- и диамагнитные ионы. Определены причины влияния этих ионов на формирование пористости образцов.

В третьей главе впервые рассмотрены новые методы синтеза адсорбентов и катализаторов моно-, двух- и трехпористой структуры, установлена зависимость структуры пористого тела от исходной концентрации солевого раствора, концентрации осадителя и условий осаждения гидроксидов. Рассмотрен механизм структурообразования и характер распределения объема пор по эффективным радиусам.

Содержание четвертой главы посвящено вопросам регулирования пористой структуры твердых тел в присутствии солей одновалентных щелочных металлов, обладающих как укрепляющим, так и разрушающим действием на структуру растворов (вода). Помимо этого, читатель познакомится с методом формирования пористой структуры гидроксидов металлов в зависимости от диэлектрической постоянной солевого раствора.

В пятой главе показано формирование структуры гидроксидов в зависимости от температуры сушки и рассмотрен механизм их структурообразования на различных этапах удаления влаги. И, наконец, шестая глава содержит результаты темплатного и других методов регулирования структуры синтезируемых пористых тел.

Настоящая книга посвящена работам, где наряду с совершенствованием свойств известных адсорбентов создаются новые пористые тела, разрабатываются новые методы их синтеза. Значительное применение получили бипористые катализаторы, а соответственно и методы их получения. Помимо этого, данная работа содержит новый материал, который позволит существенно расширить возможности синтеза адсорбентов и катализаторов с заранее заданной структурой и, главное, указывает новые пути их дальнейшего развития.

Автор выражает огромную благодарность сотрудникам лаборатории адсорбентов и адсорбционных процессов ИОНХ НАН Беларуси, принимавшим активное участие в совместных исследованиях, и особенно аспиранту С. В. Бесарабу за неоценимую помощь в подготовке материалов монографии.

1.1. Введение

В области исследования физической адсорбции и пористой структуры твердых тел накоплен обширный научный материал, дающий основание для уточнения некоторых положений и выводов, сделанных в этой отрасли знаний.

Это вполне естественный путь развития науки. Были бы то физика, биология, математика или другие области знаний, когда ранее выдвинутые положения на определенном этапе развития приходят в противоречие с новыми достижениями, то они требуют уточнения. Такое положение на сегодняшний день сложилось в области характеристики структурных параметров пористых тел, таких, как определение их удельной поверхности и классификация пористых тел по структурным типам.

Так, например, определение удельной поверхности твердых тел по методу БЭТ не в состоянии оценить его величину для пористых тел, содержащих поры, размер которых соизмерим с размером молекул адсорбата. Безусловно, это существенно ограничивает применение указанного метода для определения удельной поверхности микропористых веществ. Для устранения этого недостатка было предложено множество различных теорий, однако ни одну из них нельзя считать совершенной.

Помимо этого, классификация изотерм сорбции по структурным типам, предложенная Брунауэром, Эмметом и Теллером, ее несовершенство очевидно и достаточно полно указано в ряде работ, связанных с обсуждением данной классификации, тем более что некоторые изотермы, к сожалению, к настоящему времени вообще не могут быть использованы для оценки удельной поверхности.

1.2. Роль поверхностных явлений в различных процессах

Поверхностные явления играют большую роль в самых различных адсорбционных и каталитических процессах. Их значение для систем с высокоразвитой поверхностью очевидно. В этом случае существенная часть молекул (или атомов) тела находится в особом состоянии, присущем поверхностным слоям. Такие тела обладают большой удельной поверхностью и в ряде случаев могут использоваться как адсорбенты. Так, например, активные угли обладают поверхностью, часто превышающей $1000 \text{ м}^2/\text{г}$.

Наличие высокой пористости делает твердые тела пригодными для поглощения веществ при весьма малых их концентрациях. Адсорбция – одна из важнейших разделов учения о поверхностных явлениях.

Адсорбция в технике используется в основном по следующим основным направлениям: поглощение вредных примесей; рекуперация – часто возникает необходимость извлечь ценные вещества из отходов для применения или возврата в производственный цикл; разделение смесей.

Для современной химической промышленности характерно использование в качестве сырья различных смесей, например, природных газов, газов крекинга и т. д. Возникает задача выделения отдельных компонентов и анализ сырья и продуктов.

Высокодисперсные системы с большой удельной поверхностью представляют интерес для рассмотрения в коллоидной химии. Поверхностные явления играют большую роль во всех процессах, протекающих в коллоидных системах, среди которых можно назвать процессы смачивания жидкостью твердых тел, флотационные процессы, гетерогенный катализ, разрушение и пластическая деформация твердых тел, явление трения твердых тел.

К поверхностным явлениям относится коалесценция капелек или пузырьков в эмульсиях, туманах и пенах. Коагуляция – агрегирование частиц дисперсной фазы и структурообразование в дисперсных системах; смачивание и прилипание; диспергирование (измельчение, распыление) твердых тел и жидкостей, т. е. механическое разрушение с образованием сильно развитой поверхности. К группе поверхностного явления относится и капиллярная конденсация пара – как причина сорбции-заполнения открытых пор сорбентов конденсирующейся жидкостью и т. д. Изучение поверхностных явлений позволяет управлять многими основными свойствами материалов с помощью адсорбирующихся добавок, образующих мономолекулярные слои на поверхности раздела.

Перечисленные примеры не охватывают, конечно, всех многочисленных особенностей поверхностных явлений в технике. Обобщающим и объединяющим многообразием поверхностных явлений являются адсорбционные процессы и их проявления в различных областях техники и природы.

1.3. Поверхность раздела фаз

Рациональное использование адсорбентов и катализаторов, их классификация по структурным типам создают основание для более углубленного изучения и развития теоретических основ их получения. Известно, что адсорбенты (катализаторы) представляют собой пористые тела различной химической природы с хорошо развитой структурой и удельной поверхностью. Это важнейшие параметры, которые лежат в основе их практического использования и определяют их активность и селективность действия. Знание данных характеристик – залог успешного решения адсорбционных и каталитических задач.

Детальная характеристика данных явлений обусловлена тем, что поверхность раздела фаз имеет свои специфические особенности, связанные с наличием нескомпенсированного силового поля. Одной из важнейших особенно-

стей пористых материалов является способность поглощать вещество и концентрировать его на поверхности. Это явление называется адсорбцией.

Поверхностные явления широко распространены в окружающем нас мире, представляющие собой многофазную систему, где каждая фаза имеет свои границы, отделяющие от соседних фаз. Поверхность раздела фаз из-за нескомпенсированного силового поля обладает специфической особенностью поглощать вещества из объемных фаз и концентрировать его на поверхности.

1.4. Физическая адсорбция

Адсорбционные явления можно разделить на два типа: физическая и химическая или хемосорбция. Физическая адсорбция – это увеличение концентрации вещества на поверхности или на границе разделения двух фаз. Наиболее часто в теории физической адсорбции принято рассматривать диполь-дипольное взаимодействие Ван-дер-Ваальса, которое имеет место для всех веществ. Участвуя в адсорбции, молекула и сорбирующая поверхность поляризуют друг друга и взаимодействия между этими индуцированными диполями порождают теплоту адсорбции. Теплота адсорбции в таких случаях обычно порядка 5 ккал/моль. Участвующие в физической адсорбции молекулы никогда не диссоциируют.

Теплота физической адсорбции по величине очень близка к теплоте конденсации адсорбируемого газа, хотя и несколько превышает ее для газов с низкой теплотой кипения. Однако теплота адсорбции изменяется в зависимости от степени покрытия поверхности. Это явление не наблюдается для теплот конденсации, но имеет место растворение. Поэтому необходимо рассматривать дифференциальные теплоты адсорбции как для растворов.

Скорости физической адсорбции и десорбции велики, если поверхность доступна и эти процессы легко обратимы. Продолжительность жизни физической адсорбированной молекулы очень мала.

Взаимодействие между молекулами адсорбента и адсорбата может иметь различных характер. Молекулярные силы, вызывающие отклонения свойств реальных газов от идеальных законов, действуют и при адсорбции. Это в основном так называемые дисперсные силы, вызываемые согласованным движением электронов в сближающихся молекулах. Вследствие движения электронов даже молекула с симметричным (в среднем) распределением электронной плотности обладает флуктуирующими (колеблющимися по направлениям) отклонениями этой плотности от средней, т. е. флуктуирующими диполями, квадрупольями и т. д. При сближении молекул движение этих флуктуирующих диполей, квадрупольей и т. д. разных молекул перестает быть независимым, что и вызывает притяжение. Эти силы называются дисперсионными, так как флуктуирующие диполи вызывают явление дисперсии света.

Часто имеют значение электростатические силы – ориентационные силы, проявляющиеся при адсорбции полярных молекул на поверхности, несущих постоянные электростатические заряды (ионы, диполи), и индукционные силы, обусловленные появлением в адсорбирующихся молекулах дипольных моментов, наведенных зарядом поверхности или появлением дипольных моментов в адсорбентах адсорбирующимися диполями. Все эти силы – слабые притяжения, которые при сближении молекул адсорбата с молекулами адсорбента уравниваются силами отталкивания, быстро увеличивающимися на короткие расстояния.

Особенностью адсорбционных взаимодействий является то, что адсорбирующаяся молекула взаимодействует не с одним центром на поверхности адсорбента, а со многими соседними центрами. При этом суммарное взаимодействие молекул адсорбата со всем адсорбентом, обусловленное дисперсными силами, всегда больше взаимодействия с одним центром адсорбента, а суммарное электростатическое взаимодействие может быть и меньше электростатического взаимодействия с одним центром адсорбента (если, например, диполь молекул адсорбата, притягиваемый катионом решетки, испытывает отталкивание со стороны соседних с этим катионом анионов, образующих вместе с катионом знакопеременную поверхность адсорбента).

Физическая адсорбция, как следует из вышесказанного, вызывается вторичными (ван-дер-ваальсовыми) силами притяжения, такими, как диполь-дипольное взаимодействие, или притяжение поверхностных диполей, и по своему характеру оно аналогично конденсации молекул пара на поверхности жидкости того же состава. Указанный тип адсорбции представляет для нас особый интерес, так как с его помощью можно измерить удельную поверхность пористых тел, определить средний размер пор и распределение объема пор по радиусам.

Физическая адсорбция, как и конденсация, не требует энергии активации и, следовательно, ее скорость зависит только от числа соударений молекул с поверхностью адсорбента. Помимо этого, практическое значение поверхностных явлений обусловлено тем, что вещества с высокоразвитой поверхностью весьма распространены в природе (в почвах, растительных и животных тканях) и широко используются в технике (наполнители резин и пластических масс, пигменты, твердые смазки и многие другие вещества, используемые в таких важных в химической промышленности процессах, как гетерогенный катализ или разделение, очистка и анализ газов и жидкостей). Поверхностные явления играют важную роль в полупроводниковой технике, металлургии, электрохимии, при защите от коррозии, диспергировании различных материалов, при крашении, моющем действии и т. д.

Силы Ван-дер-Ваальса относительно слабые, они действуют между насыщенными молекулами и отдельными атомами, не имеющими свободных валентных связей, не являющимися жесткими диполями и не содержащими перманентных диполей. Также они действуют между атомами инертных газов

He, Ne, Ar, Xe, Kr, молекулами трудносжимаемых газов N_2 , O_2 , CO , CH_4 и между всеми неполярными органическими молекулами в жидкостях и твердых телах.

Адсорбция может осуществляться в результате взаимодействий различной природы. В частности, между частицами адсорбата и поверхностью адсорбента всегда действуют силы Ван-дер-Ваальса, имеющие универсальный характер. Они приводят к тому, что все газы адсорбируются на поверхности твердых тел, если температура не слишком высока. Величина адсорбции может быть существенно увеличена на несколько порядков, если твердые тела имеют пористую структуру. Такими телами являются, например, активированный уголь, силикагель и т. д. У таких материалов поверхность может достигать сотен квадратных метров на грамм адсорбента, и это делает возможным адсорбцию значительного количества газа или растворенного вещества.

Количественной характеристикой адсорбции является число молей адсорбированного вещества, приходящегося на единицу поверхности или единицу массы адсорбента.

Эта величина (Γ) является функцией внешних условий (в первую очередь температуры) и зависит от концентрации адсорбата C . Зависимость $\Gamma(C)$ при заданной температуре называется изотермой адсорбции.

Простейшим уравнением для изотермы адсорбции является уравнение Ленгмюра. Оно выводится из предположения, что на поверхности имеется определенное число центров, каждый из которых способен, независимо от остальных центров, связать одну частицу адсорбата. Процесс рассматривается как полностью обратимый и представляет своего рода реакцию между молекулами адсорбата и центрами адсорбции, уравновешенную обратным процессом – освобождением молекул адсорбата – десорбцией. Его можно охарактеризовать константой равновесия K , определяемой как константа диссоциации комплекса адсорбент-адсорбат:

$$K = \frac{AC}{\Gamma},$$

где A – поверхностная концентрация незанятых центров.

Суммарное число свободных и занятых центров есть величина постоянная, равная предельно возможной величине адсорбции Γ_∞ , т. е.

$$A + \Gamma \approx \Gamma_\infty.$$

Отсюда легко получается выраженная для зависимости Γ от C в следующем виде:

$$\Gamma = \frac{\Gamma_\infty}{1 + \frac{K}{C}}. \quad (1.1)$$

Константа K имеет размерность концентрации. В случае адсорбции газа вместо концентрации можно ввести пропорциональное ей давление газа и преобразовать выражение (1.1):

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{\infty}}{1 + \frac{K}{P}}. \quad (1.2)$$

Константа K , как видно из уравнений (1.1) и (1.2), численно равна той концентрации адсорбата, при которой адсорбция достигает половины от предельного значения. Если $K \gg C$, то зависимость принимает вид $\Gamma = (\Gamma_{\infty} / K / C)$, т. е. адсорбция становится линейной функцией концентрации.

Допущение о независимости адсорбции в каждом отдельном центре на поверхности, равно как и допущение, что на каждом центре адсорбируется всего одна молекула, является приближенным. Поэтому и уравнение Ленгмюра следует рассматривать как приближенное. В более строгих подходах необходимо учитывать взаимодействие между адсорбированными частицами, а также неоднородность поверхности, т. е. различие адсорбционных центров по теплоте адсорбции.

При повышенных давлениях, приближающихся к давлению насыщения паров адсорбата, поверхность не только полностью покрывается слоем физически адсорбированных частиц, но и на этом первом слое происходит дальнейшая адсорбция с образованием второго, третьего и т. д. слоев. Частицы первого слоя связаны с поверхностью, как правило, более прочно, чем частицы последующих слоев, образование которых напоминает конденсацию адсорбированного вещества. Поэтому при полимолекулярной адсорбции свойства адсорбируемого вещества в некоторых отношениях принято считать подобными свойствам жидкости. Количество физически адсорбированного вещества всегда монотонно уменьшается с повышением температуры.

Величину адсорбции обычно связывают с относительным давлением P/P_s , где P – парциальное давление пара в системе, а P_s – давление насыщенного пара над чистой жидкостью при той же температуре. При $P/P_s < 0,01$ величина физической адсорбции пренебрежительно мала, исключение составляет лишь адсорбция на узкопористых адсорбентах.

При относительном давлении больше 0,1–0,3 физическая адсорбция становится полимолекулярной. Физическая адсорбция полностью обратима и адсорбционное равновесие устанавливается очень быстро, за исключением случаев диффузии в узких порах. Попеременно повышая и понижая давление или температуру, можно многократно повторять циклы адсорбции и десорбции, не меняя природы адсорбата.

Физическая адсорбция мало специфична: при достаточно больших значениях P/P_s все газы и пары адсорбируются на всех поверхностях. Это не означает, однако, что величина адсорбции при данном P/P_s не зависит от природы адсорбата и адсорбента.

1.5. Изотермы физической адсорбции

Изотермой адсорбции называется зависимость между равновесной величиной адсорбции и парциальным давлением адсорбата при постоянной температуре.

Особенно важную роль в теории физической адсорбции играет адсорбционная изотерма Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) [1, 2]. При ее выводе предполагается, что постоянная скорости десорбции K не изменяется для молекул газа, адсорбированных на чистой поверхности, но принимает иные значения для любых молекул газа, адсорбирующихся поверх первого слоя адсорбата. Допустив таким образом, что при достаточно низких давлениях может происходить многослойная физическая адсорбция. Брунауэр и др. оказались в состоянии вывести вполне удовлетворительную изотерму физической адсорбции для величины покрытия порядка или больше монослоя. Эта изотерма играет весьма важную роль в исследованиях поверхности, так как проанализировав при низких температурах с ее помощью процесс физической адсорбции, можно определить площадь поверхности адсорбента.

Несмотря на важность этой изотермы, мы не будем ее здесь выводить, так как теория БЭТ хорошо изложена в большинстве книг по адсорбции или физической химии [3–7].

Форма изотермы может существенно меняться в зависимости от природы адсорбата и адсорбента. Для пористых адсорбентов обычно наблюдается петля гистерезиса, связанная с капиллярной конденсацией. Нижняя ветвь петли изотермы относится к адсорбции, верхняя – к десорбции. Капиллярная конденсация происходит при $P/P_s < 1$, поскольку давление, при котором возможна конденсация, зависит, согласно уравнению Кельвину, от радиуса кривизны поверхности. Гистерезис появляется в результате того, что кривизна поверхности жидкости, находящейся в равновесии с паром, при заданном давлении различна в зависимости от того, как достигнуто это давление – понижением или повышением.

Наглядно это демонстрирует модель бутылкообразных пор, согласно которой, поры имеют форму цилиндра или поры с узким горлышком. В процессе адсорбции такая пора заполняется при P/P_s , соответствующем конденсации, на поверхности с кривизной, равной радиусу широкой части «бутылки». При десорбции пора освободится, когда давление будет соответствовать эффективному радиусу кривизны узкого горла. Существуют и другие геометрические модели также объясняющие причины появления гистерезиса. Влиянию геометрии пор на форму петли гистерезиса посвящено большое число работ [8–11], наиболее важные из которых связаны со сложной геометрией пор в типичных пористых веществах. Вопрос о форме петель гистерезиса, наблюдаемых для пор с различной структурой, рассмотрен Де Буром и другим авторами [10–12]. Поэтому в данной работе мы кратко остановимся лишь на некоторых формах пор и закономерностях конденсации, десорбции адсорбата и характере структурных параметров пористого тела.

1.6. Влияние размера пор на адсорбцию и капиллярную конденсацию паров

Из литературы известно, что тонкопористые адсорбенты объемно заполняются молекулами адсорбата в области низких относительных давлений паров. Примерами такой адсорбции являются цеолиты. В случае же крупнопористых адсорбентов при низком значении P/P_s адсорбция протекает лишь на поверхности непористых тел той же химической природы. В связи с этим на поверхности широких пор в области больших значений P/P_s образуются полимолекулярные адсорбционные слои, теплота образования которых близка к теплоте конденсации пара.

Для определения условий конденсации пара адсорбата на поверхности жидкой пленки в порах необходимо определить зависимость давления от кривизны поверхности жидкости.

Условия механического равновесия поверхности раздела жидкость–пар выражается уравнением

$$P'dv' = P^0 dv^0 + \sigma ds = 0,$$

а при условии постоянного объема

$$(P' - P^0)dv' = \sigma ds.$$

Если газообразная фаза 1, в которой лежат центры кривизны, а фаза 2 – жидкая пленка, то разность гидростатического давления в фазах 1 и 2 следующая:

$$P^1 - P^2 = \sigma(r_1 + r_2),$$

где σ – поверхностное натяжение; r_1 и r_2 – главные радиусы кривизны поверхности мениска жидкости.

Давление пара над этой поверхностью в фазе 1 определяется величиной химического потенциала пара

$$\mu' = \mu'_0 + RT \ln P.$$

При равновесии пара в жидкости и фазе 2 $\mu^1 = \mu^2$, следовательно, $d\mu^1 = d\mu^2 = RT \ln P$. С другой стороны, $\frac{d\mu^2}{dP^2} = V'_m$, где V'_m – мольный объем жидкости. Поэтому

$$dP^2 = \frac{1}{V'_m} d\mu = \frac{RT}{V'_m} d \ln P.$$

Интегрируя от давления P^2 , соответствующего данной кривизне ($r_1 + r_2$) и давлению пара P , до давления P_s^2 соответствующего нулевой кривизне (плоская поверхность) и давлению насыщенного пара над плоской поверхностью P_s , считая V_m постоянным:

$$P_s^2 - P^2 = \frac{RT}{V_m} \ln \frac{P_s}{P}.$$

Так как для плоской поверхности $P_0^2 = P'_0$, то общее давление в газовой фазе не изменяется, т. е. $P'_0 = P'_0$, а значит

$$\frac{RT}{V_m} \ln \frac{P_1}{P} = \frac{RT}{V_m} \ln \frac{P_s}{P},$$

отсюда

$$P = P_s e^{-\frac{\sigma V_m (r_1 + r_2)}{RT}}.$$

Таким образом, с ростом кривизны вогнутой поверхности жидкости давление пара над ней уменьшается. Следовательно, над вогнутым мениском пар становится насыщенным при $P < P_s$, или при $\frac{P}{P_s} < 1$, т. е. в капиллярах, несущих вогнутые пленки адсорбированной жидкости, где конденсация жидкости или пара происходит при меньшем его давлении, чем над жидкостью с плоской поверхностью. Это обстоятельство вызывает капиллярную конденсацию пара в порах адсорбентов. Радиус мениска, при котором начинается капиллярная конденсация, зависит от размера молекул адсорбата, обычно он находится в пределах 10–15 Å. Для вогнутого мениска радиуса $r_{ш}$ оба центра кривизны совпадают, т. е. $r_1 = r_2 = \frac{1}{r}$, так что $r_1 + r_2 = \frac{2}{r_{ш}}$, поэтому $\frac{P_{ш}}{P_s} = e^{-\frac{2\sigma V_m}{r_{ш} RT}}$. Это уравнение называется формулой Томсона (Кельвина). В случае сферической капли, центр кривизны которой лежит внутри жидкой фазы, вследствие чего давление пара над каплей больше, чем над плоской поверхностью жидкости.

Для цилиндрического мениска ($P_{ц}$) одна из главных кривизн равна 0, поэтому $\frac{P_{ц}}{P_s} = e^{-\frac{2\sigma V_m}{r_{ц} RT}}$. Таким образом давление пара над цилиндрическим мениском понижается меньше, чем над шаровым мениском с тем же радиусом, т. е. $P_{ц} > P_{ш}$. С этим связано явление гистерезиса капиллярной коденсации.

Рассмотрим процесс адсорбции и десорбции для пор конусообразной и цилиндрической форм (рис. 1.1).

В результате адсорбции на стенках конусообразной поры образуется адсорбционная пленка с вогнутой поверхностью с максимальной кривизной,

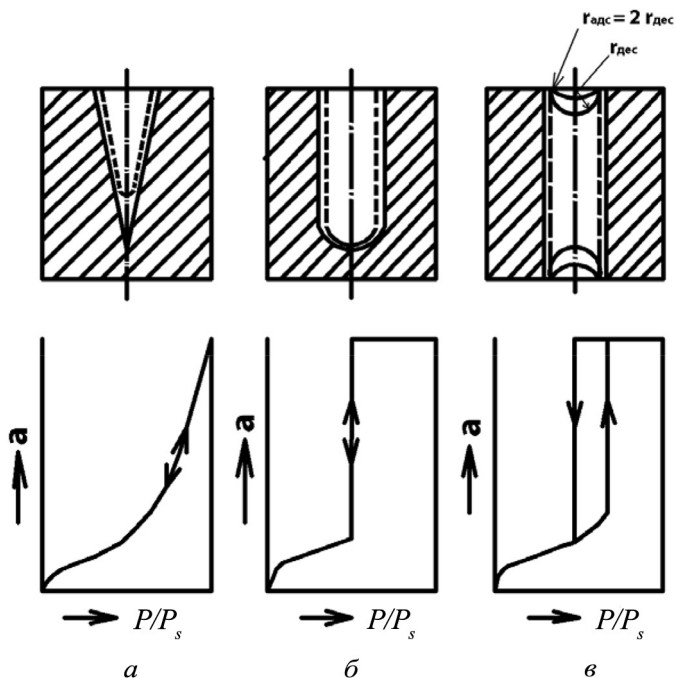


Рис. 1.1. Схема капиллярной конденсации в порах различной формы: *а* – конусообразной; *б* – цилиндрической, закрытой у одного конца; *в* – цилиндрической, открытой с обоих концов

находящейся в наиболее узкой части поры с мениском шаровидной формы и радиусом r . Когда давление пара над этой поверхностью P достигнет значения $P e^{-\frac{2\sigma V_m}{rRT}}$, т. е. становится насыщенным относительно этой поверхности, то начинается его конденсация, которая приводит к продвижению жидкости в более широкую часть поры – к увеличению r . Следовательно, для того чтобы пар продолжал конденсироваться, должно увеличиваться давление P . При десорбции процесс пойдет тем же путем, но в обратном направлении. Таким образом, капиллярная конденсация в порах воронкообразной формы протекает обратимо.

При адсорбции пара в цилиндрической поре пробиркообразной формы, т. е. закрытой с одного конца, образуется шаровидный мениск. При $P = P_s e^{-\frac{\sigma V_m}{rRT}}$ начинается капиллярная конденсация. Жидкость в поре поднимается, но в отличие от конусообразной поры радиус мениска при этом остается постоянным и таким образом вся пора заполняется жидкостью при постоянном значении P/P_s , изотерма капиллярной конденсации представлена вертикальной линией (см. рис. 1.1, *б*). Десорбция происходит обратимо тем же путем.

Если же адсорбция пара происходит в цилиндрической поре, открытой с обоих концов, то шаровидный мениск при адсорбции не образуется и капиллярная конденсация начинается на вогнутом цилиндрическом мениске

адсорбированной пленки, покрывающей стенки капилляра при давлении $P_{\text{ц}} = P_s e^{-\frac{\sigma V_m}{rRT}}$. Конденсация пара в данном случае приводит к увеличению толщины пленки и к уменьшению радиуса r , а при давлении P весь капилляр заполняется жидкостью. Изотерма капиллярной конденсации на пути адсорбции будет, как и в предыдущем случае, иметь вертикальный участок, но вследствие того, что кривизна цилиндрической поверхности поры меньше шаровой (при том же радиусе). Вертикальный участок на изотерме будет находиться при $P = P_{\text{ц}}$ большем, чем $P_{\text{ш}}$. После заполнения капилляра на его концах образуются шаровидные мениски, соответствующие $P = P_{\text{ц}}$, т. е. с той же кривизной, что и цилиндрический мениск, следовательно, $r = 2r_{\text{ц}}$.

При дальнейшем повышении давления от $P_{\text{ц}}$ до P_s кривизна этих менисков будет уменьшаться до нуля с дополнительным поглощением сконденсированного пара.

При десорбции вначале процесс пойдет обратимо, т. е. испарение небольших количеств жидкости из устья капилляра будет происходить вдавливанием в пору шарообразных менисков растущей кривизны. Однако при $P = P_{\text{ц}}$ эти шаровидные мениски еще прорваться не могут, поэтому при данном давлении пара капилляр останется еще заполненным, так что десорбционная ветвь разойдется с адсорбционной и радиус шаровидного мениска будет продолжать уменьшаться. Только при понижении давления пара до $P = P_{\text{ш}} = P_s e^{-\frac{\sigma V_m}{rRT}}$ радиус шаровидного мениска делается равным радиусу адсорбционной пленки в цилиндре и вся жидкость, которая была сконденсирована в капилляре, испарится. Таким образом, при этом давлении пара ($P_{\text{ш}} < P_{\text{ц}}$) десорбционная ветвь вертикально опустится до обратимой изотермы полимолекулярной адсорбции, т. е. получится характерная петля капиллярно-конденсационного гистерезиса (рис. 1.1, в).

В реальных адсорбентах, например в адсорбентах глобулярной структуры (рис. 1.1) с достаточно большим числом касаний вокруг мест контакта глобул, участки поры имеют клиновидную форму. Поэтому вокруг мест касаний глобул капиллярная конденсация обратима. Однако мениски, продвигающиеся от мест касаний глобул к горлам такой поры, образуют при своем слиянии в этих горлах мениски кольцеобразной формы, близкие к цилиндрическим. Эти горла и более широкие пространства между глобулами заполняются жидкостью скачком (подобно цилиндрической поре с открытыми концами) при давлении пара близком к $P_{\text{ц}} = P_s e^{-\frac{\sigma V_m}{rRT}}$, где r – радиус кольцеобразного (приблизительно цилиндрического) мениска в горле. При десорбции в горлах поры образуется мениск шаровидной формы, который прорывается лишь при давлении $P_{\text{ш}} = P_s e^{-\frac{\sigma V_m}{rRT}}$, т. е. при $P_{\text{ш}} < P_{\text{ц}}$. Это приводит к петле капиллярно-конденсационного гистерезиса. Реальные адсорбенты не обладают столь однородной структурой, поэтому их поры заполняются (или опустошаются) неодновременно, что приводит к наклонным ветвям гистерезиса.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Глава 1. Поверхностные явления, адсорбция	6
1.1. Введение	6
1.2. Роль поверхностных явлений в различных процессах.....	6
1.3. Поверхность раздела фаз	7
1.4. Физическая адсорбция	8
1.5. Изотермы физической адсорбции.....	12
1.6. Влияние размера пор на адсорбцию и капиллярную конденсацию паров	13
1.7. Значение пористой структуры и величины удельной поверхности	19
1.8. Классификация пор по размерам	23
1.9. Характер адсорбции газов и паров на однородной поверхности	28
1.10. Структура адсорбентов и катализаторов и ее роль при их использовании	38
1.11. Основные физические свойства адсорбентов и носителей катализаторов и способы их оптимизации.....	42
Глава 2. Влияние магнитного поля на структурообразование гидроксидов в процессе их получения и сушки	45
2.1. Введение.....	45
2.2. Синтез адсорбентов в магнитном поле.....	45
2.3. Структурные характеристики гидроксида магния, полученного в магнитном поле...	51
2.4. Влияние магнитного поля на структурные параметры гидроксида алюминия	55
2.5. Влияние напряженности магнитного поля на формирование структуры гидроксида хрома.....	59
2.6. Влияние магнитного поля на структуру гидроксидов в процессе их сушки.....	63
Глава 3. Синтез однородно-, би- и трехпористых твердых тел	68
3.1. Введение	68
3.2. Синтез однородно-пористого силикагеля	68
3.3. Синтез би- и трехпористых силикагелей.....	72
3.4. Синтез двухкомпонентных бипористых алюмо-, ферро- и магнийсиликагелей...	77
3.5. Синтез бипористых силикагель-гидроксидных адсорбентов и катализаторов	81
3.6. Синтез бипористых металлосиликатных адсорбентов и катализаторов	86
Глава 4. Влияние диэлектрической проницаемости среды и солей щелочных металлов на пористую структуру получаемых твердых тел	91
4.1. Введение	91
4.2. Зависимость структуры гидроксидов алюминия, железа и магния от диэлектрической постоянной среды	91
4.3. Синтез и свойства силикагелей, полученных с помощью органических кислот и спиртов.....	97

4.4. Синтез силикагелей и гидроксидов железа и магния из водно-спиртовых растворов....	101
4.5. Влияние солей щелочных металлов на структурообразование силикагелей	106
4.6. Влияние концентрации солей щелочных металлов на пористую структуру гидроксидов алюминия, железа и магния	112
Глава 5. Формирование структуры гидроксидов в зависимости от температуры и методов сушки	117
5.1. Введение	117
5.2. Методы сушки.....	118
5.2.1. Сушка в электрическом поле	119
5.2.2. Сублимационная сушка	120
5.3. Влияние температуры сушки на пористую структуру гидроксидов алюминия, магния и железа	121
5.4 Сушка гидроксидов металлов под воздействием микроволнового излучения.....	128
5.5. Сублимационная сушка монтмориллонитовой глины и гидроксидов алюминия, железа, магния и марганца	133
5.6. Формирование структуры дисперсных систем в процессе сушки	137
Глава 6. Темплатный метод регулирования пористой структуры твердых тел	142
6.1. Введение	142
6.2. Темплатный синтез силикагелей и исследование их свойств	142
6.3. Получение глинистосиликатных адсорбентов	147
6.4. Темплатный синтез и его роль в формировании структуры твердых тел	151
6.5. Мезопористые силикагели	156
Заключение	159
Литература.....	161