



Title	
Author(s)	
Citation	JOURNAL OF THE RESEARCH INSTITUTE FOR CATALYSIS HOKKAIDO UNIVERSITY, 16(3), 581-592
Issue Date	1968-10
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/24882
Type	bulletin (article)
File Information	16(3)_P581-592.pdf



[Instructions for use](#)

О СВЯЗИ МЕЖДУ ЗНАЧЕНИЯМИ $a_{\text{БЭТ}}$ И a_A , ОПРЕДЕЛЕННЫМИ ПО МЕТОДУ БЭТ И СПОСОБУ ТОЧКИ А

Р. Е. Мардалейшвили*¹) и С. Н. Хаджиев*²)

(Received June 7, 1968)

В предыдущем сообщении [1] был описан способ измерения адсорбции, позволяющий путем простейшей обработки получающихся при его применении первичных опытных данных, находить значения так называемой точки А для S-образных изотерм адсорбции паров различных веществ на поверхности твердых тел.

Известно, что только в случае веществ, адсорбция которых описывается уравнением изотермы Лангмюра, значение точки А, соответствует количеству адсорбата заполняющему монослой.

В большинстве же случаев монослойное заполнение поверхности адсорбатом сопровождается его полимолекулярной адсорбцией, а вычисления по способу точки А приводят в каждом из таких случаев к заниженному значению количества вещества в монослое (a_A) по сравнению со значением, вычисленным по методу БЭТ ($a_{\text{БЭТ}}$) [2, 3].

Представлялось интересным установить в какой мере значение адсорбции пара, определяемое по способу точки А, может характеризовать количество адсорбата, заполняющего поверхность адсорбента. Этот интерес был обусловлен тем, что определение a_A по [1] экспериментально значительно проще, чем $a_{\text{БЭТ}}$ по методу БЭТ. Поэтому использование для характеристики величин поверхности вместо $a_{\text{БЭТ}}$ легко и быстро определяемого значения a_A могло бы иметь определенные удобства при исследовании механизма гетерогенно каталитических процессов на адсорбентах-катализаторах, а также в ряде других случаев.

В связи с этим в данной работе исследован вопрос соотношении значений a_A и $a_{\text{БЭТ}}$, определяемых по обоим указанным способам, при использовании различных адсорбентов и адсорбатов.

Методика эксперимента

Детали методики измерения адсорбции подробно описаны в предыд-

* Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Химический Факультет Кафедра Химической Кинетики.

ущем сообщении [1].

В качестве адсорбентов использовались окиси алюминия, магния и кремния: γ - Al_2O_3 типа RA, 99,99% чистоты, со средним радиусом пор 45 \AA ; MgO получали разложением MgCO_3 (х. ч.) непосредственно в ячейке для измерения адсорбции; SiO_2 -промышленный образец марки КСК со средним радиусом пор 280 \AA , предварительно прокипяченный в смеси HCl и HNO_3 и затем тщательно промытый в дистиллированной воде.

γ - Al_2O_3 или MgO нанесенные на трубочку диаметром 12 мм при длине слоя 20 см. образовывали пленки, геометрическая поверхность которых составляла примерно $70\text{--}80 \text{ см}^2$ при толщине слоя около 0,5 мм. Трубочка с адсорбентом впаивалась в ячейку (реактор), изображенную на рис. 1. В опытах с SiO_2 адсорбционная ячейка представляла собой кварцевую пробирку с трубочками для ввода и вывода газа.

Перед измерением адсорбции адсорбент Al_2O_3 или MgO прокаливался при температуре 500°C с помощью нагревателя, помещенного в адсорбционную ячейку, при циркуляции через нее в течение 4-х часов последовательно кислорода и водорода (100 мм рт. ст.) и каждый раз обезгаживался при этой же температуре при откачке до давления 10^{-7} мм рт. ст.

Аналогичным образом производилась обработка образца SiO_2 , но при нагреве в 800° .

Образцы адсорбентов имели вес 0,4–0,5 гр.

Результаты опытов и их обсуждение

На подготовленном описанным выше способом образце окиси алюминия исследовалась адсорбция N_2 , Ar и O_2 при температурах -196 и -193° , а также аммиака, метилового спирта и ацетона при 20° . На окиси магния исследовалась адсорбция N_2 , Ar , O_2 (-196°) и метилового спирта (20°). На окиси кремния— N_2 , Ar и O_2 . На рис. 2 приведены соответствующие изотермы адсорбции на Al_2O_3 и MgO . Вычисленные по данным адсорбционных измерений значения $a_{\text{БЭТ}}$ (по методу БЭТ) и $a_{\text{А}}$ (по способу точки А) приведены в табл. 1.

Сопоставляя полученные значения $a_{\text{БЭТ}}$ можно видеть, что характе-

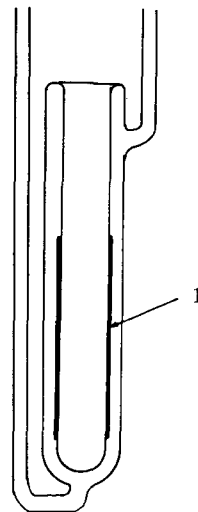


Рис. 1. Адсорбционная ячейка. 1-пленка адсорбента.

ТАБЛИЦА 1. Экспериментальные и расчетные величины для адсорбции различных адсорбатов на γ -Al₂O₃, MgO и SiO₂.

Адсорбент	Адсорбат	Температура адсорбции °С	a_A ммоль/гр	$\alpha \cdot 10^3$ ммоль/мм рт. ст. гр	$a_{БЭТ}$ ммоль/гр	Конст. С из ур. БЭТ	$\beta = \frac{a_{БЭТ}}{a_A}$	a_0 ммоль г	$a'_{БЭТ}$ ммоль гр
а	б	в	г	д	е	ж	з	и	к
I γ -Al ₂ O ₃	1 кислород	-196	1,32	22,8	2,12	22	1,61	1,56	1,83
	2 аргон	-196	1,44	11,4	1,87	44	1,30		1,70
	3 азот	-196	1,52	2,8	1,62	102	1,07		1,58
II γ -Al ₂ O ₃	4 кислород	-183	1,34	8,5	2,00	31	1,49	1,56	1,75
	5 аргон	-183	1,45	3,9	1,75	56	1,21		1,63
	6 азот	-183	1,55	0,5	1,58	130	1,02		...
III γ -Al ₂ O ₃	7 ацетон	20	1,44	7,3	1,74	79	1,21	1,56	1,58
	8 CH ₃ OH	20	1,50	3,2	1,65	121	1,10		1,56
	9 Аммиак	20	1,52	2,0	1,61	169	1,06		1,55
IV MgO	10 кислород	-196	1,37	12,3	1,62	46	1,18	1,48	1,54
	11 аргон	-196	1,41	7,1	1,55	62	1,10		1,51
	12 азот	-196	1,47	0,12	1,49	211	1,01		1,48
	13 CH ₃ OH	20	1,44	2,3	1,52	—	1,06		—
V SiO ₂	14 Азот	-196	1,73	4,6	2,05	105	1,19	1,78	—
	15 Аргон	-196	1,64	10,0	2,16	30	1,32		—
	16 кислород	-196	1,32	25,6	2,52	16	1,91		—

О связи между значениями $a_{БЭТ}$ и a_A , определенными по БЭТ и точке „А“

Р. Е. Мардаleyшвили и С. Н. Хаджиев

ризующиеся ими количества молекул, монослойно заполняющих поверхность данного адсорбента, для различных адсорбатов различны. С другой стороны определенные при различных температурах значения $a_{3ЭТ}$ для одной и той же системы адсорбент-адсорбат также различаются между собой. Наконец, для каждого из исследованных адсорбатов значение a_A меньше соответствующего значения $a_{БЭТ}$.

Таким образом полученные в данной работе опытные данные полностью согласуются с аналогичными данными известными в литературе, которые находят свое объяснение в рамках представлений о том, что физическая адсорбция характеризуется плотной упаковкой молекул адсорбата на поверхности адсорбента [4].

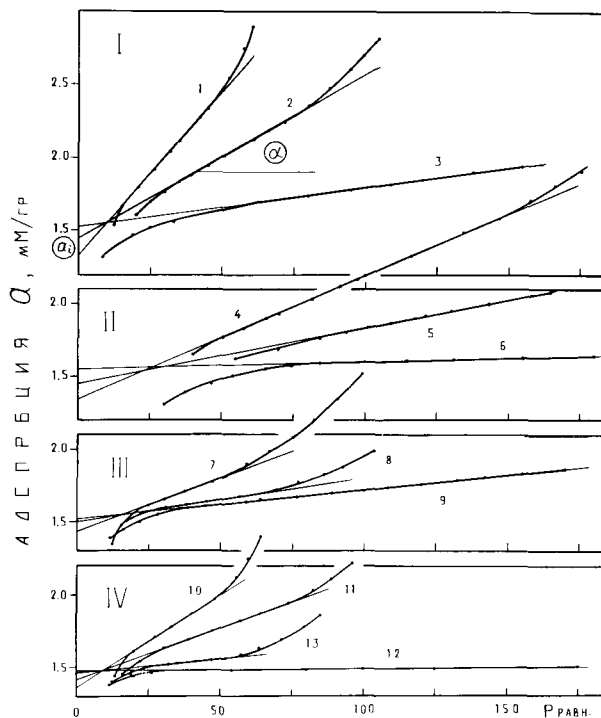


Рис. 2. Изотермы адсорбции различных веществ при их адсорбции на γ - Al_2O_3 и MgO. Обозначения в табл 1.

Между тем такая общепринятая трактовка причин зависимости количества вещества, монослойно заполняющего поверхность, от характера адсорбата и температуры по нашему мнению не является однозначной, поскольку она не объясняет ряд наблюдений, основанных на приведенных

О связи между значениями $a_{\text{БЭТ}}$ и $a_{\text{А}}$, определенными по БЭТ и точке „А“

в табл. 1 опытных данных, а именно:

1. Различие в значениях $a_{\text{БЭТ}}$ имеет место не только для неспецифически адсорбирующихся веществ, для которых принимается модель плотной упаковки молекул, но и для веществ испытывающих специфическую адсорбцию, при которой каждая частица адсорбируется, вероятно, на определенном центре (атоме, ионе) поверхности адсорбента [5].

2. Значение $a_{\text{БЭТ}}$ для адсорбции метилового спирта и ацетона на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ превосходит значение адсорбции азота на том же адсорбенте, хотя в соответствии с размерами молекул этих веществ должно было бы иметь место обратное соотношение величин их посадочных площадок и следовательно-количеств молекул этих адсорбатов в заполненном монослое.

3. Значения $a_{\text{БЭТ}}$ для N_2 , Ar и O_2 различаются между собой больше в случае адсорбции этих газов на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при -196° , чем на окиси магния при той же температуре.

Пытаясь объяснить эти наблюдения, мы обратили внимание на то обстоятельство, что между значениями $a_{\text{А}}$ и $a_{\text{БЭТ}}$ имеется определенная зависимость (рис. 3), причем для адсорбатов имеющих минимальное значение $a_{\text{БЭТ}}$ наблюдается близкие им значения $a_{\text{А}}$. С другой стороны, как

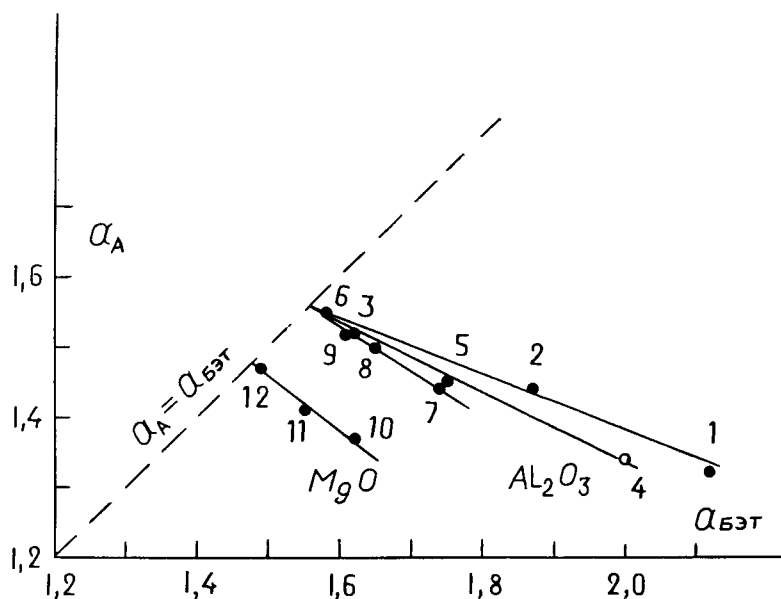


Рис. 3. Связь значений $a_{\text{А}}$ и $a_{\text{БЭТ}}$ определенных для различных веществ при их адсорбции на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и MgO Обозначения те же.

Р. Е. Мардаleyшвили и С. Н. Хаджиев

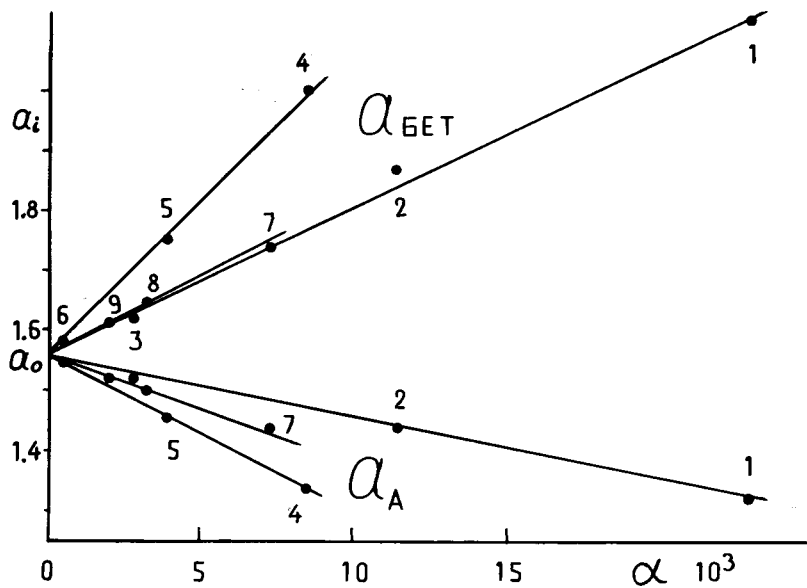


Рис. 4. Значения $a_{\text{БЭТ}}$ и a_A в зависимости от α .
Обозначения те же.

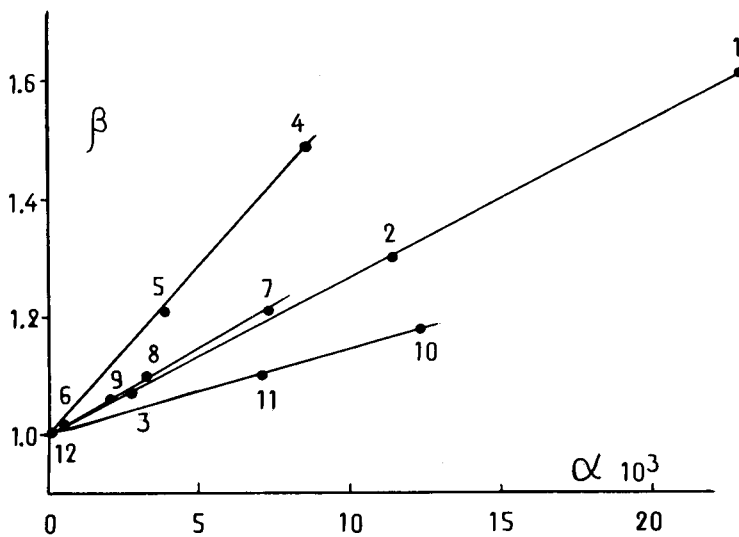


Рис. 5. Отношение значений $a_{\text{БЭТ}}/a_A$ определенных для исследованных систем адсорбент-адсорбат. Обозначения те же.

О связи между значениями $a_{\text{БЭТ}}$ и $a_{\text{А}}$, определенными по БЭТ и точке „А“

значения $a_{\text{БЭТ}}$ для различных адсорбатов, так и расхождения между значениями $a_{\text{БЭТ}}$ и $a_{\text{А}}$ для каждого адсорбата тем больше, чем больше склонность данного адсорбата к полимолекулярной адсорбции. Мерой последней для каждой системы адсорбент-адсорбат может служить величина наклона α прямолнейного участка S-образных изотерм к оси абсцисс (рис. 2). Значения $a_{\text{А}}$, $a_{\text{БЭТ}}$ и $\beta = \frac{a_{\text{БЭТ}}}{a_{\text{А}}}$ в зависимости от α представлены на рис. 4, 5, на которых видно, что чем меньше величина наклона α , характеризующая полимолекулярную адсорбцию, тем ближе значения $a_{\text{А}}$ и $a_{\text{БЭТ}}$ и, в пределе, при $\alpha = 0$ (случай адсорбции, описываемый изотермой Лангмюра) они совпадают. Более детальное сопоставление данных приведенных в табл. 1 и на рис. 3, 4 и 5 позволяет заключить, что значения $a_{\text{А}}$ и $a_{\text{БЭТ}}$ для каждого адсорбата изменяются не только с величиной α , но также и с величиной энергии взаимодействия адсорбент-адсорбат. Этот вывод следует, в частности, из сравнения данных по адсорбции N_2 , Ar и O_2 при -196° на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и MgO . Если за меру энергии взаимодействия молекул адсорбата с адсорбентом принять константу С , определяемую для данной системы по ур. БЭТ, то можно видеть, что для каждого из рассмотренных газов величина С для случая адсорбции на MgO больше, чем в случае их адсорбции на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Вместе с тем, различие между $a_{\text{А}}$ и $a_{\text{БЭТ}}$ для N_2 , Ar и O_2 при их адсорбции на первом адсорбенте меньше, чем на втором.

На рис. 6 приведены значения α и С , полученные при измерении адсорбции каждого используемого адсорбата на Al_2O_3 при соответствующей температуре. Из этих данных видно, что вещества сильно взаимодействующие с поверхностью (большие значения константы С) имеют малую склонность к полимолекулярной адсорбции (малые значения величины α) и наоборот. Обратная зависимость между α и С наблюдается не только для различных адсорбатов, но и для данного адсорбата при его адсорбции на различных адсорбентах, а также—для данной системы адсорбент-адсорбат, но при разных температурах.

Таким образом из сопоставления приведенных в табл. 1 данных адсорбционных измерений для различных систем адсорбент-адсорбат следует, что при больших значениях С и малых α получают совпадающие значения $a_{\text{А}}$ и $a_{\text{БЭТ}}$, тогда как уменьшение С и увеличение α обуславливает рост $a_{\text{БЭТ}}$ и уменьшение $a_{\text{А}}$.

Такая связь значений $a_{\text{А}}$ и $a_{\text{БЭТ}}$ с величинами С и α по нашему мнению свидетельствует о том, что наблюдаемая на опыте зависимость $a_{\text{А}}$ и $a_{\text{БЭТ}}$ от характера адсорбата и температуры является кажущейся.

Р. Е. Мардаleyшвили и С. Н. Хаджиев

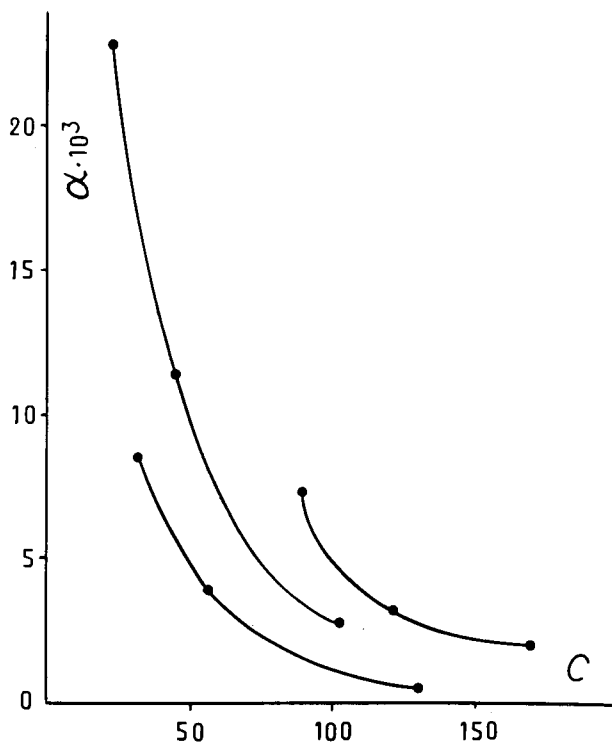


Рис. 6. Связь величин C и α определенных при адсорбции соответствующих веществ на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при различных температурах.

Эта зависимость, повидимому, обусловлена какими-то другими причинами и не является результатом различия и изменения с температурой размера посадочной площадки молекул различных адсорбатов. Нам представляется, что одной из причин такой кажущейся зависимости может быть явление полимолекулярной адсорбции, не учитываемой в должной мере при определении количества вещества, заполняющего монослой, ни при использовании метода БЭТ, ни в методе точки А. Рассмотрим этот вопрос в отношении каждого из указанных методов.

Метод точки А. Если к началу прямолинейного участка S -образной изотермы адсорбции заполнение монослоя завершено, а капиллярная адсорбция не имеет места, то наклон этой прямой обусловлен только величиной полимолекулярной адсорбции и ее экстраполяция к оси ординат приводит к значению истинного количества адсорбата в заполненном монослое. Однако, если к началу прямолинейного участка изотермы

О связи между значениями $a_{БЭТ}$ и a_A , определенными по БЭТ и точке „А“

монослой не заполнен, то этот участок начинается при меньших давлениях адсорбата и меньших степенях заполнения поверхности. В этом случае, по сравнению с предыдущим, наклон прямолинейного участка изотермы будет большим, поскольку он обусловлен не только полимолекулярной адсорбцией, но и адсорбцией в монослое. Очевидно, что при этом экстраполяция линейного участка изотермы к оси ординат должна приводить к значению a_A , которое меньше, чем значение, соответствующее истинному количеству адсорбата в монослое.

Строго говоря, прямолинейный участок изотермы не является таковым до тех пор, пока монослой не заполнен, так как величина полимолекулярной адсорбции a_n равна

$$a_n = K_2 \cdot \theta_m \cdot P$$

где K_2 -константа, характеризующая величину полимолекулярной адсорбции, θ_m -доля заполнения монослоя при равновесном давлении P . Поскольку $\theta_m = f(P)$, то величина полимолекулярной адсорбции зависит от равновесного давления адсорбата нелинейно. Однако при θ_m близких к 1, отклонения от прямой линии во многих случаях незаметно, вследствие малой протяженности прямолинейного участка, вслед за которым ход изотермы отражает капиллярную конденсацию или ожидение пара адсорбата.

Еще в меньшей степени наклон прямолинейного участка S -образных изотерм характеризует величину полимолекулярной адсорбции, если наряду с этим процессом имеет место капиллярная конденсация адсорбата.

Таким образом, можно заключить, что способ точки А дает возможность определить количество вещества, адсорбированного в монослое тем точнее, чем больше энергия взаимодействия адсорбата с поверхностью и чем слабее его склонность к полимолекулярной адсорбции на данном адсорбенте и температуре измерения. При значительной склонности адсорбата к полимолекулярной адсорбции и малых энергиях его взаимодействия с адсорбентом способ точки А дает заниженные значения количества вещества, заполняющего монослой.

Метод БЭТ. Для упрощения расчетов при выводе уравнения полимолекулярной адсорбции авторы метода БЭТ в работе [2] наряду с основными предположениями сделали допущение о том, что в отношении испарения и конденсации свойства молекул во втором и последующих адсорбционных слоях таковы же, как и молекул в жидкости. Эта постулируемая идентичность свойств выражается соотношениями

Р. Е. Мардаleyшвили и С. Н. Хаджиев

$$\frac{b_1}{a_1} \neq \frac{b_2}{a_2} = \frac{b_3}{a_3} = \dots = \frac{b_i}{a_i} = q \quad \text{и}$$

$$E_1 \neq E_2 = E_3 = \dots = E_i = E_L$$

Между тем, в отличие от явления конденсации пара, при полимолекулярной адсорбции взаимодействие с поверхностью первого слоя оказывает заметное влияние на величину взаимодействия между молекулами адсорбата в нескольких последующих слоях. Вследствие этого, как теплоты, так и константы полимолекулярной адсорбции E_i , a_i и b_i отличаются от соответствующих величин для конденсации пара. Более того, они являются различными даже при адсорбции данного адсорбата на различных адсорбентах. В этом можно убедиться, в частности, сопоставляя величины α , характеризующие величину полимолекулярной адсорбции N_2 , Ar и O_2 при адсорбции этих газов при -196° на $\gamma-Al_2O_3$ и MgO соответственно.

На отличие свойств молекул в жидком состоянии и адсорбированных на поверхности, в частности, на различие теплот адсорбции пара в первых нескольких слоях по сравнению с теплотой его конденсации еще ранее обратил внимание Андерсен [6]. Учет этого обстоятельства в предположении, что

$$E_1 \approx E_{2 \text{ до } 9} \approx E_{10} = E_i = E_L, \quad \text{где } E_{2 \text{ до } 10} = \text{const}$$

позволил Андерсену ввести поправку в уравнение БЭТ, заключающуюся в том, что исправленное им уравнение вместо величины P_s содержит величину $K' \cdot P_s$, причем при $E_{2 \text{ до } 9} \leq E_L$ соответственно $K' \geq 1$. На многих примерах Андерсеном было показано, что область применения полученного им уравнения

$$\frac{KP/P_s}{a(1-KP/P_s)} = \frac{1}{a_0 c} + \frac{c-1}{a_0 \cdot c} KP/P_s, \quad \text{где } K = \frac{1}{K'} \quad A$$

несравненно шире, чем неизмененного уравнения БЭТ (до $P/P_s = 0,7-0,8$ вместо $0,3-0,4$).

Таким образом путем подбора значений K появляется возможность выбора "наилучшей" прямой в координатах уравнения A , на которую укладываются наибольшее количество точек изотерм адсорбции.

В табл. 1-К приведены вычисленные по таким "наилучшим" прямым значения количеств вещества заполняющих монослой для каждой исследованной нами системы адсорбент-адсорбат.

При рассмотрении полученных таким способом значений $a'_{\text{БЭТ}}$ для различных адсорбатов можно видеть, что эти значения различаются между

О связи между значениями $a_{\text{БЭТ}}$ и a_A , определенными по БЭТ и точке „А“

собой в меньшей степени, чем в случае их расчета по уравнению БЭТ. Полученный результат может служить указанием на то, что применение уравнения БЭТ приводит в случае исследованных нами систем к завышенным значениям $a_{\text{БЭТ}}$ по сравнению с истинным количеством вещества, адсорбированного в монослое, причем, это завышение тем больше, чем больше склонность данного адсорбата к полимолекулярной адсорбции (на используемом адсорбенте и данной температуре). Повидимому это обстоятельство и приводит к кажущейся зависимости количества вещества, адсорбирующегося в монослое, от характера вещества и температуры^{*)}.

Суммируя заключения, сделанные при проведенном выше анализе метода точки А и метода БЭТ, мы приходим к основному выводу нашей работы, заключающемуся в том, что количество вещества, заполняющее монослой на поверхности адсорбента, не зависит от размера молекул адсорбата. Оно определяется только числом адсорбционных центров на поверхности адсорбата, но не равномерным полем сил, якобы обуславливающих адсорбцию разных количеств адсорбата в зависимости от характера упаковки их молекул на поверхности.

Здесь важно отметить, что этот вывод применим к адсорбатам, размеры молекул которых меньше расстояния между смежными центрами адсорбции. Для адсорбатов, имеющих более крупные молекулы, количество их в монослое может быть меньше числа центров адсорбции, часть которых, в этом случае, может оказаться экранированными молекулами, адсорбированными на остальных центрах. Такая возможность, тем не менее, не меняет вывод о дискретном характере центров, на которых происходит как химическая, так и физическая адсорбция.

В свете основного вывода данной работы, по нашему мнению, теряет свою строгость выражение адсорбционной способности адсорбента через величину его поверхности и, очевидно, следует говорить о числе центров адсорбции на поверхности, отнесенных к одному грамму или там, где это возможно, к одному молю адсорбента.

*) Нам не представляется возможным использование уравнения Андерсена для определения истинного количества вещества, заполняющего монослой, поскольку это уравнение учитывающее отличие теплот адсорбции в первых (нескольких) слоях от теплоты конденсации пара, не учитывает различие коэффициентов адсорбции и конденсации. С другой стороны согласно полученным нами данным, которые в настоящее время подготовлены для публикации, при описании изотерм адсорбции различных веществ на окислах следует применять уравнение, учитывающее адсорбцию на каждом из типов центров этих бифункциональных адсорбентов.

Р. Е. Мардаleyшвили и С. Н. Хаджиев

В свою очередь число центров адсорбции экспериментально может быть определено по истинному числу адсорбированных на них молекул адсорбата в случае однотоочечной адсорбции или удвоенному, утроенному и т. д. числу этих молекул в случае адсорбции их на 2,3 и т. д. центрах. Поскольку, как было показано выше, метод БЭТ дает завышенное, а метод точки А заниженное значение количества вещества в монослое, то истинное количество его можно определить по значению $a_0 = (a_A)_0 = (a_{\text{БЭТ}})_0$ полученному экстраполяцией кривых $a_A = \varphi(\alpha)$ и $a_{\text{БЭТ}} = \varphi'(\alpha)$ к $\alpha = 0$.

Для исследованных нами образцов адсорбентов, найденные таким способом истинные значения количества вещества в заполненном монослое равны 1,56 ммоль/гр на Al_2O_3 , 1,48 ммоль/гр на MgO и 1,78 ммоль/гр. на SiO_2 .

Принимая, что каждая молекула исследованных веществ адсорбируется в монослое на одном центре*¹) находим, что число этих центров равно $9,4 \cdot 10^{20}$, $8,9 \cdot 10^{20}$ и $10,7 \cdot 10^{20}$ на грамм $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, MgO и SiO_2 соответственно.

Литература

- 1) Р. Е. Мардаleyшвили и К. Кригер, J. Res. Inst. for Catalysis, **16**, 537 (1968),
- 2) S. BRUNAUER, P. EMMETT and E. TELLER, J. Am. Chem. Soc., **60**, 309 (1938).
- 3) P. EMMETT and S. BRUNAUER, J. Am. Chem. Soc., **59**, 1553 (1937).
- 4) С. Брунауэр, "Адсорбция газов и паров" т. 1 Госиниздат, М., 1948.
- 5) Б. Трепнел, "Хемосорбция" И. Л., М., 1958.
- 6) R. ANDERSON, J. Am. Chem. Soc., **68**, 686 (1946).

*) Доводом в пользу справедливости такого заключения является равенство адсорбции одноатомного аргона и других двух- и многоатомных молекул исследованных веществ.