



Title	ВИДОИЗМЕНЕНИЕ “СПОСОБА ТОЧКИ А” ИЗМЕРЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ АДсорбЕНТОВ
Author(s)	МАРДАЛЕЙШВИЛИ, Р. Е.; КРИГЕР, К. А.
Citation	JOURNAL OF THE RESEARCH INSTITUTE FOR CATALYSIS HOKKAIDO UNIVERSITY, 16(3), 573-580
Issue Date	1968-10
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/24881
Type	departmental bulletin paper
File Information	16(3)_P573-580.pdf



ВИДОИЗМЕНЕНИЕ “СПОСОБА ТОЧКИ А” ИЗМЕРЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ АДСОРБЕНТОВ

Р. Е. Мардалейшвили^{*)} и К. А. Кригер^{**)}

(Received June 7, 1968)

Существующие в настоящее время методы определения величины поверхности адсорбентов сводятся в основном к определению изотермы адсорбции объемным или весовым способом. Путем пересчета данных этих измерений (обычно в координатах линейной формы уравнения БЭТ) находят количество вещества адсорбированного в монослое и отсюда— величину поверхности [1]. В ряде случаев это количество вещества в монослое с достаточной точностью может быть определено непосредственно по изотерме адсорбции по так называемому способу точки А [2].

В связи с этим нами разработана методика, позволяющая определять количество адсорбата в заполненном монослое, характеризуемое значением точки А, непосредственно из первичных экспериментальных данных без вычисления изотермы адсорбции.

Нам представляется, что по сравнению с общепринятым способом объемных и весовых измерений величины поверхности адсорбентов описанный ниже способ более прост в осуществлении и свободен от громоздкой математической обработки первичных опытных данных.

Предлагаемая методика измерения поверхности заключается в следующем (рис. 1): два сосуда, объемом V_1 и V_2 , соединены между собой краном К и каждый из них в отдельности снабжен соответственно кранами K_1 и K_2 , через которые производится откачка до глубокого вакуума. Сосуд 1 снабжен так же краном K_3 для подачи через него используемого для определения адсорбции газа (пара), давление которого измеряется манометром М.

Адсорбент (катализатор) помещен в сосуд 2, который находится при комнатной или иной постоянной температуре.

После тщательного обезгаживания адсорбента, сосуд 1 заполняется испытуемым газом (паром) до определенного давления $(P_0)_1$. Затем открывается кран К, вследствие чего давление в сосуде 1 падает до

^{*)} Кафедра химической кинетики, Московского Государственного Университета им. М. В. Ломоносова, СССР.

^{**)} Химический факультет, Пенсильванского Университета. Филадельфия, США.

Р. Е. Мардалейшвили и К. А. Кригер

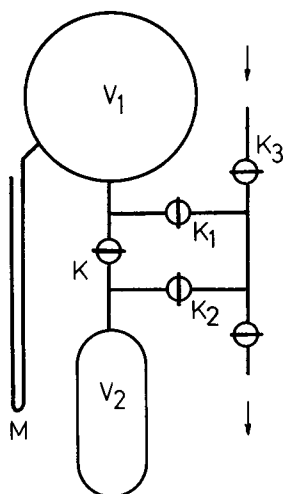


Рис. 1. Принципиальная схема устновки для измерения площади поверхности адсорбентов по методу адсорбции паров.

равновесного значения P_1 . Далее кран К закрывается и из сосуда 1 откачивается часть газа до давления P_1' . Разность $(P_0)_1 - (P_1 - P_1')$ составляет давление $(P_0)_2$, которое было бы в сосуде 1, если можно было бы вернуть в сосуд 1 весь газ, перепущенный при предыдущем измерении в сосуд 2. Последующее открытие крана К приводит к переходу части газа из сосуда 2 в сосуд 1 и установлению нового равновесного давления P_2 , соответствующего в этом случае давлению $(P_0)_2$. Производя последовательно откачку газа из сосуда 1 и выравнивание давления в обоих сосудах с помощью крана К, получаем ряд значений $(P_0)_i$ и соответствующие им значения P_i , по которым строится график.

$$P_i = f\{(P_0)_1 - \sum_j P_j\} = f\{(P_0)_i\}$$

Рассмотрим два случая:

1. Если в сосуде 2 адсорбент отсутствует или адсорбция используемого газа (пара) не имеет места, то график зависимости $P_i = f(P_0)_i$ представляет собой прямую линию, выходящую из начала координат. Наклон этой прямой определяется соотношением объемов V_1 и V_2 , а так же температурой, при которой находится сосуд 2.

На рис. 2 прямая 1 соответствует случаю перепуска водорода из сосуда 1 в сосуд 2 с окисью алюминия при температуре -196°C . Прямая выходит из начала координат, что указывает на отсутствие сколь-нибудь

Видоизменение “способа точки А” измерения поверхности адсорбентов

заметной адсорбции водорода на Al_2O_3 в этих условиях.

2. Если адсорбция газа (пара) имеет место, то в этом случае кривая перепуска газа из сосуда 1 в сосуд 2 пройдет ниже кривой перепуска, полученной в случае отсутствия адсорбции (рис. 2, кривая 2). При малых давлениях $(P_0)_i$ кривая перепуска будет отражать изотерму адсорбции,

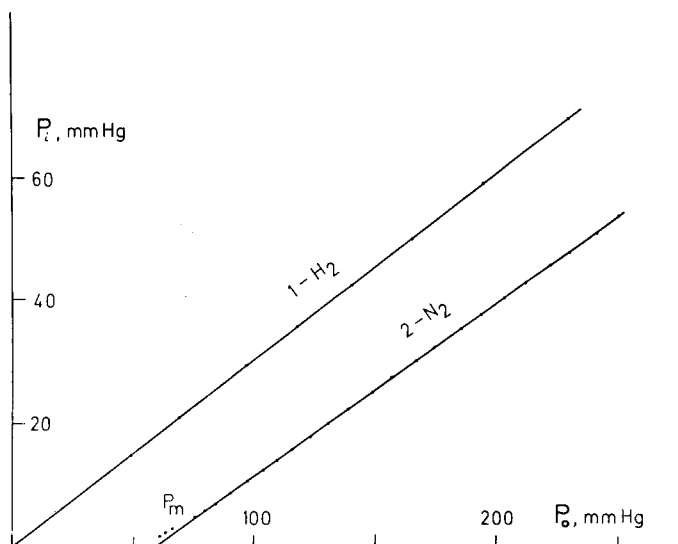


Рис. 2. Опытные данные, полученные при изучении адсорбции 1- водорода и 2- азота на окись алюминия при -196°C , в координатах $P_i - (P_0)_i$.

однако начиная с давления $(P_0)_m$, соответствующего полному покрытию поверхности, кривая перепуска будет представлять прямую линию. Наклон этой прямой определяется как соотношением объемов сосудов 1 и 2 и температур T_1 и T_2 при которых они находятся, так и склонностью используемого адсорбата к полимолекулярной адсорбции на данном адсорбенте и данной температуре T_2 . Наклон прямой будет сохраняться постоянным до тех пор, пока не начнет сказываться капиллярная конденсация или, наконец, конденсация пара используемого адсорбата.

Математическое обоснование предлагаемого способа определения количества вещества монослойно адсорбирующегося на поверхности адсорбента является следующее.

Используя уравнение идеальных газов

$$P \cdot V = nRT$$

можно написать, что количество газа в сосуде 1 при различных давлениях

Р. Е. Мардалейшвили и К. А. Кригер

$(P_0)_i$ равно

$$n_0 = \frac{(P_0)_i \cdot V_1}{RT_1} \quad (1)$$

После открытия крана К это количество газа (пара) перераспределится между сосудами 1 и 2 (n_v), частью адсорбируется в монослое на адсорбенте (n_a), частью расходуется на образование полиадсорбированного слоя (n_n).

Количество газа в объеме сосудов 1 и 2 составляет

$$n_v = \frac{P_i \cdot V_1}{RT_1} + \frac{P_i \cdot V_2}{RT_2} \quad (2)$$

Количество адсорбированного в монослое газа

$$n_a = n_m \cdot f(P_i) \quad (3)$$

где n_m —количество вещества соответствующее полному заполнению монослоя, $f(P_i)$ —функция, выражающая степень заполнения монослоя от равновесного давления P_i , которая при полном заполнении монослоя, очевидно, равна 1.

Количество полимолекулярно адсорбированного вещества согласно обширному экспериментальному материалу по адсорбции пропорционально величине равновесного давления и, очевидно, так же и количеству вещества адсорбированному в монослое, т.е.

$$n_n = K_n \cdot n_m \cdot f(P_i) \cdot P_i \quad (4)$$

Т.о. уравнение материального баланса для газа используемого для измерения адсорбции может быть записано следующим образом.

$$\frac{(P_0)_i \cdot V_1}{RT_1} = \left(\frac{V_1}{RT_1} + \frac{V_2}{RT_2} \right) P_i + n_m \cdot f(P_i) + K_n \cdot n_m \cdot f(P_i) \cdot P_i \quad (5)$$

При давлениях $(P_0)_i$ равном или большем тому, которому соответствует заполнение монослоя ур. 5 выражает линейную зависимость между начальными $(P_0)_i$ и равновесными (P_i) давлениями в системе

$$\frac{(P_0)_i \cdot V_1}{RT_1} = n_m + \left(\frac{V_1}{RT_1} + \frac{V_2}{RT_2} + K_n \cdot n_m \right) P_i \quad (6)$$

где заключенный в скобки множитель перед P_i равен постоянной величине и определяет наклон линейного участка кривой перепуска. Экстраполяция этого линейного участка кривой перепуска к значению $P_i = 0$ отсекает на оси абсцисс отрезок, равный по величине согласно

Видоизменение “способа точки А” измерения поверхности адсорбентов

уравнению (6)

$$\frac{(P_0)_M \cdot V_1}{RT_1} = n_m \quad (7)$$

т.е. количеству вещества монослойно заполняющего поверхность адсорбента.*)

На рис. 2 прямая 2 представляет зависимость $P_i = f(P_0)_i$ для перепуска газа из сосуда 1 в сосуд 2 для случая, когда имеет место адсорбция азота на окиси алюминия, помещенной в сосуд 2. Экстраполяция линейного участка кривой перепуска к оси абсцисс отсекает на ней отрезок, соответствующий максимальному значению давления $(P_0)_M$ газа (пара) в сосуде 1, который будучи перепущен в сосуд 2 полностью адсорбируется на поверхности адсорбента. Это и будет соответствовать монослойному покрытию адсорбента молекулами адсорбата. Количество адсорбированных при этом молекул адсорбата, а следовательно и число центров адсорбции на поверхности адсорбента будет равно

$$\frac{(P_0)_M \cdot V_1}{760 \cdot 22\,400} \cdot \frac{273}{T_1} \cdot 6,03 \cdot 10^{23} \quad (8)$$

где T_1 — абсолютная температура, при которой газ (пар) находится в сосуде 1 объемом в V_1 см³. Умножение числа адсорбированных молекул на значение площади их поперечного сечения дает площадь поверхности адсорбента.

Приведенные на рис. 2 данные соответствуют десорбционной ветви изотермы адсорбции, поскольку в этом случае измерения проводились от больших давлений адсорбата к меньшим. Аналогичным образом могут быть получены адсорбционные кривые. В этом случае перепуск газа нужно начинать с низших давлений $(P_0)_i$ и после каждого измерения равновесного давления добавлять в сосуд 1 определенные порции адсорбата.

Кривая перепуска в этом случае строится в координатах

$$P_i = f' \{ (P_0)_1 + \sum_i P_i \} = f' \{ (P_0)_i \} \quad (9)$$

*) Выражение 7 получено нами при допущении того, что прямолинейный участок S-образных изотерм обусловлен только эффектом полимолекулярной адсорбции (ур. 4). Поэтому, строго говоря, метод точки А позволяет определить количество адсорбата заполняющего монослой только для систем адсорбент-адсорбат, для которых в интервале давлений соответствующих прямолинейному участку изотермы адсорбция в монослой завершена и наряду с полимолекулярной адсорбцией не имеет места сколь-нибудь заметная капиллярная конденсация (большие энергии взаимодействия адсорбата с адсорбентом, широкопористые образцы адсорбента).

Р. Е. Мардаleyшвили и К. А. Кригер

Описанный способ позволяет не только определять количество вещества в монослое, но также и получать данные для построения изотерм адсорбции. В этом можно убедиться проведя через P_i (рис. 2) прямую параллельную оси абсцисс и пересекающую кривые 1 и 2 соответственно при двух значениях $(P_0)_i$. Разность этих значений после поресчета ее по уравнению 8 равно количеству вещества находящемуся на поверхности адсорбента при данном равновесном давлении P_i . Эти определения для различных P_i можно производить как графически, так и аналитически. Кривую 1 можно получать для вещества не адсорбирующегося на данном адсорбенте, или с используемым адсорбатом, но в отсутствии адсорбента в сосуде 2.

Для иллюстрации предлагаемого нами способа измерения площади поверхности адсорбентов рассмотрим некоторые условия и результаты проведенных нами экспериментов.

Опыты по измерению адсорбции, данные которых приведены в табл. 1 и на рис. 2, проводились на установке,*¹⁾ в которой объем сосуда 1 составлял 174 см³. В качестве адсорбента использовалась окись алюминия 99,99% чистоты типа RA со средним радиусом пор 45 Å. Перед проведением измерений адсорбции образец окиси алюминия прогревался при температуре 500°C сначала в вакууме, затем последовательно в атмосфере кислорода и водорода, при циркуляции каждого из этих газов через сосуд 2 (и ловушку, охлаждаемую жидким азотом), и, наконец, откачивался при этой же температуре до давления 10^{-7} мм рт. ст.

Используемый в этом процессе балонный кислород очищался низкотемпературной разгонкой в вакууме, водород-диффузией через стенки палладиевой трубочки. Вес обработанного таким способом образца окиси алюминия составлял 0,431 гр. Используемый для измерения адсорбции балонный азот набирался в соответствующую колбу на установке через ловушку охлаждаемую жидким азотом. Измерения адсорбции азота (и водорода) проводились при температуре -196°C .

Значение давления $(P_0)_M$, соответствующее монослойному покрытию азотом поверхности исследуемого нами образца окиси алюминия по данным рис. 2 составляет 61 мм рт. ст. азота (в объеме $V_1=174$ см³). Этому количеству газа согласно уравнению 1 соответствует $3,47 \cdot 10^{20}$ молекул азота на 0,431 гр. окиси алюминия или $8,07 \cdot 10^{20}$ молекул на 1 гр. Al_2O_3 . Принимая, что площадь поперечного сечения азота $16,1 \text{ \AA}^2$

*¹⁾ Приведенная на рис. 1 схема относится к части каталитической установки, в которой для предотвращения отравления исследуемых образцов окиси алюминия были использованы вакуумные краны из нержавеющей стали.

Видоизменение “способа точки А” измерения поверхности адсорбентов

ТАБЛИЦА 1. Опытные данные, полученные при изучении адсорбции азота и водорода на окиси адюминия

Al ₂ O ₃ +N ₂ , T ₂ =-196°C				:	Al ₂ O ₃ +H ₂ , T ₂ =-196°C			
(P ₀)г	P _г	P' _г	ΔP _г	:	(P ₀)г	P _г	P' _г	ΔP _г
250	53,9	45	8,9	:	320	97,4	50	47,4
241,1	51,3	40	11,3	:	272,6	82,8	40	42,8
229,8	48,1	40	8,1	:	229	70	35	35,0
221,7	46	36	10	:	194,8	59,1	30	29,1
211,7	42,9	35	7,9	:	165,7	50	25	25,0
203,8	40,4	30	10,4	:	140,7	42,6	20	22,6
193,4	38	30	8,0	:	118,1	36	15	21
185,4	35,6	24,9	10,7	:	97,1	29,6	0	29,6
174,7	32,7	25	7,7	:	69,5	21,0	0	21,0
167,0	30,5	20	10,5	:	49,5	15		
156,5	27,5	20	7,5	:				
149,0	25,2	15	10,2	:				
138,8	22,6	15	7,6	:				
131,2	20,1	13	7,1	:				
124,1	18,1	10	8,1	:				
116,0	15,9	10	5,9	:				
110,1	14,1	8	6,1	:				
104,0	12,6	6	6,6	:				
97,4	10,6	3,9	6,8	:				
90,6	8,9	3	5,9	:				
84,7	7,1	2	5,1	:				
79,6	6	2	4,0	:				
75,6	5	0	5,0	:				
70,6	4	0	4,0	:				
66,6	3	0	3,0	:				
63,6	2,4	0	2,4	:				
61,2	1,9			:				

находим, что удельная поверхность исследуемого нами образца составляет 131 м² гр.*).

В заключение нам представляется целесообразным изложить преимущества предлагаемого способа по сравнению со способом точки А, использующим общепринятую методику объемного или весового определения изотермы адсорбции.

*) Результаты сопоставления значений величин поверхности определяемых по описанному способу и методу БЭТ будут приведены в следующем сообщении.

Р. Е. Мардаleyшвили и К. А. Кригер

Для определения числа адсорбированных молекул необходимо знать только объем сосуда 1 и значение давления $(P_0)_M$, отсекаемое кривой перепуска на оси абсцисс. Способ не требует знания объема сосуда с адсорбентом, учета поправок на холодный объем и т.п. Способ свободен от громоздких расчетов, поскольку не требует вычисления изотермы адсорбции, а определение количества адсорбированного газа производится графически и приводится к стандартным условиям по уравнению 7–8. Время, требующееся (после подготовки образца) на измерение адсорбции, построение графика и вычисление площади адсорбента, например, в случае адсорбции N_2 на Al_2O_3 , составляет 20–30 мин.

Литература

- 1) П. Эммет, сб. ст. Катализ, вопросы теории и методы исследования, ст. 328, изд. ИЛ Москва 1955 г.
- 2) P. G. ASKEY and C. G. P. FEACHEM, J. Soc. Chem. Ind., 57, 272 (1938).