

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. А. ЖУХОВИЦКИЙ и Р. Н. РУБИНШТЕЙН

ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ ПОВЕРХНОСТИ АДсорбЕНТА

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 4 III 1949)

Определение поверхности адсорбента по изотерме адсорбции пара является важной задачей адсорбционной техники. Брунауером, Эмметом и Теллером⁽¹⁾ разработаны два метода решения этой задачи. Первый является, однако, эмпирическим, а второй вызвал справедливую критику, так как содержит ряд неосновательных приближений. Попытки уточнения теории Брунауера, Эммета и Теллера не привели к какому-либо методу определения поверхности или другим обозримым результатам и имеют пока лишь принципиальный характер.

Здесь формулируется более строгий метод определения поверхности по изотерме адсорбции. Метод применим для случая, когда теплота адсорбции существенно больше теплоты конденсации. При выполнении этого условия на изотерме адсорбции будет представлена область, в которой завершается заполнение первого слоя и начинается адсорбция во втором. В этой области будет находиться давление, при котором общая адсорбция равна числу молекул в монослое (a_m). Для определения величины поверхности адсорбента важно знать свойства изотермы в этой области.

Точно так же как закон Генри строго верен для малых заполнений, существует асимптотический закон, точно описывающий изотерму вблизи указанной точки. Действительно, в рассматриваемой области можно дать точное выражение для числа молекул во втором слое (x) и числа незаполненных мест (дырок) в первом слое (y):

$$x = \Gamma_2 p; \quad y = 1/\Gamma_1 p.$$

Оба эти выражения являются асимптотическими формулами, в которые переходит уравнение Лэнгмюра при малых и больших давлениях. Существенно, что в рассматриваемой области эти выражения являются строгими, так как, если число дырок мало, то работа создания дырки не зависит от заполнения. Γ_1 содержит как энергию взаимодействия молекулы адсорбата с адсорбентом, так и молекул адсорбата друг с другом. Таким образом, для величины адсорбции a можно написать

$$\frac{a}{a_m} = 1 - \frac{1}{\Gamma_1 p} + \Gamma_2 p. \quad (1)$$

Уравнение (1) содержит три постоянных (a_m , Γ_1 и Γ_2). Необходимо определить область, в которой опытная изотерма подчиняется уравнению (1), и вычислить значение a_m , непосредственно передающее поверхность адсорбента. Уравнение (1) может быть выведено как предельный случай для рассматриваемой области из уравнения

Брунауера, Эммета и Теллера и более строгой теории полимолекулярной адсорбции, развитой нами⁽²⁾. На основе уравнения (1) могут быть построены различные методы определения поверхности из экспериментальной изотермы адсорбции. Так как уравнение (1) содержит три постоянных, то непосредственное выпрямление функции невозможно.

Укажем два пути определения a_m . Дифференцирование уравнения (1) дает

$$\frac{da}{dp} = \frac{a_m}{\Gamma_1} \frac{1}{p^2} + a_m \Gamma_2.$$

Таким образом, в рассматриваемой области должна иметь место линейная зависимость между da/dp и $1/p^2$, что дает возможность определить $k = a_m/\Gamma_1$ и $b = a_m \Gamma_2$.

Из уравнения (1) следует, что

$$a = a_m \text{ при } p = p_m = \frac{1}{\sqrt{\Gamma_1 \Gamma_2}}.$$

Следовательно,

$$p_m = \sqrt{\frac{k}{b}}.$$

Таким образом; определив графически k и b и затем p_m , легко по изотерме найти a_m .

Однако этот метод требует знания производной адсорбции по давлению, что предъявляет повышенные требования к точности эксперимента.

Определение всех постоянных может быть также проведено на основе сравнения опытной изотермы с теоретическими кривыми, построенными на основе уравнения (1). Пусть $a/a_m = v$; $\Gamma_1 p = \eta$; $\Gamma_2/\Gamma_1 = \alpha$. Тогда уравнение (1) примет следующий вид:

$$v = 1 - \frac{1}{\eta} + \alpha \eta.$$

Если в логарифмических координатах отложить семейство кривых $v = f(\eta)$ при различных α , то путем наложения опытной кривой $\lg a = \varphi(\lg p)$ можно найти точку, отвечающую $v = 1$, и таким образом определить a_m .

Достоинством указанных методов является то, что они свободны от допущений и содержат минимальное количество принципиально необходимых постоянных.

Однако рассматриваемая область может оказаться слишком узкой, и это создаст трудности при практическом осуществлении метода. Для расширения области целесообразно учесть следующие члены рассматриваемого разложения. Тогда

$$\frac{a}{a_m} = 1 - \frac{1}{\Gamma_1 p} + \Gamma_2 p + B \left(-\frac{1}{\Gamma_1^2 p^2} + \Gamma_2^2 p^2 \right). \quad (2)$$

Уравнение (2) может быть легко выведено из общей теории полимолекулярной адсорбции⁽²⁾ или из формулы А. Н. Фрумкина.

При этом $B = A - 1$, где $A = K\varepsilon/RT$; здесь K — координационное число на поверхности, ε — энергия взаимодействия двух соседних адсорбированных молекул. В этих обозначениях Γ_1 и Γ_2 имеют следующий вид:

$$\Gamma_1 = \frac{ce^{A/2}}{p_s}, \quad \Gamma_2 = \frac{e^{-A/2}}{p_s}.$$

Здесь $c = \exp \frac{q - \lambda - K \varepsilon / 2}{RT}$; q — энергия взаимодействия адсорбированной в первом слое молекулы с адсорбентом; λ — теплота испарения; p_s — упругость насыщенного пара адсорбата.

Уравнение (2) может быть переписано следующим образом:

$$v = 1 - \frac{1}{\eta} + \alpha \eta + B \left(-\frac{1}{\eta^2} + \alpha^2 \eta^2 \right).$$

Семейство кривых определяется теперь двумя параметрами α и B .

На рис. 1 это семейство дано при следующих значениях параметров: $\alpha = 0; 0,01; 0,02$ и $B = -1; 0; +1; +2$.

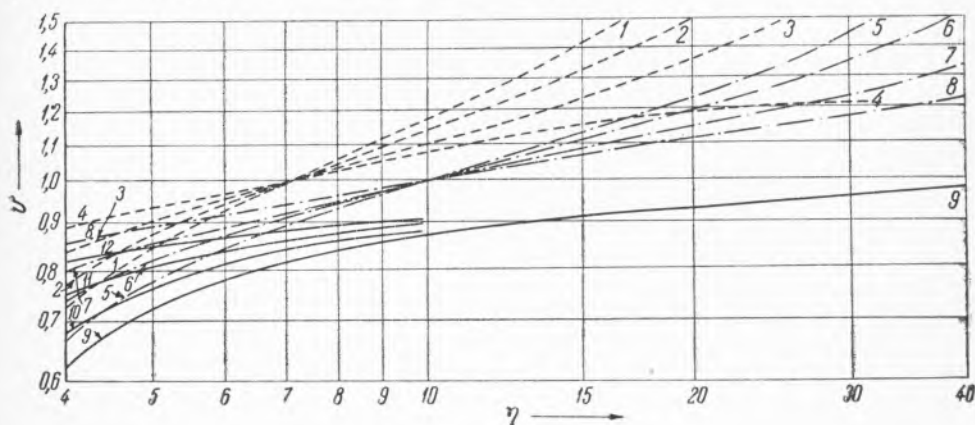


Рис. 1. 1 — $A = 3, \alpha = 0,02$; 2 — $A = 2, \alpha = 0,02$; 3 — $A = 1, \alpha = 0,02$; 4 — $A = 0, \alpha = 0,02$; 5 — $A = 3, \alpha = 0,01$; 6 — $A = 2, \alpha = 0,01$; 7 — $A = 1, \alpha = 0,01$; 8 — $A = 0, \alpha = 0,01$; 9 — $A = 3, \alpha = 0$; 10 — $A = 2, \alpha = 0$; 11 — $A = 1, \alpha = 0$; 12 — $A = 0, \alpha = 0$

Параметр α характеризует тенденцию к образованию второго слоя при незавершенном первом. Три указанные значения α охватывают случай, когда второй слой не образуется ($\alpha = 0$) и когда его образование отвечает сделанному выше предположению о малости теплоты конденсации по сравнению с теплотой адсорбции. Параметр B характеризует взаимодействие адсорбированных молекул между собой. Взяты целые значения B , еще не приводящие к поверхностной конденсации ($B = 3$). $B = -1$ отвечает отсутствию взаимодействия (теория Брунауэра, Эммета и Теллера). Для определения поверхности часть экспериментальной изотермы в логарифмических координатах, нанесенная на кальку, накладывается на кривые рис. 1.

Расчет по этому методу дал для случая адсорбции паров воды на окиси меди⁽³⁾ $a_m = 18$ мг/г. Для азота на промотированном железном катализаторе⁽³⁾ значение a_m , полученное по указанному методу, практически не отличается от полученного по методу Брунауэра, Эммета и Теллера.

Институт стали
им. И. В. Сталина

Поступило
17 II 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ S. Brunauer, P. Emmet and E. Teller. J. Am. Chem. Soc., 59, 1553 (1938).
² А. Жуховицкий и Р. Рубинштейн, ДАН, 65, № 1 (1949). ³ С. Брунауэр, Адсорбция газов и паров, 1948.