

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

П. А. ТЕСНЕР и И. С. РАФАЛЬКЕС

**НОВЫЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ
САЖИ**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 26 VII 1951)

В настоящее время для измерения удельной поверхности сажи применяется молекулярная адсорбция или прямое измерение дисперсности при помощи электронного микроскопа (1). При этом для непористых саж наблюдаются хорошее совпадение удельной поверхности, полученной расчетом из кривых распределения по измерению в электронном микроскопе и из молекулярной адсорбции (2). Метод измерения удельной поверхности дисперсных порошков по измерению проницаемости предложен недавно Б. В. Деягиным (3, 4).

В результате изучения кинетики образования углерода при термическом разложении углеводородов нами разработан новый, кинетический метод измерения удельной поверхности сажи и других непористых или крупнопористых углеродистых материалов. Метод основан на экспериментально установленной особенности разложения углеводородов на поверхности углерода, которое при определенных условиях представляет чисто топохимический процесс роста углеродной поверхности, без образования новых частиц углерода (сажи) как в объеме, так и на поверхности. При этих условиях введенная в зону реакции углеродная поверхность покрывается слоем углерода, который во всех микроскопических подробностях воспроизводит структуру этой поверхности.

Скорость процесса выделения углерода, при прочих равных условиях, пропорциональна поверхности, на которой идет разложение.

Различие в скорости процесса, вызываемое различием свойств углеродных поверхностей, наблюдается только до покрытия поверхности слоем углерода разложения средней толщиной в одно атомное расстояние. Скорость этого процесса может быть достаточно точно измерена простым весовым способом. Хорошая воспроизводимость этих измерений позволила применить их для оценки неизвестной удельной поверхности. Практически оказалось удобнее измерять не абсолютную скорость роста углеродной поверхности, а относительную скорость этого процесса на двух образцах, удельная поверхность одного из которых известна.

Таким образом, предлагаемый метод измерения удельной поверхности заключается в введении на определенное время в реакционную зону, в которой поддерживается постоянная температура и постоянная скорость потока углеводорода, двух равных навесок сажи: исследуемой и эталонной.

Отношение привесов этих двух навесок после опыта дает отношение их удельных поверхностей.

Применяемая для измерения эталонная сажа должна быть непористой и ее удельная поверхность должна быть определена возможно бо-

лее точно, так как этим определяется точность абсолютного значения удельной поверхности исследуемого образца.

Наилучшие результаты дает здесь электронный микроскоп.

В табл. 1 для иллюстрации приведены результаты измерений удельной поверхности различных саж указанным кинетическим методом по сравнению с результатами электронно-микроскопических измерений. В качестве эталонных саж применялись в одном случае термическая дисперсная сажа (удельная поверхность 21 м²/г), а в другом случае ацетиленовая сажа (удельная поверхность 65 м²/г).

Кроме того, в этой же таблице даны результаты измерения удельной поверхности смесей различных саж. При этом смесь получалась простым ссыпанием навесок компонентов в лодочку без какого-либо их перемешивания.

Таблица 1

Результаты различных измерений удельной поверхности саж

С а ж а	По электр- ронному микроско- пу, м ² /г	Вычисл., м ² /г	Кинетический способ			
			эталон: термич. дисперсн. сажа (уд. пов. 21 м ² /г)		эталон: ацетиленовая сажа (уд. пов. 65 м ² /г)	
			относ.	м ² /г	относ.	м ² /г
Термич. дисперсная	21 ²	—	—	—	0,316	20,6
Ацетиленовая	65 ²	—	3,43	72	—	—
Канальн. гранулированная .	80 ⁽²⁾	—	3,95	83	1,36	88
Печная	—	—	1,65	34,6	0,497	32,3
Термическая	10,6*	—	0,606	12,7	0,150	9,7
Канальная	101*	—	5,41	113	1,87	121
С м е с и с а ж						
Ацетилен, 50%						
Канальн. гранулиров. 50%	—	72,5	—	—	1,13	73,5
» » 50%	—	—	—	—	—	—
Термич. дисперсная 50%	—	50,5	—	—	0,84	54,6
Термическая 50%	—	—	—	—	—	—
Канальная 50%	—	55,8	—	—	0,96	62,4
Термическая 50%	—	—	—	—	—	—
Канальн. гранулиров. 50%	—	45,3	—	—	0,785	51,0
» » 20%	—	—	—	—	—	—
Термич. дисперсная 80%	—	32,8	1,58	33,2	—	—
Термическая 80%	—	—	—	—	—	—
Канальная 20%	—	28,7	1,52	31,9	—	—
Ацетилен, 50%	—	—	—	—	—	—
Термич. дисперсная 50%	—	43,0	1,97	41,3	—	—
Ацетилен, 30%	—	—	—	—	—	—
Термическая 70%	—	26,9	1,37	28,8	—	—
Ацетилен, 30%	—	—	—	—	—	—
Термич. дисперсная 70%	—	34,2	1,78	37,4	—	—

* Измерения ВНИИГАЗ'а.

Сравнение результатов кинетических измерений со значениями удельной поверхности, полученными при помощи электронного микроскопа, показывает во всех случаях достаточно хорошее совпадение.

Экспериментальные значения для смесей различных саж также во всех случаях хорошо совпадают со значениями, полученными расчетом по составу смеси на основании электронно-микроскопических значений удельных поверхностей компонентов.

Кинетические измерения проводились при помощи термического разложения бензола в смеси с азотом (15% бензола) в трубчатой печи при температуре реакционного пространства 800°. Навески сажи по 100 мг вводились в реакционное пространство в фарфоровых лодочках. Продолжительность одного опыта — 30 мин.

Расхождение параллельных определений удельной поверхности этим методом не превышает 7—10%, т. е. не больше, чем для адсорбционных измерений. Продолжительность одного определения — около одного часа, что значительно меньше продолжительности адсорбционных, а тем более электронно-микроскопических измерений. В отличие от молекулярной адсорбции, при которой после десорбции адсорбированного газа адсорбент возвращается в исходное состояние, измерение по предлагаемому методу приводит к изменению исследуемого образца вследствие того, что на его поверхности отлагается слой углерода. Для непористых образцов это обстоятельство не имеет существенного значения, так как покрытие частиц даже самых дисперсных саж слоев углерода толщиной в 2—3 атомных расстояния приводит к увеличению удельной поверхности образца не более, чем на 2—5%. Однако при пористой поверхности отложение углерода сопровождается постепенным закрытием пор и уменьшением удельной поверхности.

Поэтому данный метод не годится для измерения удельной поверхности микропористых материалов. Например, им нельзя определить истинную удельную поверхность канальной сажи, так как ее частицы имеют пористую поверхность, но можно найти удельную поверхность этой сажи, соответствующую гладкой поверхности частиц.

Для этого достаточно произвести для одного и того же образца последовательно несколько определений удельной поверхности. При этом по мере закрытия пор и сглаживания поверхности значения удельной поверхности будут падать и после нескольких определений достигнут постоянного значения. Это постоянное значение соответствует сглаженной поверхности сажевых частиц и с точностью до нескольких процентов представляет удельную поверхность исходного образца без учета поверхности поровых каналов.

Таким образом, этот метод, в отличие от адсорбционных методов, позволяет найти удельную поверхность образца, соответствующую его истинной дисперсности, аналогичную удельной поверхности, получаемой расчетом по электронно-микроскопическим измерениям.

Удельная поверхность пористых углеродистых материалов может быть измерена только в том случае, если поры исследуемого образца настолько велики, что его поверхность не меняется при покрытии стенок поровых каналов 1—2 молекулярными слоями углерода. Это может быть легко экспериментально установлено по сохранению постоянного значения удельной поверхности в ряде последовательных определений и имеет место, например, при определении удельной поверхности металлургического кокса.

Описанный метод в настоящее время успешно применяется для оценки дисперсности опытных и промышленных образцов саж.

Авторы выражают благодарность чл.-корр. АН СССР С. З. Рогинскому за интерес к данной работе и ценные советы.

Поступило
12 VI 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. А. Теснер, Сборн. Проблемы кинетики и катализа, 7, изд. АН СССР, 1949, стр. 59. ² R. V. Anderson and P. H. Emmett, Journ. Appl. Phys., 19, 367 (1948). ³ Б. В. Дерягин, ДАН, 53, 627 (1946). ⁴ Б. В. Дерягин, Р. Фридлянд и В. Крылова, ДАН, 61, 653 (1948).