

ВЫЧИСЛЕНИЕ ВЕЛИЧИНЫ ПОВЕРХНОСТИ ПО ДАННЫМ АДСОРБЦИИ ПАРОВ

М. И. Телкин

В ряде случаев важной характеристикой вещества является величина его удельной поверхности, т. е. поверхности, приходящейся на единицу массы. В особенности большое значение имеют определения удельной поверхности гетерогенных катализаторов.

В последние годы получили широкое распространение методы определения удельной поверхности по измерениям физической адсорбции паров. Для вычисления величины поверхности из результатов таких измерений чаще всего применяют уравнение изотермы адсорбции паров, предложенное Брунауэром, Эмметом и Теллером [1]:

$$v = \frac{v_m c p}{(p_0 - p) \left[1 + (c - 1) \frac{p}{p_0} \right]}. \quad (1)$$

В этом уравнении v — количество адсорбированного пара (измеряемое его объемом в газообразном состоянии при нормальных условиях), v_m — значение v , отвечающее образованию мономолекулярного слоя, p — давление пара в равновесии с адсорбированным слоем, p_0 — давление насыщенного пара при температуре, к которой относится изотерма, c — постоянная.

Уравнение (1) позволяет из опытных данных вычислить величину v_m , пропорциональную поверхности адсорбента. Коэффициент пропорциональности определяется толщиной мономолекулярного слоя. Так, например, принимают, что 1 см^3 (нормальные условия) азота, адсорбированный мономолекулярным слоем, занимает площадь $4,6 \text{ см}^2$ при -183°C и $4,4 \text{ см}^2$ при $-195,8^\circ \text{C}$. Эти величины вычислены на основе предположения, что упаковка молекул на поверхности отвечает их упаковке в жидком состоянии.

Теоретический вывод уравнения (1), данный его авторами, доступен критике. Однако, поскольку это уравнение, в определенном интервале давлений, удовлетворительно передает опытные данные, оно может быть успешно использовано для вычисления величины поверхностей.

Задачу нахождения величины v_m из опытных данных обычно решают, следуя авторам уравнения (1), следующим образом. Уравнение (1) может быть представлено в форме:

$$\frac{p}{v(p_0 - p)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{c - 1}{v_m c} \frac{p}{p_0}. \quad (2)$$

Поэтому в области применимости уравнения (1) зависимость $p/v(p_0 - p)$ от p/p_0 выражается графически прямой линией. Эта прямая отсекает на оси ординат отрезок, равный $1/v_m c$, а ее угловой коэффициент равен $(c - 1)/v_m c$. Имея эти две величины, можно определить v_m и c .

Описанный способ расчета отнимает много времени — требуется вычислить величины $p/v(p_0 - p)$ и p/p_0 для различных точек изотермы, построить график и т. д. Поэтому при систематических измерениях удельной поверхности ряда образцов он неудобен.

В лаборатории химической кинетики Физико-химического института им. Л. Я. Карпова при определении удельной поверхности катализаторов по измерениям низкотемпературной адсорбции азота применяется другой, значительно более удобный и быстрый способ расчета.

Он основан на следующих соображениях. Алгебраическое преобразование уравнения (1) дает

$$v_m = v \left(1 - \frac{p}{p_0} \right) \left(1 + \frac{(p_0/p) - 1}{c} \right). \quad (3)$$

Согласно опытным данным по адсорбции азота, уравнение (1) применимо при относительных давлениях p/p_0 от 0,05 до 0,35 ([1] стр. 216, 220). Постоянная c значительно больше единицы, так, при -183°C (температура кипения O_2) она близка к 110, а при $-195,8^\circ \text{C}$ (температура кипения N_2) — близка к 240.

Таким образом даже при наибольшем значении p/p_0 , лежащем в области применимости изотермы (1), т. е. при $p/p_0 = 0,35$, и при -183°C величина $\frac{(p_0/p) - 1}{c}$ близка к 0,17, т. е. невелика по сравнению с единицей; при других условиях она еще значительно меньше. Отсюда следует, что для определения v_m не требуется точного знания c . Ошибка в величине c на 10% при самых неблагоприятных условиях, т. е. при $\frac{(p_0/p) - 1}{c} = 0,17$, привела бы к ошибке в величине v_m , а следовательно, в величине поверхности, лишь на 1,5%, что лежит за пределами точности метода.

Опыт показывает, что величина c очень мало изменяется от адсорбента к адсорбенту. Для 12 адсорбентов, включая столь разнообразные, как железный катализатор, медный катализатор, силикагель, окись хрома, были получены почти совпадающие значения величины $E_1 - E_L$, связанной с c уравнением:

$$c = e^{(E_1 - E_L)/RT}, \quad (4)$$

а именно 840 ± 70 кал/моль ([1], стр. 217). Поэтому для цели определения поверхности можно считать постоянной c не зависящей от природы адсорбента и вычислять ее по уравнению (4) из приведенного значения $E_1 - E_L$. Тогда при помощи уравнения (3) непосредственно находим v_m по опытной величине v . Дальнейшее упрощение вычислений достигается за счет того, что, поскольку величины p_0 и c зависят только от температуры, значения отношения v/v_m для данной температуры и различных величин p могут быть рассчитаны заранее и сведены в таблицу*.

Приводим такие таблицы для наиболее употребительных температур, вычисленные, принимая $E_1 - E_L = 840$ кал/моль (табл. 1 и 2). В заголовке таблиц приведены значения p , ограничивающие область применимости изотермы (1). Содержащиеся в таблицах значения p и v/v_m , выходящие за пределы этой области, служат для интерполяции; они заключены в скобки.

Таблица 1

Адсорбция азота при $-195,8^\circ \text{C}$ (темн. кип. N_2), $p_0 = 760$ мм; $c = 240$; $0,05 \cdot 760 = 38$ мм; $0,35 \cdot 760 = 266$ мм

p	v/v_m	p	v/v_m
(30)	(0,94)	150	1,22
40	0,98	200	1,34
50	1,01	250	1,48
100	1,12	(300)	(1,64)

* Зависимость v/v_m от p близка к линейной, что облегчает интерполяцию. Поэтому целесообразно табулировать v/v_m , а не v_m/v .

Таблица 2

Адсорбция азота при $-182,97^\circ\text{C}$ (темп. кип. O_2),
 $p_0 = 2760 \text{ мм}$; $c = 110$; $0,05 \cdot 2760 = 138 \text{ мм}$; $0,35 \cdot 2760 =$
 $= 966 \text{ мм}$

p	v/v_m	p	v/v_m
(100)	(0,83)	450	1,14
150	0,91	500	1,17
200	0,95	550	1,21
250	1,01	600	1,24
300	1,04	650	1,27
350	1,08	700	1,30
400	1,11	750	1,34

Приложимость к опытным данным изотермы (1) и принятого значения c устанавливается по постоянству величины v_m , вычисленной из нескольких значений v , относящихся к различным p .

Опыт измерения поверхностей различных катализаторов в лаборатории химической кинетики показывает, что такое постоянство v_m действительно имеет место. Величины поверхности, определенные из измерений при различных температурах, также находятся в согласии. Примером могут служить результаты, полученные при измерении поверхности образца катализатора, применяемого в промышленном процессе (табл. 3). Расчет произведен по табл. 1 и 2. Методика измерений была аналогична описанной Эмметтом [2].

Таблица 3

Измерения поверхности катализатора по адсорбции азота

При температуре кипения O_2			При температуре кипения N_2		
p	v на 1 г	v_m на 1 г	p	v на 1 г	v_m на 1 г
171,0	0,68	0,71	130,9	0,85	0,72
255,2	0,71	0,70	189,2	0,96	0,73
347,8	0,76	0,70	247,8	1,12	0,75
413,1	0,79	0,70			
Среднее 0,70			Среднее 0,73		
Удельн. пов. $0,70 \times 4,6 = 3,2 \text{ м}^2/\text{г}$			Удельн. пов. $0,73 \times 4,4 = 3,2 \text{ м}^2/\text{г}$		

ВЫВОДЫ

Предложен простой способ вычисления поверхности по измерениям адсорбции паров.

Он использует изотерму адсорбции Брунауэра, Эмметта и Теллера и опытный факт практической независимости от природы адсорбента отношения количества пара, адсорбирующегося при данных условиях, к количеству, отвечающему мономолекулярному слою (в области применимости указанной изотермы).

Способ испытан при определениях поверхности катализаторов по низкотемпературной адсорбции азота.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
15.III.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Б р у н а у е р, Адсорбция газов и паров, т. I. ГИИИ, М., 1948.
 2. Р. П. Е m m e t t, Advances in Colloid Science, edit. by E. Kraemer т. I, 1942, стр. 1.
-