

УДК 544.723

АНАЛИТИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОР ДЛЯ МОДЕЛИ ОТКРЫТЫХ ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ КАПИЛЛЯРОВ

В.В. Кутаров ^{1*}, Ю.Л. Зуб ²

¹ Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова, НИИ физики
ул. Дворянская 2, Одесса 65026, Украина

² Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова 17, Киев 03164, Украина

В работе представлен метод расчета функции распределения пор по размерам, основанный на формализме теории перколяции и теории капиллярной конденсации. В качестве примера расчета этой функции рассмотрена низкотемпературная адсорбция азота на силикагеле Davisil.

ВВЕДЕНИЕ

Одной из наиболее важных характеристик пористых сред является функция распределения пор по размерам (ФРПР). В области нанопор экспериментальные методы получения ФРПР основаны на информации о петле гистерезиса. В этом случае ФРПР рассчитывают по ее адсорбционной и десорбционной ветвям. Расчет ФРПР для мезопористых тел основан на формализме теории капиллярной конденсации и ее определяющем уравнении – уравнении Кельвина [1]. Как правило, при этом рассматривается петля гистерезиса H1, характерная для адсорбентов с корпускулярной структурой. Стохастическая геометрия корпускулярных адсорбентов очень сложна. По этой причине при анализе данных адсорбционного эксперимента, в качестве первого приближения принимают модель эффективных сферических либо цилиндрических пор [2].

В 1945 г. Уиллер, взяв за основу модель открытого цилиндрического капилляра, предложил метод расчета ФРПР. Впоследствии его подход был развит в работах Баррета-Джойнера-Халенда, Крестона-Инкли и Долимера-Хилла. Анализ этих методов расчета ФРПР дан в работе [3]. Недавно на основе подхода Уиллера, было предложено обобщенное уравнение, которое позволяет получить ФРПР для пор сферической, цилиндрической и щелевидной форм [4].

В настоящее время для исследования процессов адсорбционного гистерезиса успешно применяется формализм теории перколяции.

В работе [5] рассмотрены процессы заполнения и выхода несмачивающей жидкости из нанопористого тела для модели сферических пор. Однако, в силу специфических особенностей термодинамической системы, рассчитываемой в работе [5], при анализе гистерезиса не учитывалось влияние на процесс заполнения и выхода жидкости из пор устойчивой пленки конденсата на стенках пор, что является определяющим в методе Уиллера.

Целью данной работы является теоретическое обоснование метода расчета ФРПР, основанного на формализме теории перколяции, развитой в [5], и теории капиллярной конденсации, на которой основан метод Уиллера.

ТЕОРИЯ

Прежде всего определим в качестве модельной поры открытый цилиндрический капилляр. Будем дополнительно полагать, что цилиндры гомотетичны друг другу так, что их длина $l(R)$ прямо пропорциональна радиусу R , а активные центры распределены по поверхности цилиндра с равномерной, непрерывной плотностью.

Предположим, что распределение пор по размерам $f(R)$ является пространственно-однородным. В первом приближении не будем учитывать перколяционные эффекты, связанные с величиной разброса радиуса пор. Процесс капиллярной конденсации носит флуктуационный характер. В первом приближении будем полагать отсутствие взаимодействия между флуктуациями. Независимость процессов, проходящих в данной поре, от процессов,

* контактный автор v.kutarov@onu.edu.ua

проходящих в поре, предшествующей данной, можно рассматривать лишь для адсорбционной ветви петли гистерезиса и то – не вполне строго [6].

В теории перколяции при рассмотрении процесса взаимодействия газов (паров) с нанопористым адсорбентом определяющей является восприимчивость термодинамической системы, вычисленной для адсорбционной либо десорбционной ветвей петли гистерезиса. Используя формулу, определяющую восприимчивость ε на адсорбционной петле гистерезиса [5], запишем для модели открытого цилиндрического капилляра следующее уравнение:

$$\varepsilon = \frac{d}{dp} V_k(R) \approx n(\theta - \theta_c)^{1-\chi} f(R) \frac{dR}{dp}. \quad (1)$$

В уравнении (1) $V_k(R)$ – объем капиллярного конденсата; p – равновесное давление адсорбата в объемной фазе на адсорбционной ветви петли гистерезиса; n – параметр гомотетичности; θ и θ_c – доля доступных пор и критическая доля доступных пор; χ – критический показатель бесконечного кластера заполняемых пор; для 3D-системы $\chi = 0,42$ [5]. Тогда из уравнения (1) получаем следующее уравнение для расчета ФРП:

$$f(R) \approx \frac{(\theta - \theta_c)^{\chi-1}}{n} \frac{d}{dp} V(p) \left(\frac{dR}{dp} \right)^{-1}. \quad (2)$$

Сделаем ряд замечаний в отношении уравнения (2). Дифференциальная функция распределения пор по радиусам $f(R)$ нормирована условием

$$\int_R f(R) dR = V_k. \quad (3)$$

Для удобства сравнительного количественного и качественного анализа дифференциальных функций распределения пор по радиусам для различных адсорбционных систем целесообразно функцию $f(R)$ перенормировать и представлять в следующем виде:

$$\phi(R) = \frac{f(R)}{\int_R f(R) dR}. \quad (4)$$

Использование в качестве конечного результата функции $\phi(R)$ позволяет не принимать во внимание пропорциональный множитель при расчетах по уравнению (2). Таким образом, расчет функции $\phi(R)$ сводится к определению по экспериментальной изотерме

адсорбции величины восприимчивости адсорбционной системы ε и производной от изменения величины радиуса при изменении давления. Величина восприимчивости ε может быть рассчитана либо аналитически, если известно уравнение адсорбционной ветви петли гистерезиса, либо численно, по экспериментальным данным, описывающим адсорбционную ветвь.

Для расчета производной по давлению от функции $R(p)$ воспользуемся уравнением, определяющим радиус открытого цилиндра при капиллярной конденсации [7]

$$R = t_c + \frac{\gamma V_l}{RT} \frac{1}{[-\ln x_a - F(t)]}. \quad (5)$$

В уравнении (5) t_c и t – критическая толщина пленки адсорбата и толщина пленки адсорбата, соответствующая относительному давлению x_a , при $t > t_c$; γ и V_l – поверхностное натяжение и мольный объем жидкого адсорбата при температуре T ; x_a – относительное давление адсорбата в объемной фазе при температуре T ; $F(t)$ – функция, определяющая потенциальное поле адсорбента.

В теории полимолекулярной адсорбции Френкеля-Холси-Хилла (ФХХ) в первом приближении принимают, что пленка адсорбата и объемная жидкость идентичны по строению и записывают следующее уравнение для функции $F(t)$ [7]:

$$F(t) = bt^{-\beta}; \quad \beta = \frac{1}{\alpha}. \quad (6)$$

В уравнении (6) b и α – параметры уравнения изотермы адсорбции ФХХ.

Дифференцируя уравнение (5) по x_a , получим следующее уравнение для производной от функции $R(x)$:

$$\frac{dR}{dx_a} = \frac{\gamma V_l}{RT} \frac{1 - xb\beta t^{-(1+\beta)} \frac{dt}{dx_a}}{x(-\ln x_a - bt^{-\beta})^2}. \quad (7)$$

В исходном уравнении (1) дифференцирование в правой и левой частях проводилось по p . Умножая левую и правую часть уравнения (1) на величину давления насыщения в объемной фазе при температуре T – P_s , уравнение (2) следует переписать в виде

$$f(R) \approx \frac{(\theta - \theta_c)^{\beta-1}}{n} \frac{d}{dx_a} V(x_a) \left(\frac{dR}{dx_a} \right)^{-1}. \quad (8)$$

Уравнения (4), (7) и (8) в дальнейшем будут взяты за основу для расчета ФРП по экспериментальной изотерме адсорбции.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве примера расчета ФРП по уравнениям (4), (7) и (8) рассмотрим низкотемпературную адсорбцию азота на силикагеле Davisil [8]. Рассматриваемая изотерма представлена на рис. 1.

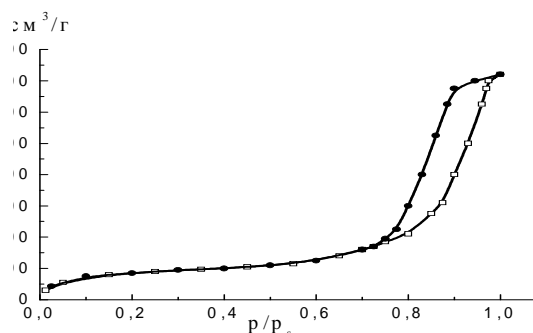


Рис. 1. Изотерма адсорбции-десорбции азота на материале Davisil; □ – адсорбция, ● – десорбция

Данную изотерму адсорбции будем описывать уравнениями ФХХ [1]

$$t = \frac{V}{V_{mon}} = \left(\frac{b}{-\ln x_a} \right)^\alpha. \quad (9)$$

В уравнении (9) V и V_{mon} – величина адсорбции при относительном давлении адсорбата в объемной фазе x_a и для монослойного заполнения соответственно. Для определения параметров b и α по экспериментальным данным уравнение изотермы адсорбции переписывается в следующем виде:

$$\ln V = \alpha \ln b - \alpha \ln(-\ln x_a). \quad (10)$$

На рис. 2 анализируемая изотерма представлена в координатах уравнения (10). Эта изотерма во всем диапазоне величины относительного давления адсорбата в объемной фазе лианеризуется в виде четырех отрезков. Крайняя правая точка для первого отрезка с координатами $x_{mon}=0,106$; $V_{mon}=66,7$ определяет состояние насыщенного монослоя. Крайняя правая точка с координатами $x_p=0,77$; $a_p=180$ определяет состояние насыщенного полислоя. Справа от точки с координатами (a_p, x_p) пленка адсорбата теряет устойчивость и пора спонтанно заполняется капиллярным конденсатом.

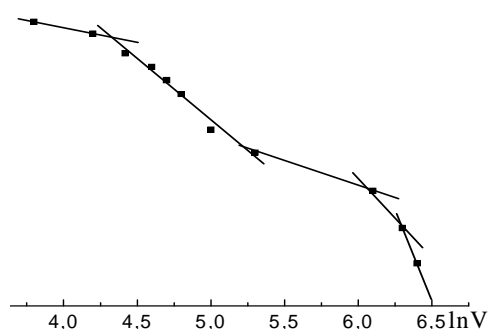


Рис. 2. Изотерма адсорбции азота в координатах уравнения (10), $Y = \ln(-\ln x_a)$

Интересно отметить, что справа от точки с координатами (a_p, x_p) процесс капиллярной конденсации характеризуется, согласно рис. 2, ломаной линией, состоящей из двух отрезков. Это свидетельствует о том, что в точке с координатами $x \approx 0,9$ изменяются количественные характеристики процесса.

Теоретически уравнение (9) было предложено лишь для описания полислоистой пленки конденсата и, по сути, является уравнением состояния изотермы адсорбции в интервале относительных давлений адсорбата в объемной фазе $x_{mon} \leq x \leq x_p$. Уравнение (9) неприменимо справа от точки потери устойчивости пленки конденсата. Однако формально отрезки ломаной на рис. 2 справа от точки с координатами (a_p, x_p) можно представить уравнением (9).

Все расчеты процессов капиллярной конденсации предполагают вычисление функции $F(t)$ при $t > t_k$. Фактически для $x > x_p$ величина t не имеет физического смысла, определенного в теории ФХХ. Она по сути является некоторой эффективной величиной, позволяющей рассчитать функцию $F(t)$ для $t > t_k$. Тогда параметры уравнения (9), определенные из рис. 2, рассчитанные согласно зависимости (10), будут иметь следующие значения:

- 1) $0,1 \leq x \leq 0,77$ – $\alpha=0,48$; $b=1,92$;
- 2) $0,77 < x \leq 0,9$ – $\alpha=0,74$; $b=1,45$;
- 3) $0,9 < x \leq 0,95$ – $\alpha=0,55$; $b=3,2$;
- 4) $0,95 < x \leq 0,98$ – $\alpha=0,084$; $b=3,2 \cdot 10^{10}$.

Таким образом, уравнение (9) с определенными выше параметрами определяет адсорбционную ветвь петли гистерезиса, представленную на рис. 1, с максимальным относительным отклонением $\pm \delta = 8,7\%$.

Теперь, когда известно уравнение, кусочно-гладко описывающее изотерму адсорбции, можно приступить непосредственно к расчету ФРПР. Необходимые для расчета теплофизические характеристики адсорбата равны:

$$\gamma = 10,5 \cdot 10^{-3} \frac{\text{Н}}{\text{М}}; \quad V_R = 40,5 \cdot 10^{-6} \frac{\text{М}^3}{\text{моль}}$$

ван-дер-ваальсовский диаметр молекулы:

$$\sigma = 3,15 \cdot 10^{-10} \text{ м [9].}$$

Прежде всего, необходимо вычислить величину восприимчивости ε по адсорбционной ветви петли гистерезиса в области капиллярной конденсации. Сделаем это сначала аналитически. Учитывая характер изотермы адсорбции, имеющей, согласно рис. 2, кусочно-гладкий характер для функции (9), получим следующее уравнение изотермы в интервале $0,75 \leq x \leq 0,98$:

$$V_x = V_{\text{mon}} \left[\left(\frac{m_1}{-\ln x_a} \right)^{n_1} + \left(\frac{m_2}{-\ln x_a} \right)^{n_2} - \left(\frac{m_3}{-\ln x_a} \right)^{n_3} + \left(\frac{m_4}{-\ln x_a} \right)^{n_4} \right]. \quad (12)$$

Здесь следует сделать замечание по поводу уравнений (9) и (12). Уравнение (9) дает возможность рассчитать величину t лишь для каждого интервала изменения величины x по отдельности. Оно позволяет определить величину t с высокой степенью точности. Уравнение (12) дает непрерывное описание изотермы в целом для $t > t_k$.

С использованием уравнения (12) для величины восприимчивости можно записать следующее выражение:

$$\frac{d}{dx_a} V(x_a) = \frac{V_{\text{mon}}}{x(-\ln x_a)} \times \left[\frac{n_1}{m_1} \left(\frac{m_1}{-\ln x_a} \right)^{n_1} + \frac{n_2}{m_2} \left(\frac{m_2}{-\ln x_a} \right)^{n_2} - \frac{n_3}{m_3} \left(\frac{m_3}{-\ln x_a} \right)^{n_3} + \frac{n_4}{m_4} \left(\frac{m_4}{-\ln x_a} \right)^{n_4} \right]. \quad (13)$$

Параметры уравнений (12) и (13) равны: $n_1 = 0,48$; $m_1 = 1,92$; $n_2 = 3,2$; $m_2 = 0,14$; $n_3 = 4,68$; $m_3 = 0,096$; $n_4 = 4,44$; $m_4 = 0,14$.

Теоретически формула (13) вполне корректна. Однако, чтобы проверить корректность ее практического применения, величину восприимчивости ε по адсорбционной ветви

петли гистерезиса рассчитывали также по формуле приближенного дифференцирования, основанной на интерполяционной формуле Ньютона в программе Matlab. Сравнение результатов расчетов величины восприимчивости ε , проведенных аналитически по формуле (13) и методом численного дифференцирования, показало хорошее совпадение. Если проводить численное дифференцирование по сглаженной изотерме, то ошибка в расчетах меньше, по сравнению с расчетами по формуле (13). Однако для практического применения оба подхода одинаково приемлемы, так как ошибка в расчетах обусловлена, в основном, процедурой дифференцирования.

Далее, для расчетов необходимо определить производную от радиуса по величине относительного давления адсорбата в объемной фазе x_a . Используя формулы (7) и (9), получим

$$\frac{dR}{dx_a} = \frac{\gamma V_i}{RT} \frac{1}{x \left[-\ln x_a - b_i b_i^{-\beta \alpha_i} (-\ln x)^{\beta \alpha_i} \right]} \times \left[1 - \frac{\alpha_i b_i b_i^{-\alpha_i \beta}}{\alpha_i (-\ln x_a)^{(1-\alpha_i \beta)}} \right]; i = 2, 3, 4 \text{ из (11).} \quad (14)$$

Расчет величины радиуса поры проводится по формуле (5), преобразованной с учетом теплофизических характеристик адсорбата, к следующему виду:

$$R = 8,4 \cdot 10^{-10} \times \left\{ 1 + 0,88 \frac{1}{-\ln a - b_i b_i^{-\alpha_i \beta} (-\ln x_a)^{\alpha_i \beta}} \right\}. \quad (15)$$

В формуле (15) величина радиуса определяется в метрах. Таким образом, уравнения (4), (8), (12), (14) и (15) дают возможность получить ФРПР по адсорбционной ветви петли гистерезиса. На рис. 3 представлена функция распределения пор по размерам, рассчитанная по приведенным уравнениям.

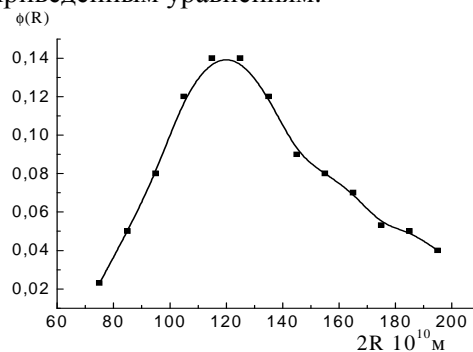


Рис. 3. Функция распределения $\phi(R)$ по величине радиуса пор

Сделаем ряд замечаний по характеру ФРПР, представленной на рис. 3. Прежде всего следует отметить, что расчет ФРПР, проведенный в данной работе аналитически, определил область мезопор в интервале $70 \leq 2R \cdot 10^{10} \leq 270$, что в общем совпадает с результатами, представленными в работе [8]. В то же время сам график ФРПР, полученный аналитически, по своему характеру более полно отвечает термодинамическим особенностям процесса капиллярной конденсации. Это график нормального распределения с практически нулевым эксцессом и небольшой положительной асимметрией. Близость ФРПР для рассматриваемой адсорбционной системы к нормальному распределению может рассматриваться как признак того, что восприимчивость на адсорбционной ветви для отдельного элемента пористой среды – величина, независящая от состояния элемента пористой среды, предшествующего заполняемому, что соответствует представлению об отсутствии эффекта блокировки пор в процессе адсорбции [6]. Однако, о чем свидетельствует отклонение полученной ФРПР от нормальной в области $R > 150 \cdot 10^{-10}$ м, в этой области возможна блокировка пор и в процессе адсорбции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. – Москва: Мир, 1984. – 306 с.
2. Карнаушов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. – Новосибирск: Наука, 1999. – 469 с.
3. Крестон Р., Инкли Ф. Катализ. Труды I Международного конгресса. – Москва: ИЛ, 1960. – С. 167–171.
4. Школьников Е.И., Сидорова Е.В. Аналитическое уравнение для расчета распределения пор по размерам из адсорбционных данных // Доклады РАН. – 2007. – Т. 412, № 3. – С. 357–360.
5. Борман В.Д., Грехов А.М., Троян В.И. Исследование перколяционного перехода в системе несмачивающая жидкость – нанопористое тело // ЖЭТФ. – 2000. – Т. 118, № 1(7). – С. 193–206.
6. Everett D.H. The use of gas adsorption for the characterization of porous solids // Characterisation of Porous Solids / Eds. S.J. Gregg, K.S.W. Sing, H.F. Stoeckli. – London: Academic Press, 1979. – P. 229–234.
7. Брукхофф И.К.П., Линсен Б.Г. Исследование текстуры адсорбентов и катализаторов // Строение и свойства адсорбентов и катализаторов / под ред. Б.Г. Линсена. – Москва: Мир, 1973. – С. 23–79.
8. Kuchma O.V., Zub Yu.L., Dabrowski A. Mesoporous adsorptive materials modified by calyx [4] arenes, crown-ethers and cyclodextrins functional groups // Theoretical and experimental studies of interfacial phenomena and their technological applications: Proc. X Ukrain.-Polish Symp. (2006, Lviv, Ukraine). – P. 187–190.
9. Рид Р., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. – Ленинград: Химия, 1971. – 701 с.

Поступила 31.05.2011, принята 06.06.2011

Аналітичне рівняння функції розподілу пор для моделі відкритих циліндричних капиллярів

В.В. Кутаров, Ю.Л. Зуб

Одеський національний університет ім. І.І. Мечникова, НДІ фізики
вул. Дворянська 2, Одеса 65026, Україна, v.kutarov@onu.edu.ua

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова 17, Київ 03164, Україна

У роботі представлено метод розрахунку функції розподілу пор за розмірами, який ґрунтується на формалізмі теорії перколяції та теорії капілярної конденсації. Як приклад розрахунку цієї функції розглянута низькотемпературна адсорбція азоту на силікагелі Davisil.

Analytical Equation of Pore Distribution Function for Open Cylindrical Capillarities Model

V.V. Kutarov, Yu.L. Zub

Mechnickov National University of Odessa, Physical Research Institute
2 Dvoryanskaya Street, Odessa 65026, Ukraine, v.kutarov@onu.edu.ua

Chuiiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
17 General Naumov Street, Kyiv 03164, Ukraine

A method has been proposed of calculation of pore size distribution function based on formalism of percolation theory and theory of condensation in capillaries. Calculation of this function for low temperature nitrogen absorption on silica gel Davisil has been discussed as an example in this work.