

УДК 544.72

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ НЕКОТОРЫХ УРАВНЕНИЙ ИЗОТЕРМ АДСОРБЦИИ

О.А. Камалян¹, А.В. Степанян², А.В. Саргсян², В.А. Саркезьян¹, Т.О. Камалян¹

¹ Ереванский государственный университет
ул. Алека Манукяна 1, Ереван 0025, Армения

² Арцахский государственный университет
ул. М. Гоша 5, Степанакерт

На основании результатов обработки многочисленных данных по адсорбции бензола на поверхности кремнеземов с привитыми поверхностными соединениями показано, что для определения текстурных параметров и фрактальной размерности их поверхности, возможности уравнения изотермы адсорбции БЭТ сильно ограничены. Для более надежного определения структурных характеристик таких сорбентов вместо уравнения БЭТ предлагается применить уравнение изотермы адсорбции ГАБ или Арановича.

ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на существенные ограничения, классическое уравнение изотермы многослойной адсорбции БЭТ [1] широко используется при определении емкости адсорбционного монослоя и других физико-химических величин, необходимых для нахождения текстурных характеристик пористых тел различной природы. Во-первых, это связано с общедоступностью его применения, во-вторых, оно рекомендовано IUPAC для оценки удельной поверхности в интервале относительных давлений паров адсорбата $0,05 < P/P_s < 0,35$, так как обычно в этой области экспериментальные данные расположены на прямой, построенной в координатах БЭТ. В случае химически модифицированных сорбентов (ХМС), особенно с привитыми к поверхности органическими фрагментами, область относительных давлений адсорбата, при которой соблюдается уравнение БЭТ, еще более сужается вследствие резкого изменения химической природы исходного сорбента.

С целью увеличения надежности расчетов по изотермам адсорбции многими авторами были предприняты попытки описания этого процесса с учетом различных моделей или с применением инертных адсорбатов (азот, аргон, криптон) для исключения их специфических взаимодействий с адсорбентом. Однако из-за того, что при использовании этих адсорбатов для изучения сорбционных характеристик адсорбентов, особенно с

привитыми поверхностными соединениями, условия измерения изотерм адсорбции (около -193°C) сильно отличаются от условий их практического применения, полученные данные теряют свою практическую значимость. Как отмечается многими авторами [2], в этом плане в качестве адсорбата-щупа бензол имеет определенные преимущества, во-первых, из-за того, что его посадочная площадка близка к посадочным площадкам силанов, которые чаще всего используются в качестве модификаторов поверхности кремнеземов, во-вторых, условия изучения адсорбции бензола близки к условиям их практического применения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И МЕТОДЫ РАСЧЕТОВ

Эксперименты проводились в вакуумной установке, схема которой приведена на рис. 1. Она позволяет не только провести химическое модифицирование поверхности кремнезема парами модификаторов, но и исследовать адсорбционные свойства полученных ХМС гравиметрическим методом. Образец кремнезема в виде таблетки, спрессованной без связующего под давлением 1500 кГ/м^2 , массой $\sim 0,1 \text{ г}$ и размерами $1 \times 1 \times 0,1 \text{ см}^3$, подвешенной к тонкой кварцевой спирали (чувствительность $4,35 \cdot 10^{-3}$), подвергали термовакуумной обработке при 500°C ($\sim 10^{-4}$ Тор) в течение 2 ч. После быстрого принудительного охлаждения образца до комнатной температуры, из ампулы 4 в гильзу с образцом впускались пары стирола.

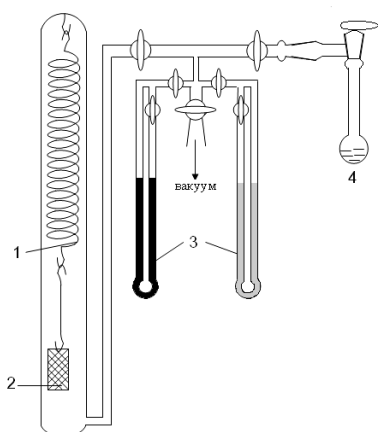


Рис. 1. Схема вакуумной установки для химического модифицирования поверхности кремнезема и исследования сорбционных свойств полученных ХМС; 1 – кварцевая спираль, 2 – таблетированный образец кремнезема, 3 – манометры, 4 – ампула для модификатора или адсорбтива

В этих условиях происходит хемосорбция стирола на поверхности кремнезема за счет поверхностных напряженных силоксановых мостиков, образующихся при частичном дегидроксилировании поверхности кремнезема [3]. После удаления с поверхности кремнезема части нехемосорбированного стирола вакуумированием при комнатной температуре проводили измерение изотерм адсорбции азота и бензола на поверхности химически модифицированного кремнезема.

Для описания процесса адсорбции бензола и азота на поверхности различных кремнеземов нами была исследована возможность применения вместо двухпараметрического уравнения БЭТ (1) трехпараметрического уравнения изотермы адсорбции Гугенгейма, Андерсена, де Бура (ГАБ) (2) и уравнения Арановича (3) [4]

$$F(БЭТ) \equiv \frac{a_0}{(1-a_0)v(a_0)} = \frac{1}{C_B v_{mB}} + \frac{C_B - 1}{C_B v_{mB}} a_0, \quad (1)$$

$$F(ГАБ) \equiv \frac{a_0}{(1-ka_0)v(a_0)} = \frac{1}{C_G k v_{mG}} + \frac{C_G - 1}{C_G v_{mG}} a_0, \quad (2)$$

$$F(A) \equiv \frac{p/p_s}{v(a_0)(1-p/p_s)^{1/2}} = \frac{1}{C_A v_{mA}} + \frac{p}{v_{mA} p_s}, \quad (3)$$

где $v(a_0)$ – количество адсорбата на поверхности 1 г адсорбента при $a_0 = p/p_s$; v_{mB} , v_{mG} и v_{mA} – емкость адсорбционного монослоя по БЭТ, ГАБ и Арановичу соответственно; C_B , C_G и C_A – постоянные. Исходя из предположения,

что состояние адсорбата в адсорбционных слоях выше первого отличается от соответствующей жидкости, в уравнении адсорбции ГАБ вводится дополнительный параметр k . Он является критерием разности свободной энтальпии (стандартного химического потенциала) жидкого сорбата и молекул, находящихся во втором и последующих адсорбционных слоях [5, 6]. Варьированием параметра k можно достичь соблюдения линейности уравнения ГАБ в соответствующих координатах вплоть до $p/p_s = 0,80$ (рис. 2).

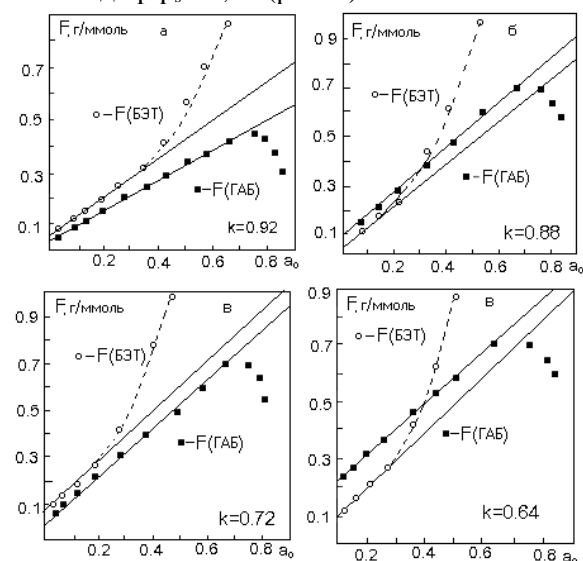


Рис. 2. Расположение экспериментальных точек, полученных по адсорбции бензола при 20°C, на прямых, построенных в координатах БЭТ и ГАБ, для кремнеземов: исходного (а) и с привитым к его поверхности стиролом (б – 2, в – 3, г – 5 мас.%)

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В результате обработки многочисленных данных по адсорбции азота и бензола на поверхности кремнеземов с привитыми фрагментами олигостирола (табл. 1) по уравнениям ГАБ и БЭТ было определено, что всегда наблюдаются следующие закономерности (это также отмечено в [6])

$v_{mB}(БЭТ) < v_{mG}(ГАБ)$ и $C_B(БЭТ) > C_G(ГАБ)$. Обычно $k < 1$, а при $k = 1$ уравнение (2) превращается в уравнение БЭТ, следовательно $v_{mB}(БЭТ) = v_{mG}(ГАБ)$, $C_B(БЭТ) = C_G(ГАБ)$.

Параметр k в уравнении ГАБ можно интерпретировать также как показатель отличия исследуемого адсорбента от модельного, для которого в достаточной степени соблюдаются допущения теории полимолекулярной адсорбции БЭТ.

Табл. 1. Результаты расчетов изотерм адсорбции азота и бензола по БЭТ и ГАБ

а, % стирола по массе SiO ₂	V _{мв} , ммоль/г	C _B	V _{тг} , ммоль/г	C _G	k
по азоту					
0	3,49	24,15	4,13	20,18	–
1,0	3,16	22,19	3,86	19,36	–
2,0	3,08	20,85	3,45	18,24	–
3,0	2,86	18,32	2,76	15,73	–
4,0	2,67	16,96	2,29	13,98	–
5,0	2,51	15,87	1,98	12,80	–
по бензолу					
0	1,27	15,77	1,66	13,65	0,92
1,0	1,19	14,25	1,35	12,47	0,90
2,0	1,02	12,34	1,22	11,36	0,88
3,0	0,93	10,48	1,16	9,75	0,72
4,0	0,90	9,70	1,08	7,12	0,69
5,0	0,84	6,63	0,91	5,67	0,64

Этот параметр, по-видимому, может служить также мерой химического модифицирования поверхности минеральных сорбентов различными органическими фрагментами при использовании уравнения ГАБ для определения текстурных параметров ХМС, особенно при использовании бензола в качестве адсорбата. Об этом свидетельствуют данные, приведенные на рис. 3.

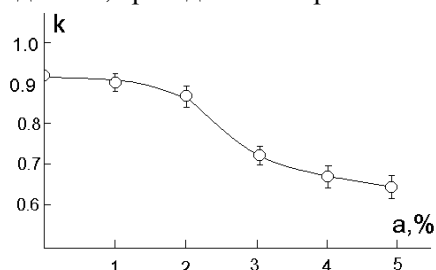


Рис. 3. Зависимость параметра k от количества стирола, привитого к поверхности кремнезема

При увеличении количества стирола, привитого к поверхности пористого кремнезема, не только существенно уменьшается область относительного давления паров бензола, где соблюдается линейность уравнения БЭТ в соответствующих координатах, но и наблюдается уменьшение параметра k в уравнении ГАБ. Следовательно, несмотря на некоторые трудности, возникающие при расчетах, использование вместо двухпараметрического уравнения изотермы адсорбции БЭТ трехпараметрического ГАБ позволяет не только увеличить надежность определения структурных характеристик сорбентов по адсорбции бензола, но и проследить за изменением природы поверхности сорбентов при их химическом модифицировании.

Известно, что уравнение изотермы адсорбции Арановича хорошо описывает экспериментальные данные по адсорбции азота на поверхности различных сорбентов до $p/p_s = 0,80-0,85$. Как показали результаты расчетов, это уравнение с большим успехом можно применить также при изучении адсорбции бензола на поверхности различных сорбентов, в том числе и с привитыми органическими фрагментами.

На рис. 4. представлены экспериментальные данные по адсорбции бензола на поверхности кремнезёмов, полученных в магнитных полях различных частот [7].

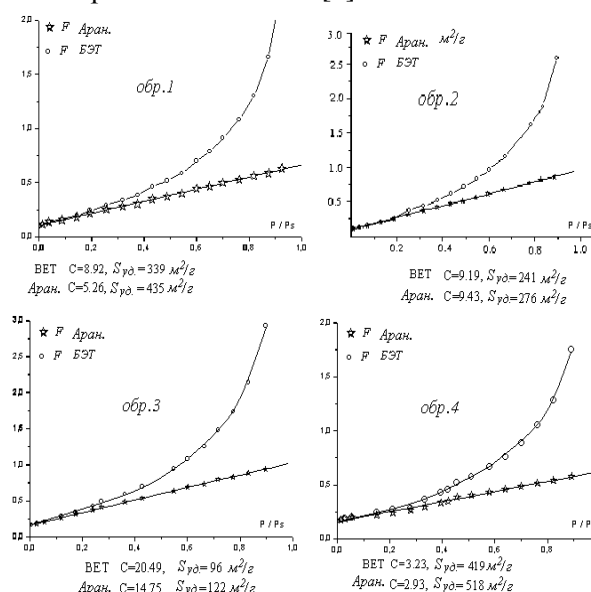


Рис. 4. Расположение экспериментальных точек (адсорбция бензола при 20°C) на прямых в координатах БЭТ и Арановича для кремнезёмов, полученных в магнитных полях разных частот

Легко убедиться, что в отличие от изотермы БЭТ, экспериментальные точки чуть ли не идеально лежат на прямой, соответствующей уравнению изотермы адсорбции Арановича в очень широком интервале относительных давлений паров бензола. Расчеты по уравнению Арановича удельных поверхностей кремнезёмов, полученных в переменных магнитных полях различных частот, позволили с большой надежностью выявить различия в их фрактальных размерностях (табл. 2). Попытки определения фрактальной размерности кремнезёмов с использованием уравнения БЭТ не дали удовлетворительных результатов, по-видимому, из-за неточностей в определении удельных поверхностей по различным адсорбатам.

Табл. 2. Результаты расчетов текстурных параметров кремнезёмов по уравнению изотермы адсорбции Арановича

Параметры	Частота магнитного поля, Гц					
	фон	20	30	40	50	60
$S_{уд}$ (по N_2), $M^2/Г, 16,2 \text{ \AA}^2*$	200	205	190	130	450	215
$S_{уд}$ (по $CHCl_3$), $M^2/Г, 28,5 \text{ \AA}^2$	195	185	178	125	375	207
$S_{уд}$ (по C_6H_6), $M^2/Г, 41 \text{ \AA}^2$	192	172	170	120	335	205
$S_{уд}$ (по C_6H_{14}), $M^2/Г, 51,5 \text{ \AA}^2$	188	165	164	120	310	200
$S_{уд}$ (по C_9H_{12}), $M^2/Г, 62,3 \text{ \AA}^2$	185	158	160	120	290	195
$V_{уд}$ (по бензолу), $см^3/Г$	452	56	479	250	433	470
$d_{макс.}, \text{ \AA}$	76	55,9	80	210	40	480
фрактальная размерность, D	2,112	2,380	2,256	2,131	2,650	2,133

* посадочная площадка адсорбата

Таким образом, краткий анализ результатов расчетов по различным уравнениям изотерм адсорбции указывает на необходимость серьезного пересмотра возможностей классического уравнения изотермы полислойной адсорбции БЭТ, которое, несмотря на существенные недостатки, все еще широко используется на практике для определения емкости адсорбционного монослоя и других текстурных характеристик пористых тел различной химической природы. Для сорбентов с приви-

тыми поверхностными соединениями можно рекомендовать уравнение ГАБ, а для оксидов – уравнение Арановича.

ЛИТЕРАТУРА

1. Brunauer S. The Adsorption of Gases and Vapours. – Oxford: Clarendon Press, 1945. – 511 p.
2. Химия привитых поверхностных соединений / под ред. Г.В. Лисичкина. – Москва: ФИЗМАТЛИТ, 2003. – 592 с.
3. Nasuto R., Rozyllo I.K., Mushegyan A.V. et al. Silica gel modified by styrene as a packing for gas chromatography // Chem. Anal. (Warsaw). – 1994. – V. 39, N 309 – P. 310–317.
4. Aranovich G.L., Donohue M.D. A new approach to analysis of multilayer adsorption // J. Colloid Interface Sci. – 1995. – V. 173. – P. 515–520.
5. Bizot H. Using the GAB Model to Construct Sorption Isotherms. – London: Applied Science Publishers, 1983. – P. 43–54.
6. Timmermann E.O. Multilayer sorption parameters: BET or GAB values? // Colloid Surf. A. – 2003. – V. 220. – P. 235–260.
7. Камалян О.А., Степанян А.В., Саркесизян В.А., Камалян Т.О. Влияние переменного магнитного поля на формирование структуры кремнезема // Актуальные проблемы химии и физики поверхности: тез. докл. Всеукр. конф. с междунар. участием (11–13 мая 2011, Киев, Украина). – С. 153–154.

Поступила 25.05.2011, принята 06.06.2011

Порівняльний аналіз деяких рівнянь ізотерм адсорбції

О.А. Камалян, А.В. Степанян, А.В. Саргсян, В.А. Саркесизян, Т.О. Камалян

Єреванський державний університет, вул. Алека Манукяна 1, Єреван 0025, Вірменія
2 Арцахський державний університет, вул. М. Гоша 5, Степанакерт

На підставі результатів обробки чисельних даних по адсорбції бензолу на поверхні кремнеземів з прищепленими поверхневими сполуками показано, що для визначення текстурних параметрів і фрактальної розмірності їхньої поверхні можливості рівняння ізотерми адсорбції БЕТ дуже обмежені. Для більш надійного визначення структурних характеристик таких сорбентів замість рівняння БЕТ пропонується застосувати рівняння ізотерми адсорбції ГАБ або Арановича.

Comparative Analysis of Some Equations for Adsorption Isotherms

O.A. Kamalyan, A.V. Stepanyan, A.V. Sargsyan, V.A. Sarkeziyan, T.O. Kamalyan

Yerevan State University, 1 Alex Manougyan Street, Yerevan 0025, Armenia
Arstakh State University, 5 Gosha Street, Stepanakert

Based on the results of processing of numerous data of benzene adsorption on silica surface with grafted superficial compounds, it has been shown that the capability of the BET equation of the adsorption isotherm is strongly restricted for defining the textural parameters and fractal dimensionalities of their surface. For achieving a more reliable definition of structural performances of such sorbents, the GAB or Aranovich equations of the adsorption isotherm are suggested to apply instead of the BET one.