

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 7

ИЮЛЬ — 1982

ТОМ LI

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 541.183

ПОВЕРХНОСТЬ И ПОРИСТОСТЬ АДСОРБЕНТОВ

Дубинин М. М.

Области применимости адсорбционных методов определения удельных поверхностей пористых тел, и в особенности адсорбентов, зависят от характера их пористости. Методы, основанные на представлении о полимолекулярной адсорбции, так же как метод БЭТ и *t*-метод де Бура, применимы только для непористых и относительно крупнопористых адсорбентов, включая мезопористые.

Общих методов оценки поверхностей микропористых адсорбентов по адсорбционным данным не существует. Для модели щелевидных микропор углеродных адсорбентов могут быть определены размеры и геометрическая поверхность микропор по параметрам уравнения адсорбции теории объемного заполнения микропор для стандартного пара — бензола. Практически совпадающие результаты получаются по величинам адсорбции паров воды, отвечающих образованию сплошных монослоев в микропорах при определяющей роли водородных связей в адсорбции. Геометрические поверхности микропор углеродных адсорбентов не являются характеристиками их адсорбционной способности, обязанной проявлению дисперсионных сил, но имеют значения для кинетики и катализа.

Существенное содержание микропор в непористых или крупнопористых адсорбентах делает физически неравными значения их удельных поверхностей, определяемые по методам БЭТ и де Бура. В этом случае применяется *t/F*-метод Дубинина и Кадлеца, позволяющий оценивать объем микропор и удельную поверхность мезопор. Метод капиллярной конденсации Кистлера — Киселева дает близкие величины удельных поверхностей мезопор.

Библиография — 23 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1065
II. Удельная поверхность непористых и относительно крупнопористых адсорбентов	1067
III. Адсорбция в микропорах и геометрическая поверхность микропористых адсорбентов	1068
IV. Адсорбция в микро- и мезопорах	1072

I. ВВЕДЕНИЕ

Предельными случаями физической адсорбции являются адсорбция на непористых адсорбентах и адсорбция в наиболее мелких порах адсорбентов — микропорах. Пористость адсорбентов имеет определяющее значение для адсорбции. На основе механизмов адсорбционных и капиллярных явлений, протекающих в адсорбентах, их поры целесообразно классифицировать по линейным размерам x на микропоры ($x < 0,6 \div 0,7$ нм), супермикропоры ($0,6 \div 0,7 < x < 1,5 \div 1,6$ нм), мезопоры ($1,5 \div 1,6 < x < 100 \div 200$ нм) и макропоры ($x > 100 \div 200$ нм) [1]. Наиболее мелкие поры адсорбентов — микропоры — соизмеримы по размерам с адсорбируемыми молекулами. В результате наложения полей дисперсионных сил противоположных стенок микропор энергии адсорбции в микропорах зна-

чительно повышенены. В качестве примера на рис. 1 изображены зависимости чистых дифференциальных теплот адсорбции бензола для активного угля и непористого углеродного адсорбента (газовой сажи, прокаленной в вакууме при 950°C) от сравнимых относительных величин адсорбции $\theta = a/a_{0,2}$ [2]. Это значительное различие в энергиях адсорбции является основной причиной кардинального различия адсорбции в микропорах и на непористом углеродном адсорбенте. Адсорбция в микропорах характеризуется объемным заполнением адсорбционного пространства микропор, т. е. адсорбционного поля сил.

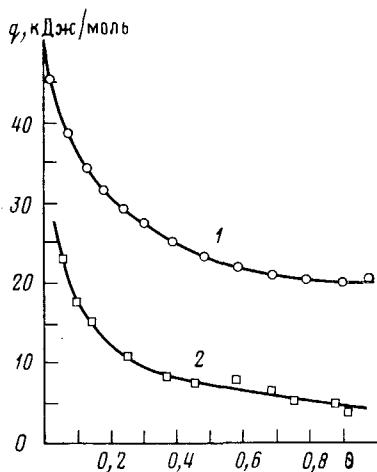


Рис. 1

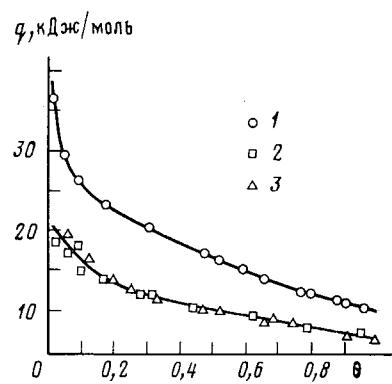


Рис. 2

Рис. 1. Чистые дифференциальные теплоты адсорбции бензола (q) для активного угля (1) и сажи 950 (2) [13]

Рис. 2. Чистые дифференциальные теплоты адсорбции бензола для супермикропористого (1) и непористого (2, 3) кремнеземов [13]

Адсорбция в мезопорах, как и на поверхности непористых адсорбентов, сводится к образованию последовательных адсорбционных слоев на стенках мезопор и завершается их заполнением по механизму капиллярной конденсации. Супермикропоры образуют промежуточную область пористости между микро- и мезопорами. На ее протяжении свойства микропор постепенно выражаются, а свойства мезопор проявляются. Из рис. 2 следует, что эффект повышения энергии адсорбции в супермикропорах кремнеземных адсорбентов также наблюдается, но в меньшей степени, чем для микропор.

Поры с размерами, превышающими 100—200 нм, практически не могут быть заполнены в результате капиллярной конденсации. Поэтому они рассматриваются как разновидность макропор. Макропоры и во многих случаях мезопоры играют роль транспортных пор в адсорбции. При адсорбции газов и паров микро- и супермикропорам принадлежит определяющее значение в поглощении, поэтому они называются адсорбирующими порами.

Линейные размеры полостей цеолитов, радиусы которых обычно меньше 0,5—0,6 нм, типичны для микропор. В их адсорбционном пространстве расположены катионы, компенсирующие избыточные отрицательные заряды алюмосиликатных скелетов. Катионы играют роль активных центров, усиливающих электростатические взаимодействия, в особенности при адсорбции полярных молекул. Поэтому во многих случаях энергии адсорбции для цеолитов больше, чем для микропористых углеродных адсорбентов, т. е. их адсорбционная способность выше, в особенности при малых равновесных относительных давлениях. Мезопорами в формированных цеолитах являются промежутки между контактирующими кристалликами цеолитов, фиксированных связующими.

II. УДЕЛЬНАЯ ПОВЕРХНОСТЬ НЕПОРИСТЫХ И ОТНОСИТЕЛЬНО КРУПНОПОРИСТЫХ АДСОРБЕНТОВ

Кривизна поверхности мезопористых и тем более макропористых адсорбентов не оказывает существенного влияния на адсорбцию. Поэтому приближенно можно считать, что адсорбция газов и паров на единице площади поверхности непористых, макро- и мезопористых адсорбентов одной и той же химической природы происходит одинаково.

Общая теория физической адсорбции газов и паров на непористых адсорбентах пока еще не разработана. Теория полимолекулярной адсорбции паров Брунауера, Эмметта и Теллера (БЭТ) [3] применима в весьма узком интервале равновесных относительных давлений. Так, для низкотемпературной адсорбции азота он составляет 0,05—0,35. Поэтому выведенное авторами уравнение изотермы адсорбции скорее служит для определения удельной поверхности по одному из его параметров, чем для описания зависимости физической адсорбции пара от равновесного относительного давления. Это уравнение имеет вид:

$$a = a_m ch/(1 - h)[1 + (c - 1)h]$$

в котором a — величина адсорбции при равновесном относительном давлении p/p_s , $h = p/p_s$. Параметрами уравнения являются величина адсорбции a_m , отвечающая образованию монослоя адсорбированных молекул (емкость монослоя), и константа c , связанная с энергией адсорбции. Эти параметры легко определяются графически для уравнения линейной формы. Если ω — площадка, занимаемая одной молекулой в сплошном монослое (молекулярная площадка), и емкость монослоя a_m дана в ммоль/г, то поверхность единицы массы адсорбента или удельная поверхность S выразится в виде

$$S = a_m \omega N \quad (1)$$

где $N = 6,02 \cdot 10^{20}$ — число молекул в 1 ммоле адсорбируемого вещества.

В качестве стандартного вещества для определения удельных поверхностей адсорбентов принят азот при температуре его кипения (78 К) и атмосферном давлении, молекулярная площадка для которого ($\omega = 0,162 \text{ нм}^2$ или $16,2 \text{ \AA}^2$) вычислена по плотности жидкого азота. Такая молекулярная площадка дает наилучшее соответствие с результатами определения удельной поверхности диспергированных тел другими методами, например электронно-микроскопическим. При вычислении таким же путем молекулярных площадок для других паров получаются значительные отклонения в определяемых по методу БЭТ удельных поверхностях. В табл. 1 [4] приведены величины ω и отношения экспериментальных удельных поверхностей к определенным по азоту S/S_{N_2} . По данным табл. 1 отклонения могут достигать 34 %. Метод БЭТ носит эмпирический характер и позволяет оценивать удельные поверхности непористых и крупнопористых адсорбентов по низкотемпературной адсорбции азота с возможными отклонениями $\sim 15\text{--}20\%$.

Для оценки удельных поверхностей непористых или крупнопористых адсорбентов значительно более простым является метод приведения изотерм адсорбции [5]. Исходным является уравнение изотермы адсорбции рассматриваемого пара для непористого адсорбента с удельной поверхностью, определенной по методу БЭТ по адсорбции азота. Вычисляя величины адсорбции γ для единицы поверхности адсорбента, получим уравнение изотермы адсорбции:

$$\gamma = f(h) \quad (2)$$

Для рассматриваемого крупнопористого адсорбента с близкой химической природой поверхности и искомой удельной поверхностью изотерма адсорбции выразится в виде:

$$a = S\gamma = Sf(h) \quad (3)$$

Уравнения (2) и (3) для каждого адсорбента могут быть представлены в форме таблиц величин γ и a для одинаковых равновесных относитель-

ных давлений, получаемых путем интерполяции по графикам экспериментальных изотерм адсорбции. Согласно (3) график зависимости $a = \psi(\gamma)$ имеет вид прямой, проходящей через начало координат. Угловой коэффициент ее численно равен искомой удельной поверхности адсорбента. Метод приведения не ограничен природой адсорбируемого пара. Условием его применимости является близость химической природы поверхности, что определяет подобие изотерм адсорбции (2) и (3). В работе [6] дано решение задачи при отсутствии подобия изотерм.

ТАБЛИЦА 2

Адсорбция двуокиси углерода при 293 К [15]

ТАБЛИЦА 1

Пар	T, K	$\omega, \text{ нм}^2$	S/SN_2	$a, \text{ ммоль}/\text{г}$	
				p/p_s	клинопит- полит активный уголь
Азот	78	0,162	1,00		
Криптон	78	0,452	0,73	$5 \cdot 10^{-5}$	1,26
n -Бутан	273	0,321	0,68	$1 \cdot 10^{-4}$	1,46
Фреон-21	273	0,204	0,66	$5 \cdot 10^{-4}$	1,61
				$1 \cdot 10^{-3}$	1,72
				$5 \cdot 10^{-3}$	1,99
					1,38

Аналогичным является t -метод де Бура — Липенса [7]. Единственное различие заключается в том, что в уравнении типа (3) величины адсорбции выражены в объемах жидкого адсорбируемого вещества V . В этом случае уравнение (3) приобретает вид

$$V = St - S\varphi(h) \quad (4)$$

где t — среднестатистическая толщина адсорбционного слоя азота. Тогда уравнение типа (2)

$$t = F(p/p_s)$$

выразит зависимость толщины адсорбционного слоя от относительного давления. Эта зависимость носит название t -кривой и для азота при 78 К приведена ниже [7]:

p/p_s	0,050	0,080	0,100	0,160	0,200	0,240	0,280	0,340	0,400	0,450
$t, \text{ нм}$	0,321	0,348	0,359	0,401	0,428	0,455	0,486	0,533	0,575	0,607

Строя аналогично описанному выше в соответствии с уравнением (4) зависимость V от t , получим прямую, проходящую через начало координат; угловой коэффициент этой прямой численно равен искомой удельной поверхности. В этом и заключается t -метод де Бура — Липенса, который предложен авторами для низкотемпературной адсорбции азота на минеральных адсорбентах, состоящих из оксида алюминия или кремнезема. Для таких адсорбентов t -кривые практически однаковы.

III. АДСОРБЦИЯ В МИКРОПОРАХ И ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ ПОВЕРХНОСТЬ МИКРОПОРИСТЫХ АДСОРБЕНТОВ

Благодаря эффекту повышения энергии адсорбции или адсорбционных потенциалов в микропорах кардинально изменяется характер заполнения адсорбционного пространства микропор при адсорбции. Вместо образования последовательных адсорбционных слоев на поверхности непористых адсорбентов в микропорах происходит объемное заполнение адсорбционного пространства, т. е. поля адсорбционных сил [8, 9]. Развитая нами [10—13] теория адсорбции в микропорах, получившая название теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ), получила широкое применение, в особенности для микропористых углеродных адсорбентов или активных углей.

В основном уравнении этой теории

$$a = \frac{W_0}{v^*} \exp \left[- \left(\frac{A}{\beta E_0} \right)^n \right] \quad (5)$$

a — адсорбция при равновесном относительном давлении p/p_s и температуре T ; A — изменение свободной энергии Гиббса, взятое со знаком минус и выражаемое уравнением

$$A = RT \ln(p_s/p) \quad (6)$$

Здесь W_0 — предельный объем адсорбционного пространства или объем микропор; E_0 — характеристическая энергия адсорбции для стандартного пара; β — коэффициент подобия, который определяется по физическим константам рассматриваемого и стандартного вещества, n — целочисленный параметр. Мольный объем (v^*) вещества в адсорбированном состоянии, т. е. адсорбата при относительном давлении, равном единице, зависит от температуры и может быть оценен по физическим константам адсорбируемого вещества или адсорбтива.

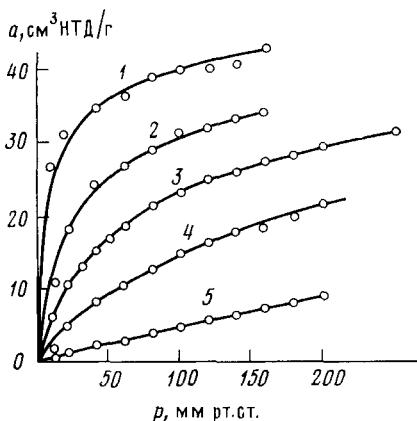


Рис. 3

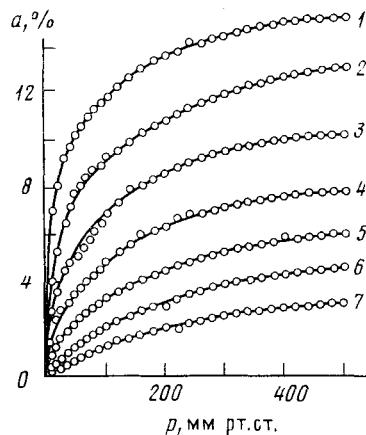


Рис. 4

Рис. 3. Вычисленные (кривые) и экспериментальные (точки) изотермы адсорбции метана на цеолите L при 156 (1), 178 (2), 193 (3), 212 (4) и 243 (5) [13]

Рис. 4. Вычисленные (кривые) и экспериментальные (точки) изотермы адсорбции двуокиси углерода на K, Na -эрионите при 293 (1), 313 (2), 333 (3), 353 (4), 373 (5), 393 (6) и 413 К (7) [13]

Уравнение адсорбции ТОЗМ (5) имеет три параметра: W_0 , E_0 и n . Для микропористых углеродных адсорбентов, как правило, $n=2$. В случае адсорбции газов и паров на цеолитах целочисленное значение n может составлять от 2 до 6 в зависимости от размеров полостей и содержания в них активных центров, т. е. катионов. Двойное логарифмирование уравнения ТОЗМ (5) позволяет получить приближенную оценку n (подробнее см. [13]). Для определения параметров W_0 и E_0 при известном n пользуются графиком линейной формы уравнения (5), получаемой путем логарифмирования левой и правой частей уравнения.

Из многочисленных публикаций известна хорошая применимость уравнения ТОЗМ (5) для адсорбции паров на активных углях в температурном интервале, составляющем до 100—150 градусов. Приведем примеры применимости уравнения ТОЗМ для цеолитов. Детали определения параметров уравнения изложены в работе [13].

1. Адсорбция метана на цеолите L в интервале от 156 до 243 К [14]. Параметры уравнения (5), определенные по изотерме адсорбции при 192 К, составляли (при нормальных температуре и давлении): $W_0 = 46,8 \text{ см}^3/\text{г}$, $E = 9,84 \text{ кДж/моль}$ (для CH_4) при $n=3$. На рис. 3 сравниваются экспериментальные и вычислительные изотермы адсорбции.

2. Адсорбция двуокиси углерода на K, Na -эрионите в интервале 293—413 К (по опытам Л. А. Meerсон и Г. В. Степанова см. [13]). Параметры уравнения (5) были определены по изотерме адсорбции при 383 К и составляли: $W_0 = 12,4 \%$, $E = 21,9 \text{ кДж/моль}$ и $n=3$. Вычисленные и экспериментальные изотермы адсорбции приведены на рис. 4 [13]. В обоих слу-

чаях наблюдается хорошее соответствие вычисленных экспериментальных величин адсорбции.

Сравним адсорбционные свойства природного клиноптиолита месторождения Дзегви и активного угля из скорлупы кокосовых орехов с обогаром 50% по углекислому газу при 293 К и $n=2$ [15]:

Сорбент	Клиноптиолит	Уголь
W_0 , см ³ /г	0,100	0,230
E , кДж/моль	28,5	10,3

Видно, что у клиноптиолита объем микропор в 2 раза меньше, а характеристическая энергия адсорбции двуокиси углерода в ~3 раза больше, чем для активного угля. В табл. 2 сравниваются величины адсорбции (a , ммоль/г) двуокиси углерода при 293 К клиноптиолитом и активным углем. Из приведенных данных следует, что в области небольших относительных давлений (до $p \approx 400$ мм рт. ст.) адсорбция на клиноптиолите от 17 до 1,4 раз больше, чем для активного угля, несмотря на то, что предельный объем адсорбционного пространства для цеолита в 2,3 раза меньше, чем для активного угля. Это — результат более высокой характеристической энергии адсорбции для цеолита.

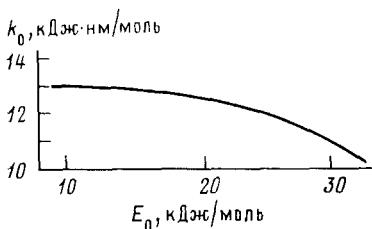


Рис. 5. Зависимость параметра k_0 от E_0 [19]

Наиболее распространеными микropористыми адсорбентами являются активные угли и цеолиты. Эти адсорбенты имеют самые мелкие поры, сравнимые по размерам с адсорбируемыми молекулами. Объем таких микропор обычно заключается в интервале от 0,1 до 0,6 см³/г. Но в отличие от активных углей микропористая структура цеолитов обязана их кристаллическому строению и поэтому является строго регулярной. Это позволяет с хорошей точностью вычислить из рентгеноструктурных данных размеры, объемы и геометрическую поверхность стенок микропор. Так, для кристаллов цеолитов СаА получен [16] общий объем больших полостей $v=0,278$ см³/г и геометрическую поверхность их стенок $S_r=1640$ м²/г; для кристаллов цеолита NaX соответственно $v=0,322$ см³/г и $S_r=1400$ м²/г.

Однако в отличие от непористых и крупнопористых адсорбентов, для которых величины адсорбции прямо пропорциональны их удельным поверхностям, геометрические поверхности микропор при объемном характере их заполнения не определяют адсорбцию. Понятие монослоя также не имеет физического смысла для адсорбции в микропорах. Формально «емкость монослоя» a_m можно вычислить по формуле (1), если известна геометрическая поверхность пор. Для цеолита СаА с $S_r=1640$ м²/г при адсорбции азота ($\omega=0,162$ нм²) при 78 К мы получили бы $a_m=16,6$ ммоль/г. По экспериментальным данным предельная величина адсорбции азота для цеолита СаА при $h=1$ составляет $a_0=8,27$ ммоль/г, т. е. величину, в ~2 раза меньшую оцененной емкости монослоя. Заметим, что для цеолитов геометрические удельные поверхности не могут быть определены из адсорбционных измерений.

В отличие от цеолитов, для углеродных микропористых адсорбентов геометрические поверхности микропор могут быть вычислены и оценены экспериментально из адсорбционных данных. По современным представлениям микропоры углеродных адсорбентов имеют вид плоских щелей, основным их параметром является полуширина щели x . В работе [17] на основе рентгеноструктурных и адсорбционных данных показано, что полуширина щелей микропор x обратно пропорциональна характеристической энергии адсорбции стандартного пара бензола:

$$x = k_0/E_0 \quad (7)$$

где параметр k_0 слабо зависит от E_0 , как это следует из рис. 5 [17, 18]. Зная параметры уравнения ТОЗМ (5) при $n=2$, т. е. объем микропор

W_0 , см³/г, и характеристическую энергию адсорбции E_0 , кДж/моль, легко вычислить по (7) полуширину щелевидных микропор x , нм, и по элементарной формуле (8) — геометрическую поверхность стенок микропор активного угля [19]:

$$S_r, \text{ м}^2/\text{г} = 10^3 W_0 / x \quad (8)$$

В отличие от адсорбции паров органических веществ на активных углях, где определяющее значение имеют дисперсионные силы, адсорбция воды обусловлена водородными связями как между первичными адсорбционными центрами (кислородными поверхностными соединениями), так и между самими молекулами воды. Энергии дисперсионных взаимодействий в данном случае являются слабыми по сравнению с энергией водородных связей и ими можно пренебречь. Так как взаимодействия, обусловленные водородными связями, не испытывают усиление в микропорах, то адсорбция на поверхности стенок микропор происходит так же, как и на поверхности непористого углеродного адсорбента — газовой сажи, прокаленной при 950° С при эвакуировании [19].

По опытным данным, средний статистический монослой адсорбированных молекул воды на саже 950° С с известной удельной поверхностью образуется при равновесном относительном давлении паров воды $h = 0,60$ при 293 К. При величине молекулярной площадки воды $\omega = 0,105 \text{ нм}^2$ один миллимоль воды будет занимать в монослое поверхность адсорбента $K = \omega N = 63,2 \text{ м}^2/\text{ммоль}$. Если величина адсорбции воды для активного угля при $h = 0,6$ и $T = 293$ К составляет $a_{0,6}$, ммоль/г, то геометрическая поверхность стенок микропор равна [19]:

$$S_r^{H_2O}, \text{ м}^2/\text{г} = K a_{0,6} = 63,2 a_{0,6} \quad (9)$$

Ниже сравниваются геометрические поверхности микропор для ряда образцов активных углей, полученные на основе изотерм адсорбции бензола по (8) и воды по (9) [19]

АУ	КЛ2	КЛ3	АГ1	В3	КЛ4	ЕК3	В4	КЛ5	КЛ6
S_r	560	680	640	540	720	580	680	840	870
$S_r^{H_2O}$	610	620	740	660	710	690	730	880	990
$S_r^{H_2O}/S_r$	1,09	0,91	1,16	1,22	0,99	1,19	1,07	1,05	1,14

Величины расхождений являются обычными для различных методов оценки поверхностей адсорбентов.

В заключение этого раздела целесообразно сравнить различные методы оценки поверхности микропор активных углей и обсудить их физическую реальность. Для анализа служили модельные изотермы адсорбции бензола, вычисленные по уравнению ТОЗМ при $n=2$ и $W_0=0,50 \text{ см}^3/\text{г}$ и для интервала величин E_0 , изученного по малоугловому рассеянию рентгеновских лучей [19]. Как известно, уравнение адсорбции ТОЗМ находится в хорошем соответствии с экспериментальными данными. К вычисленным таким путем изотермам адсорбции были применены метод БЭТ и t -метод де Бура. Геометрические поверхности микропор S_r вычислялись по формуле (8). Полученные результаты приведены в табл. 3.

Геометрические поверхности S_r являются реальными величинами, выражаящими поверхность стенок щелевидных микропор (их физическая

ТАБЛИЦА 3

Удельные поверхности (м²/г) модельных микропористых углеродных адсорбентов (бензол, 293 К, $W_0=0,500 \text{ см}^3/\text{г}$) [19]

E_0 , кДж/моль	x , нм	S_r	$S_{БЭТ}$	S_t
18,9	0,67	750	1200	1450
13,3	0,97	520	1170	1280
9,4	1,38	360	1040	1050

ТАБЛИЦА 4

Удельные поверхности (м²/г) промышленных активных углей [19]

АУ	S_r	$S_r^{H_2O}$	$S_{БЭТ}$
АГ2	460	470	800
СКТ	1350	1460	2160

реальность подтверждена двумя независимыми методами, данные которых для адсорбции воды и бензола приведены выше [19]). Удельные поверхности, полученные по методам БЭТ и де Бура, близки друг к другу, но далеки от реальных значений. Аналогичным путем по экспериментальным изотермам адсорбции бензола и воды при 293 К были получены для промышленных активных углей результаты, приведенные в табл. 4. Данные табл. 4 вновь подтверждают практическое совпадение геометрических поверхностей каждого угля, полученных на основе изотерм адсорбции бензола и воды, и большие расхождения с $S_{\text{Бэт}}$. Следовательно, удельные поверхности микропористых адсорбентов, определяемые на основе представления о полимолекулярной адсорбции в микропорах по методам БЭТ и t -методу де Бура, являются физически нереальными величинами. Что касается геометрических поверхностей, то они имеют ясный физический смысл. Однако они имеют значение для адсорбции активными углями только паров воды и, возможно, аммиака, изотермы которых аналогичны по форме. Геометрическая поверхность микропор не имеет никакого отношения к характеристике адсорбции других паров активными углями.

Однако геометрическая поверхность микропор может иметь значение для кинетики при описании процесса переноса веществ по поверхности и в катализе, когда микропористые углеродные адсорбенты являются катализаторами или носителями каталитически активных добавок.

IV. АДСОРБЦИЯ В МИКРО- И МЕЗОПОРАХ

Если адсорбент наряду с мезопорами содержит микропоры, то в обычных условиях применения t -метода адсорбция будет происходить как на поверхности мезопор, так и в микропорах. Общая величина адсорбции V в объемах жидкого адсорбируемого вещества будет слагаться из адсорбции в микропорах $V^{\text{мп}}$ и мезопорах $V^{\text{мс}}$. (Мы пренебрегаем адсорбцией на поверхности макропор ввиду ее малости).

$$V = V^{\text{мп}} + S_{\text{мс}}t \quad (10)$$

Здесь произведение $S_{\text{мс}}t$ выражает адсорбцию в мезопорах. В интервале равновесных относительных давлений $h=0,05 \div 0,4$, например, в случае низкотемпературной адсорбции азота, изменения адсорбции в микропорах $\Delta V^{\text{мп}}$ сравнимы с изменениями адсорбции в мезопорах. Поэтому

зависимость общей величины адсорбции от толщины адсорбционного слоя не является линейной, т. е. t -метод неприменим.

Согласно уравнению ТОЗМ (5) в рассматриваемом случае для степени заполнения объема микропор F при $n=2$ можно написать

$$F = V^{\text{мп}}/W_0 = \exp[-(A/E)^2]$$

где E — характеристическая энергия адсорбции для рассматриваемого пара. Разделив обе части уравнения (10) на F , получим:

$$V/F = W_0 + S_{\text{мс}}t/F \quad (11)$$

Это основное уравнение t/F -метода Дубинина — Кадлеца [20]. В нем W_0 в хорошем приближении равен объему микропор $v_{\text{мп}} = W_0$. В координатах $V/F \div t/F$ уравнение (11) выражается прямой, отсекающей на оси ординат отрезок $v_{\text{мп}}$. Угловой коэффициент прямой равен удельной поверхности мезопор $S_{\text{мс}}$.

В качестве примера на рис. 6 изображе-

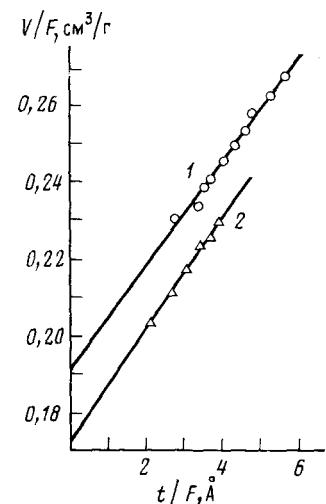


Рис. 6. Графики t/F -метода для АУ11; 1 — азот, 78 К; 2 — бензол, 293 К [20]

ТАБЛИЦА 5

Удельные поверхности ($\text{м}^2/\text{г}$) мезопор активных углей [23]

AУ	S_{Me}	S'	S_{Me}	S'
	бензол, 273 К			
AУ10	100	93	95	87
AУ11	140	117	133	105
AУ12	135	157	165	135
AУ13	110	93	90	77
AУ14	197	186	190	166

ны графики t/F -метода для АУ11. Судя по практически совпадающим углам наклона прямых, удельные поверхности мезопор угля, полученные из опытов с азотом и бензолом, одинаковы (133 и $140 \text{ м}^2/\text{г}$ соответственно). Объемы микропор угля, определенные по азоту, на $0,02 \text{ см}^3/\text{г}$ больше, чем определенные по бензолу. Это различие в основном обвязано молекулярно-ситовым свойствам угля. Таким образом, t/F -метод позволяет определять по одной изотерме адсорбции удельную поверхность мезопор и объем микропор адсорбента. Параметр E определяется по области малых относительных давлений ($p/p_s = 10^{-6} - 10^{-3}$) той же изотермы, когда адсорбцией на поверхности мезопор можно пренебречь по сравнению с адсорбцией в микропорах.

В заключение следует остановиться на термодинамическом методе определения удельной поверхности мезопор по поверхности адсорбционной пленки, исчезающей при заполнении мезопор в результате капиллярной конденсации. Идея метода сформулирована Кистлером [21], а его уточнением и широким применением мы обязаны Киселеву [22]. В методе делается предположение, что удельная поверхность полимолекулярной адсорбционной пленки в мезопорах практически совпадает с удельной поверхностью мезопор.

Дифференциальная мольная работа адсорбции пара вещества, исходное состояние которого соответствует насыщенному пару при рассматриваемой температуре, выражается уравнением (6). Частное от деления интегральной работы адсорбции паров в интервале величин адсорбции от a_0 , отвечающей началу капиллярной конденсации, до предельной величины адсорбции a_s при $p/p_s = 1$ на свободную поверхностную энергию адсорбционной пленки σ выражает удельную поверхность адсорбционной пленки S' :

$$S' = \frac{1}{\sigma} \int_{a_0}^{a_s} A da$$

Обычно интеграл вычисляется графическим путем.

В табл. 5 приведены удельные поверхности мезопор активных углей с развитой пористостью, вычисленные из опытов с бензолом и с азотом [23]. По данным табл. 5 более близкие результаты, соответствующие опытам с разными парами, получены для t/F -метода. Если сравнивать средние значения для каждого метода, то удельные поверхности адсорбционных пленок в среднем несколько занижены, что и следовало ожидать при переходе от поверхности адсорбционной пленки к поверхности адсорбента.

Для формованных цеолитов микропоры принадлежат кристалликам цеолитов; промежутки между контактирующими кристалликами относятся к мезопорам. Поэтому в принципе t/F -метод может применяться к формованным и природным цеолитам.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дубинин М. М. Успехи химии, 1955, т. 24, с. 3.
2. Бабаев П. И., Дубинин М. М., Исирян А. А. Изв. АН СССР. сер. хим., 1976, с. 1929.
3. Brunauer S., Emmett P. H., Teller E. J. Am. Chem. Soc., 1938, v. 60, p. 309.
4. Davis R. T., de Witt T. W., Emmett P. H. J. Phys. Chem., 1947, v. 51, p. 1232.
5. Дубинин М. М. Физико-химические основы сорбционной техники. М.: ОНТИ, 1935, с. 16, 237.
6. Дубинин М. М. Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, с. 736.
7. Lippens B. C., de Boer J. H. J. Catalysis, 1965, v. 4, p. 310.
8. Dubinin M. M. J. Colloid Interface Sci., 1967, v. 23, p. 487.
9. Дубинин М. М. В сб.: Природные сорбенты. М.: Наука, 1967, с. 5.
10. Дубинин М. М., Заверина Е. Д., Радушкевич Л. В. Ж. физ. химии, 1947, т. 21, с. 1351.
11. Дубинин М. М. Там же, 1965, т. 39, с. 1305.
12. Дубинин М. М., Астахов В. А. Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, с. 5, 11, 17.
13. Dubinin M. M. Progress Surface Membrane Sci., 1975, v. 9, p. 1—70.
14. Barrer R. M., Lee J. A. Surface Sci., 1968, v. 12, p. 304.
15. Дубинин М. М., Ложкова Н. С., Онусайтис Б. А. Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, с. 731.
16. Дубинин М. М. Там же, 1964, с. 209.
17. Dubinin M. M., Stoeckli H. F. J. Colloid Interface Sci., 1980, v. 75, p. 34.
18. Дубинин М. М., Федосеев Д. В. Изв. АН СССР, сер. хим., 1982, с. 246.
19. Дубинин М. М. Там же, 1981, с. 9.
20. Дубинин М. М., Изотова Т. И., Кадлец О., Крайнова О. Л. Там же, 1975, с. 1232.
21. Kistler S. S., Fischer E. A., Freeman I. R. J. Am. Chem. Soc., 1943, v. 65, p. 1909.
22. Киселев А. В., Успехи химии, 1945, т. 14, с. 367.
23. Дубинин М. М., Жуковская Е. Г. Изв. АН СССР, отд. хим. н., 1959, с. 1705.

Институт физической химии
АН СССР, Москва