

Химия

УДК 541.18.+128.183

Օ. Ա. ԿԱՄԱԼՅԱՆ, Թ. Օ. ԿԱՄԱԼՅԱՆ, Ա. Վ. ՏԵՓԱՆՅԱՆ, Ա. Ջ. ԱՎԵՏԻՏՅԱՆ

ПРИМЕНЕНИЕ УРАВНЕНИЯ ИЗОТЕРМЫ АДсорбЦИИ ГАБ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК СОРБЕНТОВ С ПРИВИТЫМИ ПОВЕРХНОСТНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

В результате обработки данных по адсорбции бензола на поверхности кремнезёмов с привитыми поверхностными олигостирольными фрагментами выяснено, что при определении текстурных параметров таких сорбентов возможности уравнения изотермы адсорбции Брунауэра, Эммета и Теллера (БЭТ) сильно ограничены.

Показано, что для более надёжного определения структурных характеристик поверхности сорбентов с привитыми поверхностными соединениями более целесообразно применение трехпараметрического уравнения изотермы адсорбции Гугенгейма, Андерсона, де Бура вместо двухпараметрического уравнения БЭТ.

Введение. Несмотря на существенные ограничения, причины которых заложены в адсорбционной модели, классическое уравнение изотермы многослойной адсорбции БЭТ (Брунауэр, Эммет, Теллер [1]) все еще широко используется при определении емкости адсорбционного монослоя и других физико-химических величин, необходимых для определения текстурных характеристик пористых тел различной природы. Это связано, во-первых, с общедоступностью применения этого уравнения за счет относительной простоты процедуры расчетов. Кроме того, оно рекомендовано IUPAC для определения удельной поверхности различных сорбентов на основании результатов измерения адсорбции в интервале относительного давления паров адсорбтива $0,05 < P/P_s < 0,35$, 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 относительного давления сорбата, 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 сделаны попытки описать процесс адсорбции с учетом различных адсорбционных моделей или с применением инертных сорбтивов

(азот, аргон, криптон) для исключения влияния специфических взаимодействий между адсорбентом и адсорбтивом. Однако из-за того, что при использовании указанных сорбтивов условия получения изотерм адсорбции (около -193°C) сильно отличаются от условий практического использования этих сорбентов, особенно с привитыми поверхностными соединениями, полученные данные не могут быть использованы при технологических расчетах. В этом отношении наиболее удачным можно считать уравнение изотермы адсорбции Арановича [2], которое хорошо описывает экспериментальные данные для адсорбции бензола в более широкой области относительного давления его паров (до $P/P_s=0,75$). Однако в случае некоторых модифицированных сорбентов, в частности кремнезёмов с привитыми фенильными группами, линейность этого уравнения изотермы адсорбции в соответствующих координатах соблюдается лишь до $P/P_s=0,35$.

Экспериментальная часть. Изотермы адсорбции строили по результатам измерений, которые проводили гравиметрическим методом на вакуумной установке с использованием весов Мак-Бена–Бакра. Чувствительность кварцевой спирали составляла $4,35 \cdot 10^{-3} \text{ г} \cdot \text{см}^{-1}$, образцы модифицированных кремнезёмов с массой $\sim 0,1 \text{ г}$ и размерами $1 \times 1 \times 0,1 \text{ (см}^3\text{)}$ были спрессованы без связующего под давлением $1500 \text{ кг} \cdot \text{см}^{-2}$.

Для описания процесса адсорбции бензола на поверхности как исходного, так и модифицированного стирилом [3] кремнезёма нами была исследована возможность применения вместо двухпараметрического уравнения БЭТ

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

трехпараметрического уравнения изотермы адсорбции ГАБ (Гугенгейм, Андерсон, де Бур [4])

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

где $v(a_0)$ – количество адсорбата на поверхности одного грамма адсорбента при $a_0 = P/P_s$, v_{mB} и v_{mG} – емкости адсорбционного монослоя, C_B и C_G – постоянные уравнений БЭТ и ГАБ соответственно. На основании предположения, что состояние молекул сорбата в адсорбционных слоях выше первого отличается от жидкого, в уравнении адсорбции ГАБ вводится дополнительный параметр k . Эта константа является критерием разности свободной энтальпии (стандартного химического потенциала) жидкого сорбата и молекул, находящихся на втором и последующих адсорбционных слоях [4]. Варьированием величины параметра k можно достичь соблюдения линейности уравнения ГАБ вплоть до $P/P_s=0,85$ (см. рисунок).

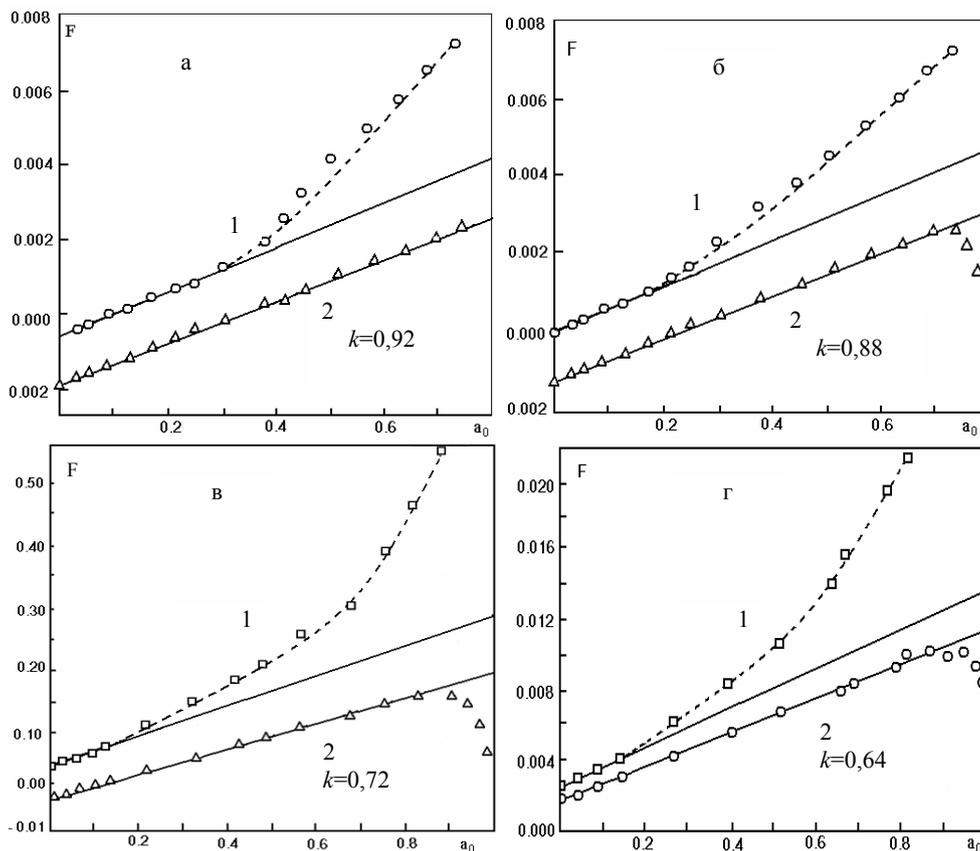
Обсуждение результатов. В результате обработки многочисленных данных по адсорбции бензола на поверхности кремнезёма с привитыми фрагментами олигостирола с помощью уравнений ГАБ и БЭТ выяснено, что всегда наблюдаются следующие закономерности:

$$v_{mB} < v_{mG}, \quad C_B > C_G, \quad (3)$$

что было отмечено также авторами [5, 6].

Обычно $k < 1$, а при $k = 1$ уравнение (2) превращается в уравнение (1) и, следовательно,

$$v_{mB} = v_{mG}, \quad C_B = C_G. \quad (4)$$



Расположение экспериментальных точек (полученных для адсорбции бензола при 20°C) на прямых, построенных в координатах БЭТ (1) и ГАБ (2) для исходного кремнезема (а) и для кремнезема с привитым к поверхности стиролом (б – 2%, в – 3,5%, г – 5% по массе).

Параметр k в уравнении ГАБ можно интерпретировать также как показатель отличия исследуемого адсорбента от модельного, при этом соблюдаются допущения, с учетом которых построена теория многослойной адсорбции БЭТ. Этот параметр при использовании уравнения изотермы адсорбции ГАБ для определения текстурных параметров ХМС, по-видимому, может служить также мерой химического модифицирования поверхности минеральных сорбентов различными органическими фрагментами [7]. Об этом свидетельствуют данные, приведенные на рисунке: при увеличении количества стирола, привитого к поверхности пористого кремнезема, наблюдается как уменьшение значения параметра k в уравнении ГАБ, так и существенное уменьшение области относительного давления паров бензола, где соблюдается линейность уравнения БЭТ:

$$F(BЭТ) \equiv \frac{a_0}{(1-a_0)v(a_0)} = \frac{1}{C_B v_{mB}} + \frac{C_B-1}{C_B v_{mB}} a_0, \quad (5)$$

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

Сильное отклонение зависимости F(ГАБ) от линейности при высоком относительном давлении паров адсорбтива объясняется математическими факторами в этом уравнении.

Таким образом, несмотря на некоторые сложности, возникающие при расчетах, использование вместо уравнения БЭТ уравнения изотермы адсорбции ГАБ позволяет не только увеличить надежность определения структурных характеристик сорбентов по адсорбции бензола (особенно с привитыми поверхностными соединениями), но и проследить за изменением химической природы поверхности сорбентов при их химическом модифицировании.

*Кафедра физической и коллоидной химии ЕГУ,
кафедра химии Арцахского госуниверситета*

Поступила 12.01.2009

ЛИТЕРАТУРА

1. **Brunauer S.** The Adsorption of Gases and Vapours. Oxford: Clarendon Press, 1945.
2. **Аранович Г.Л.** ЖФХ, 1988, т. 62, № 11, с. 3000.
3. **Камалян О.А., Мушегян А.В.** Арм. хим. ж., 1989, т. 42, № 4, с. 215–220.
4. **Timmermann E.O.** J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1989, v. 1, № 85, p. 1631.
5. **Bizot H.** Using the GAB model to construct sorption isotherms. London: Applied Science Publishers, 1983.
6. **Timmermann E.O.** Coll. And Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects, 2003, v. 220, p. 235–260.
7. **Камалян О.А., Камалян Т.О., Ширакян А.М., Степанян А.В.** Ограниченность метода БЭТ при определении текстурных параметров пористых тел с привитыми поверхностными соединениями. Труды Межд. конф. «Современные проблемы химической физики», посв. 100-летию академика НАН РА А.Б. Налбандяна. Ер., 21–24 октября 2008 г., с. 69–70.

Օ. Ա. ՔԱՍԱԼՅԱՆ, Տ. Օ. ՔԱՍԱԼՅԱՆ, Ա. Վ. ՍՏԵՓԱՆՅԱՆ, Ա. Է. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ

ԳԱԲ-Ի ԱԴՍՈՐԲՅԻԱՅԻ ԻԶՈԹԵՐՄԻ ԿԻՐԱՌՈՒԹՅՈՒՆԸ ՊԱՏՎԱՍՏՎԱԾ ՄԱԿԵՐԵՎՈՒԹՅԱՅԻՆ ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐՈՎ ՍՈՐԲԵՆՏՆԵՐԻ ԿԱՌՈՒՅՎԱԾՔԱՅԻՆ ԲՆՈՒԹԱԳՐԵՐԻ ՈՐՈՇՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ

Ամփոփում

Պատվաստված մակերևութային օլիգոստիրոլային ֆրագմենտներով սիլիկահողերի մակերևութին բեկուղի ադսորբցիայի վերաբերյալ տվյալների մշակման արդյունքում պարզվել է, որ այդպիսի սորբենտների տեքստուրային բնութագրերի որոշման համար ադսորբցիայի իզոթերմի Բուանոուերի, Էմմեն-

տի և Տելլերի (ԲԷՏ) հավասարման հնարավորությունները խիստ սահմանափակ են:

Ցույց է տրված, որ պատվաստված մակերևութային միացություններով սորբենտների մակերևութի կառուցվածքային բնութագրերի առավել վստահելի որոշման համար ադսորբցիայի իզոթերմի ԲԷՏ-ի երկպարամետր հավասարման փոխարեն նպատակահարմար է կիրառել Գուգենհայմի, Անդերսոնի և դե Բուրի եռապարամետր հավասարումը:

O. A. KAMALYAN, T. O. KAMALYAN, A. V. STEPANYAN, A. E. AVETISYAN

APPLICATION OF ADSORPTION ISOTHERM GAB AT RESEARCHING
OF STRUCTURAL CHARACTERISTICS OF SORBENTS WITH GRAFT
SUPERFICIAL CONNECTIONS

Summary

As a result of data processing on benzene adsorption on a surface of silica with graft superficial fragments oligostyrene it was found, that for characterization of textural parametres of sorbents, the possibility of the isotherm equation of adsorption BET (Brunauer, Emmett, Teller) is strongly limited.

It was shown, that for more reliable definition of structural characteristics of sorbents with graft superficial connections expediently instead of using two-parametrical isotherm equation BET to apply Guggengeime, Anderssen and de Boer three-parametrical equation.