

УДК 541.183

БАНК ДАННЫХ ПО АДСОРБЦИИ. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АДСОРБЦИИ ПАРОВ НА МАКРОПОРИСТЫХ АДСОРБЕНТАХ

И.А. Годовиков, М.И. Годовикова, А.М. Толмачев

(кафедра физической химии, e-mail: tolmach@physch.chem.msu.su)

В связи с созданием компьютерного банка данных по адсорбции проанализированы разные варианты обработки экспериментальных данных по адсорбции паров на различных макропористых адсорбентах. Показано, что наиболее полные и достоверные характеристики соответствующих адсорбционных систем могут быть получены при сочетании уравнений БЭТ и Арановича. При этом последнее уравнение наиболее достоверно описывает экспериментальные данные при больших значениях константы C , а при малых является лишь аппроксимационным. Получаемые при этом параметры рекомендовано включать в банк данных в дополнение к исходной экспериментальной информации.

В работе [1] подробно проанализированы проблемы, возникающие при создании компьютерного варианта банка данных по адсорбции. Поскольку адсорбенты достаточно лабильны и их адсорбционные свойства могут изменяться от партии к партии данного типа адсорбента, то даже при многократном повторении адсорбционных измерений на одном образце возникает необходимость выбрать реферативный вариант банка с приведением в нем всей имеющейся экспериментальной информации. Для того чтобы пользователи могли достаточно быстро выбирать из всего массива данных интересующие их конкретные системы, было признано целесообразным дополнительно характеризовать каждую адсорбционную систему набором соответствующих физико-химических параметров, получаемых при обработке экспериментальных данных с использованием различных моделей и вытекающих из них уравнений. Очевидно, что такой набор параметров будет разным для адсорбционных систем различного типа, но он должен отвечать по крайней мере двум требованиям.

1. Используемые уравнения должны описывать экспериментальные данные в достаточно широком интервале их изменения, а их параметры должны представлять определяющие физико-химические характеристики соответствующей адсорбционной системы.

2. Параметры должны быть общепринятыми и широко использоваться исследователями разных школ, поскольку из-за практически неизбежного различия используемых моделей и реальных систем значения получаемых параметров всегда в той или иной степени условны.

Анализ литературных данных показывает, что наиболее широко используемым уравнением изотерм на макропористых адсорбентах является уравнение БЭТ [2]. В работах [3, 4] Арановичем было предложено альтернативное уравнение (в отличие от БЭТ термодинамически корректное), выведенное из более общих уравнений модели Оно–Кондо [5] в предположении, что энергия взаимодействия адсорбат–адсорбент много больше энергии взаимодействия адсорбат–адсорбат в конденсированном поверхностном слое.

Ниже приведены уравнения, соответствующие перечисленным теориям в рамках метода полного содержания при допущении, что избыточные (Γ) и абсолютные (a) величины адсорбции совпадают. Анализ данных, полученных при повышенных давлениях, требует предварительного пересчета избыточных величин адсорбции в полные:

$$a = \frac{a_m C P/p_s}{\left(1 - P/p_s\right) \left(1 + (C-1) P/p_s\right)}, \quad (1)$$

$$a = \frac{a_m^* C^* P/p_s}{\left(1 + C^* P/p_s\right) \sqrt{1 - P/p_s}}. \quad (2)$$

Для нахождения параметров уравнений (1), (2) (a_m , C и a_m^* , C^*) обычно используют соответствующие линейные зависимости:

Константы уравнений (1)–(4), полученные в работе [7] и в наших расчетах, интервалы описания $[(p/ps)_1-(p/ps)_2]$ экспериментальных данных для адсорбционных систем на макропористых адсорбентах при разных температурах (К)*

№	Система	[7]		(1), (3)				(2), (4)			
		a_m	C	a_m	C	$(p/ps)_1$	$(p/ps)_2$	a_m^*	C^*	$(p/ps)_1$	$(p/ps)_2$
1	Ц–С ₆ Н ₁₂ –СК–293 [8]	0,40	2,61	0,48	2,03	0,050	0,30	1,96	0,50	0,050	0,25
2	ССl ₄ –Mg(OH) ₂ ,500 К–298 [9]	1,08	–	1,07	2,20	0,148	0,50	3,72	0,67	0,200	0,78
3	N ₂ –целлюлоза–77,3 [10]	0,19	–	0,18	3,00	0,072	0,29	0,52	2,85	0,072	0,29
4	Ц–С ₃ Н ₁₀ –кварц–273 [11]	1,89	3,41	1,51	3,04	0,015	0,50	3,24	1,45	0,038	0,60
5	ССl ₄ –кремнезем–293 [7]	3,67	2,23	2,89	3,20	0,040	0,48	9,51	0,94	0,040	0,85
6	С ₆ Н ₆ –кремнезем,1273–293 [12]	4,35	3,62	4,28	3,71	0,050	0,40	10,7	1,36	0,050	0,40
7	Н–С ₄ Н ₁₀ –ISH,298–273 [13]	2,15	2,00	1,69	3,74	0,100	0,60	7,94	0,64	0,150	0,81
8	СF ₄ –полипропилен–145 [14]	10,3	3,51	9,46	3,82	0,101	0,40	24,9	1,33	0,101	0,67
9	С ₂ Н ₅ ОН–сажа–303 [15]	–	–	0,61	10,1	0,230	0,42	0,85	9,01	0,230	0,65
10	С ₂ Н ₆ –силикагель–298 [16]	2,51	11,5	2,09	20,8	0,122	0,29	3,19	9,29	0,025	0,29
11	ССl ₂ F ₂ –кремнезем–L–240 [6]	1,16	14,4	1,03	20,9	0,020	0,53	1,87	6,66	0,076	0,83
12	N ₂ –полиэтилен–78 [17]	10,3	20,0	10,1	21,0	0,025	0,26	12,6	15,5	0,009	0,26
13	Ag–полипропилен–77.5 [14]	24,3	15,0	22,5	22,3	0,033	0,47	34,9	8,93	0,075	0,47
14	С ₆ Н ₆ –МСА1–298–[18]	–	–	0,08	22,7	0,060	0,41	0,09	22,4	0,252	0,89
15	О ₂ –сажа–Sterleng–FT–77.5 [19]	3,5	19,0	3,17	23,2	0,470	0,49	4,74	10,6	0,234	0,70
16	С ₆ Н ₆ –силикагель–293 [20]	–	–	0,81	23,5	0,108	0,48	1,41	6,65	0,108	0,73
17	N ₂ –ПВХ–85 [21]	0,059	19,0	0,06	24,2	0,029	0,28	0,07	17,3	0,118	0,28
18	ССl ₄ –Al ₂ O ₃ –296.5 [22]	0,78	23,3	0,77	24,9	0,025	0,30	1,01	14,9	0,036	0,30
19	С ₆ Н ₆ –силикагель,573–291 [23]	0,99	15,6	0,92	25,9	0,100	0,57	1,53	8,59	0,050	0,57
20	Kг–Ag–78 [24]	16,9	18,9	13,6	30,7	0,100	0,40	18,4	16,5	0,150	0,70
21	СНCl ₂ F–стекло–195 [24]	3,56	17,2	3,08	30,9	0,100	0,60	5,21	9,04	0,050	0,60
22	С ₆ Н ₆ –кварц–293 [25]	1,88	–	1,63	32,6	0,124	0,45	2,34	15,5	0,171	0,69
23	С ₂ Н ₃ Cl–кремнезем–273 [26]	0,27	15,2	0,22	32,7	0,280	0,31	0,39	8,54	0,040	0,60
24	О ₂ –рутил–90.4 [27]	0,16	30,3	0,15	44,5	0,014	0,13	0,16	38,1	0,021	0,13
25	Ag–рутил–78.6 [27]	0,57	24,5	0,14	45,6	0,011	0,12	0,17	33,1	0,022	0,12
26	С ₆ Н ₆ –сажа,Сферон–6–293 [28]	3,64	38,3	3,42	68,1	0,008	0,20	3,85	55,3	0,008	0,20
27	О ₂ –рутил–77.5[27]	0,17	48,7	0,17	69,9	0,011	0,20	0,19	55,7	0,011	0,20
28	С ₆ Н ₆ –сажа–303 [15]	–	–	0,32	75,3	0,030	0,32	0,39	46,7	0,002	0,48
29	С ₆ Н ₆ –кварц–293[29]	3,40	13,1	2,70	75,5	0,250	0,29	4,40	13,2	0,050	0,80
30	Ag–силикагель–77.2 [18]	–	–	9,29	77,0	0,070	0,38	11,3	52,1	0,114	0,74
31	N ₂ –силохром С120–77–[11]	–	–	21,1	118	0,038	0,24	24,7	67,0	0,038	0,24
32	Н–С ₄ Н ₁₀ –СНР–298[30]	0,41	82,1	0,29	122	0,210	0,23	0,65	4,42	0,069	0,79
33	N ₂ –кремнезем–78 [31]	10,3	164	9,59	347	0,040	0,45	12,1	166	0,050	0,75
34	Изооктан–сажа–338 [15]	–	–	0,24	588	0,040	0,20	0,27	289	0,001	0,21
35	ССl ₄ –сажа–318 [15]	–	–	0,34	662	0,030	0,25	0,39	62,6	0,080	0,69

Размерности a_m , a_m^ : системы 1–3, 9, 11, 14, 16–20, 22–25, 27, 28, 30–32, 34, 35 – моль/кг; системы 4–6, 12, 21, 26, 29, 33 – мкмоль/м²; системы 7, 15 – мг/г; системы 8, 13 – наносм³/г; система 10 – мгмоль/г.

$$\frac{p/p_s}{a\left(1-p/p_s\right)} = \frac{1}{a_m C} + \frac{(C-1)p/p_s}{a_m C}, \quad (3)$$

$$\frac{p/p_s}{a\sqrt{1-p/p_s}} = \frac{1}{a_m^* C^*} + \frac{1}{a_m^*} p/p_s, \quad (4)$$

позволяющие одновременно определять интервалы относительных давлений, в которых уравнения адекватно описывают экспериментальные изотермы.

В уравнениях (1)–(4): a – адсорбция; p – равновесное давление адсорбата (Па); a_m , a_m^* – емкости монослоя, p_s – давление насыщенного пара (Па); C , C^* – характеристические константы уравнений БЭТ и Арановича. Размерности a , a_m , a_m^* указаны в примечании к таблице.

В рамках программы по созданию компьютерного банка данных по адсорбции нами для сравнительного анализа применимости этих уравнений было проанализировано более 150 различных адсорбционных систем. Соответствующие параметры и интервалы изменения относительных давлений, в которых уравнения (3), (4) описывают экспериментальные изотермы (при заданном значении предельных относительных отклонений 5%) для 35 типичных систем, представлены в таблице.

Как видно из таблицы, ситуация с описанием изотерм полимолекулярной адсорбции существенно хуже, чем в случае адсорбции на микропористых адсорбентах. Оба уравнения количественно описывают экспериментальные данные в ограниченном интервале изменения относительных давлений адсорбатов и используются практически только для определения емкости монослоя и последующего нахождения площади поверхности адсорбентов. При этом, как показал детальный анализ уравнения БЭТ, проведенный в

работе [6], надежное (с точностью 20–30%) определение a_m возможно лишь при больших значениях константы C для ограниченного набора адсорбатов.

Как видно из данных таблицы, наименее достоверные значения емкости монослоя получаются для систем с константами $C < 10$. В этом случае применение уравнения Арановича теоретически необосновано, оба уравнения описывают изотермы в относительно узком интервале изменения значений относительных давлений, что может приводить к заметным ошибкам в определении параметров уравнений. Это хорошо видно из сравнения полученных нами и в работе [7] значений a_m для одних и тех же систем. Можно, по-видимому, констатировать, что в таких системах возможно лишь грубо оценочное (по порядку величин) определение параметров. При этом значения a_m несколько более достоверны.

При переходе к системам с константами $C > 10$ ситуация несколько улучшается. В этих случаях надежнее использовать значения a_m^* , поскольку уравнение Арановича термодинамически корректно и описывает изотермы, как правило, в более широком интервале изменения относительных давлений, что повышает точность определения параметров. Значения a_m и a_m^* в таких системах (при их надежном определении по уравнению БЭТ) относительно близки, что повышает уровень их достоверности. Необходимо отметить, что имеются случаи, когда уравнение БЭТ практически не работает, а уравнение (2) описывает экспериментальные данные в достаточно широком интервале изменения относительных давлений и позволяет получать относительно надежные значения констант. Однако большое число расчетов традиционно выполняется с использованием уравнения БЭТ, поэтому в банке данных целесообразно приводить константы обоих уравнений. При этом следует иметь в виду, что ошибки в определении констант C могут быть значительными и, с нашей точки зрения, более достоверными следует считать константы C^* .

(Работа выполнена при поддержке гранта № 02-03-32641).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Толмачев А.М., Годовиков И.А. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2001. **42**. С. 241.
2. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. // J. Amer. Chem. Soc. 1938. **60**. P. 309.
3. Аранович Г.Л. // ЖФХ. 1989. **63**. С. 2529.
4. Aranovich G.L. // J. Coll. and Interface Sci. 1991. **141**. P. 30.
5. Оно С., Кондо С. // Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях. М., 1963. С. 262.
6. Грег С., Синг К. // Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М., 1984.
7. Гурьянов В.В. // Дис. ... докт. хим. наук. М., 1995.
8. Дубинин М.М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1960. С. 1738.
9. Packer R.K. // Ph. D. Thesis. L., 1952. P. 121.
10. Мищенко К.П., Талмуд С.Л., Якилова В.И. // Кол. ж. 1959. **21**. С. 330.
11. Киселев А.В. // Усп. хим. 1956. **25**. № 6. С. 705.

12. Исирикян А.А., Киселев А.В. // ДАН СССР. 1957. **115**. №2. С. 343.
13. Gregg S.J. // J. Coll. and Interface Sci. 1972. **38**. P. 118.
14. Graham D. // J. Phys. Chem. 1964. **68**. P. 2788.
15. Ларионов О.Г. // Дис. ... докт. хим. наук. М., 1975. С. 324.
16. Lewis W.K., Gilland E.R., Chertow B., Cadogan W.P. // Ind. Eng. Chem. 1950. № 7. P. 1326.
17. Давыдов В.Я., Киселев А.В., Силина Т.В. // Кол. ж. 1974. **36**. С. 945.
18. Гаврилов В.Ю. // Дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск, 1981.
19. Brown C.E., Hall P.G. // J. Coll. and Interface Sci. 1973. **42**. P. 334.
20. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / Под ред. А.В. Киселева, В.П.Древинга. 1973. М., С. 221.
20. Hall P.G., Stoeckli H.F. // Trans. Faraday Soc. L. 1969. **65**. P. 3334.
21. Gregg S.J., Sing K.S.W. // J. Phys. Chem. 1951. **55**. P. 597.
22. Киселев А.В., Красильников А.В., Соболева Л.Н. // ДАН СССР. 1954. **44**. № 1. С. 85.
23. Davis R.T., Dewitt T.W., Emmett P.H. // J. Phys. Coll. Chem. 1947. **51**. P. 1232.
24. Сарахов А.И. // Изв. АН СССР. Сер. химич. 1956. С. 150.
25. Pierce C. // J. Phys. Chem. 1960. № 9. P. 1184.
26. Honing J.M., Reyerson L.H. // J. Phys. Chem. 1952. **56**. P. 140.
27. Исирикян А.А., Киселев А.В. // ЖФХ. 1962. **36**. С. 1723.
28. Исирикян А.А., Киселев А.В. // ДАН СССР. 1958. **119**. № 4. С. 731.
29. Овчаренко В.Д., Белин Ф.А., Тарасевич Ю.И. // Кол. ж. 1970. **32**. С.78.
30. Аристов Б.Г., Давыдов В.Я., Дрогалева И.В., Карнаухов А.П., Киселев А.В., Королев А.Я., Поляков А.Л. // Кол. ж. 1962. **24**. С. 513.

Поступила в редакцию 31.10.02

ADSORPTION DATABANK. PHYSICAL-CHEMICAL CHARACTERISTICS OF VAPOUR ADSORPTION ON MACROPOROUS ADSORBENTS

I.A. Godovikov, M.I. Godovikova, A.M. Tolmachev

(Division of Physical Chemistry; e-mail: tolmach@physch.chem.msu.su)

In connection to computer adsorption databank creation different variants of experimental vapor adsorption data on macroporous adsorbents processing are analyzed. It is shown that the most complete and reliable characteristics of corresponding adsorption systems could be obtained by combination of BET and Aranovichs equations. The last equation describes experimental data with big values of C however it could be applied only as approximation in cases with small values of C. The obtained parameters are recommended to be included in databank in addition to initial experimental data (This work was done with scientific grant support RFBR № 02-03-32641).