

**Дәріс 7.** Тасымалдағыштар мен катализаторлардың кеуекті құрылымын анықтау әдістері (Гаркинс-Юр, Грегг, Киселев, БЭТ және Хюттиг әдістері), капиллярлық конденсация әдісімен кеуек құрылымын анықтау.

Практикалық маңызы бар катализаторлардың көпшілігі өте кеуекті және үлкен меншікті беттік аудандарға ие. Каталитикалық белсенділік жалпы қол жетімді бетке жанама түрде ғана байланысты болуы мүмкін болса да, бет ауданын бағалау әдетте катализаторды сипаттауда маңызды талап болып саналады. Сонымен қатар, кеуектер құрылымындағы өзгерістердің молекулалық тасымалдануы мен реакция жолдарына әсер ететінін зерттеу үшін кеуектер көлемінің таралуын бағалау қажет.

Бетінің ауданы, кеуектілігі, кеуек өлшемі және кеуек көлемінің жазылған мәндері қолданылған тәжірибелік әдістерге байланысты болуы мүмкін екенін есте ұстаған жөн. Жоғары кеуекті катализатор жағдайында бұл параметрлердің абсолютті мәндерін қамтамасыз ететін тәжірибелік әдістеменің нақты процедурасын таңдау катализатордың немесе тасымалдағыштың және оның қолданылуының сипатын ескеруі керек.

Физикалық сіңіру (физикалық адсорбция) - бұл жалпы фазалық құбылыс және химосорбциядан айырмашылығы, газ (адсорбент) қатты заттың (адсорбенттің) бетімен байланысқан кезде пайда болады. Адсорбцияланған күйдегі зат адсорбцияланатын газ болып табылатын адсорбенттен айырмашылығы адсорбат ретінде белгілі.

Адсорбцияланған газдың мөлшерін анықтау үшін қолданылатын эксперименттік процедуралар газ фазасынан алынған газды өлшеуге байланысты (яғни, көлемдік немесе манометрлік әдістер) немесе адсорбент массасының өзгеруін тікелей өлшеуді қамтиды (яғни гравиметриялық әдістер). Соңғы жылдары автоматтандырылған адсорбциялық жабдық катализаторлардың сипаттамаларын өндірумен немесе анықтаумен айналысатын кез-келген ұйымда орнатылды. Тамаша коммерциялық жабдықтың дамуы ыңғайлы бағдарламалық жасақтаманы орнатумен қатар жүрді, бірақ изотерма деректерін түсіндіруге байланысты кейбір негізгі қағидаларды елемеу үрдісі байқалды. Сондықтан катализаторлардың беткі ауданы мен кеуектілігін анықтау құралы ретінде физикалық сіңіруді қолданылуы мен шектеуші сатыларын толығырақ қарастырып зерттеген жөн.

Қазіргі уақытта қатты заттардың нақты меншікті бетін анықтау үшін қолданылатын көптеген әдістер белгілі. кейбіреулері бетінің визуалды анықтамасына негізделген, басқалары ұнтақтардың еру жылдамдығын, өткізгіштігін, жұғу жылуын, кеуекті денелердің жылу өткізгіштігін, интерференцияны, рентгендік дифракцияны, радиоактивті заттар мен бояғыштардың адсорбциясын өлшеуге негізделген. Ауаны стационарлық және стационарлық емес сүзу, инертті газ тогынан булардың адсорбциясы және т. б. әдістері қолданылды. Оларды Киселев, Грег және Синг, Брунауэр, Дубинин, Джейкек және Парфит, Карнаузов, Комаров, Адамсон, Фенелонов және т. б. монографияларынан табуға болады. Осыған байланысты кеуектілікті анықтаудың біреше әдісін төменде атап өтеміз.

## Гаркинс-Юр әдісі.

Гаркинс пен Юра жұғу жылуынан меншікті бет ауданын өлшеудің абсолютті әдісін жасады. Бұл әдіс бойынша қатты заттардың бетіндегі адсорбциялық қабаттардың әрекеті Гиббс адсорбция теңдеуімен сипатталатын сұйықтық бетіндегі беттік-активті заттардың адсорбциялық қабықшаларының әрекетіне ұқсас деп есептеледі.

Қысым  $p$  және беттік керілу  $\sigma$  болатын будың адсорбциясы жағдайына арналған Гиббс теңдеуі келесі түрде болады:

$$\Gamma = \frac{V}{Sv} = - \frac{p}{RT} \left( \frac{d\sigma}{dp} \right)_{p,T} \quad (1)$$

мұндағы  $V$  – қалыпты жағдайға келтірілген адсорбцияланған газ көлемі;

$v$  – қалыпты молярлық көлем (22,4 л);

$S$  – адсорбенттің бетінің ауданы.

$\sigma$  өзгерісін беттік концентрацияның өзгеруімен байланыстыратын күй теңдеуіне сүйене отырып,

$\sigma$  -ның өзгеруін беттік концентрацияның өзгеруімен байланыстыратын күй теңдеуіне негізделген  $V/S \cdot v$ , яғни. адсорбцияланған газ көлемінің өзгеруімен  $V$ :

$$\pi' = b_1 - b_2 \omega_0 \quad (2)$$

мұндағы  $\pi'$  -  $d\pi' = d(\sigma_0 - \sigma)$  фазалар шекарасындағы беттік керілу  $\sigma_0$  өзгерісіне дәл сәйкес келетін қысым,

$b_1$  және  $b_2$ -константалар;

$\omega_0$ - бір молекулаға шаққандағы орташа аудан (беттік концентрацияның кері шамасы  $\Gamma$ ).

(1) теңдеуді дифференциалданғаннан кейін, (2) теңдеу орнына ауыстырып, нәтижесінде алынған өрнекті интегралдағаннан кейін Харкинс - Юра теңдеуіне келеміз.

$$\ln p = - \frac{B_2 S^2 v^2}{2RTV^2} + const \quad (3)$$

Немесе салыстырмалы қысымды  $x = P/P_s$  деп өрнектейміз

$$\ln x = B - \frac{A}{V^2} \quad (4)$$

$A$  тұрақты  $S$ -ке пропорционал:

$$A = \frac{\alpha S^2}{2,303 \cdot 2RT} = kS^2$$

Харкинс-Юра әдісі кеуекті емес адсорбенттердің бетін немесе кеуектілердің сыртқы бетін абсолютті түрде анықтауға мүмкіндік береді.

Дайындалған адсорбент немесе катализатор бірдей химиялық сипаттағы сұйықтыққа батырылады және  $Q$  жұғу жылуын өлшейді, ол бөлімнің беткі қабатын адсорбциялық бу пленкасын бөлімнің бетіне ауыстыру арқылы шығарылады. Жұғу жылуының өзгеруіне сәйкес  $\Delta Q_{\text{см}}$  (1 г адсорбент үшін) белгілі бір меншікті беттік ауданды табамыз.

$$S_{\text{уд}} = \frac{\Delta Q_{\text{см}}}{q_{\text{ж/г}}}$$

Мұндағы  $q$  — меншікті беттік энергия.

### Грегг әдісі

Грегг гаркинс пен Юра әдісіне теориялық тұрғыдан ұқсас әдісті ұсынды, олардың беттік қысымының ( $\pi'$ ) көбейтіндісіне ( $\omega_0$ ) конденсацияланған қабаттағы молекула алатын,  $\pi'S$  мәніне байланысты адсорбциялық пленкалардың қасиеттерін зерттеуге негізделген, мұндағы -  $S$  меншікті бет.

Бұл өнімдердің екеуін де Гиббс адсорбция теңдеуінің көмегімен адсорбция изотермаларынан анықтауға болады.

$$\Gamma = \frac{1}{RT} \left( \frac{d\pi'}{d \ln p} \right)_{p, \Gamma}$$

Осы теңдеуді интегралдасақ

$$\pi' = RT \int_0^p \Gamma \ln p$$

$\Gamma = n/N_A S$  - адсорбцияланған заттың мөлшері, моль/см<sup>2</sup>

$P$  - тепе-теңдік газ қысымы,

$n$  - заттың адсорбцияланған молекулаларының саны.

$$\pi' = kT \int_0^p \frac{n}{S_{\text{уд}}} \ln p$$

Бір молекулаға түсетін отыру ауданын төмендегідей есептейміз

$$\omega_0 = S_{\text{уд}}/n, \pi' \omega_0 = \pi' S_{\text{уд}}/n.$$

Төмен  $p$ -да адсорбция мөлшері қысымға пропорционал (идеалды газ) деген болжам жасай отырып, интеграция  $n = kp$ -ге азаяды.

$$\frac{\pi' s_{уд}}{n} = k_B T, \pi' \omega_0 = k_B T$$

Грегг әдісі негізінен активтендірілген көмір мен микрокеуекті құрылымы бар адсорбенттер үшін қолданылады, алайда теңдеуді шығару кезінде жасалған болжамдарды ескере отырып, нәтижелердің, әдістің сенімділігі төмен деп болжауға болады. Азоттың төмен температуралы адсорбциясының изотермаларын зерттеуге қолданған кезде нәтижелер Гаркинс-Юра әдісімен алынған мәліметтерге өте жақын болуы мүмкін.

### Киселев әдісі

Кеуекті денелердің белгілі бір бетін Киселев арқылы анықтау әдісі кезкелген формадағы будың капиллярлық конденсациясының қатаң термодинамикалық теориясына негізделген. Автор адсорбциялық пленканың қисық бетіндегі буды конденсациялаудың жалпы теңдеуін алды және оның шамасын есептеу формуласын шығарды.

Жүйенің температурасы мен көлемінің тұрақтылығымен екі көлемді  $\alpha$  және  $\beta$  фазаларынан және беткі қабаттан тұратын гетерогенді жүйенің тепе-теңдік жағдайына негізделген. Изохор-изотермиялық жүйенің тепе-теңдік жағдайын сипаттайтын жалпы термодинамикалық теңдеуін жазсақ

$$p^\alpha dV^\alpha - p^\beta dV^\beta + \sigma ds = 0$$

Мұндағы  $P^\alpha$  және  $P^\beta$  - көлемі  $V_\alpha$  және  $V_\beta$  болатын фазалардағы гидростатикалық қысым;

$\sigma$  - пленка буының шекарасындағы беттік керілу;

$s$ -а және  $\beta$  көлемді фазалары арасындағы бөлімнің беті.

Жүйенің өзгермейтін көлемі үшін  $dV^\alpha = -dV^\beta$

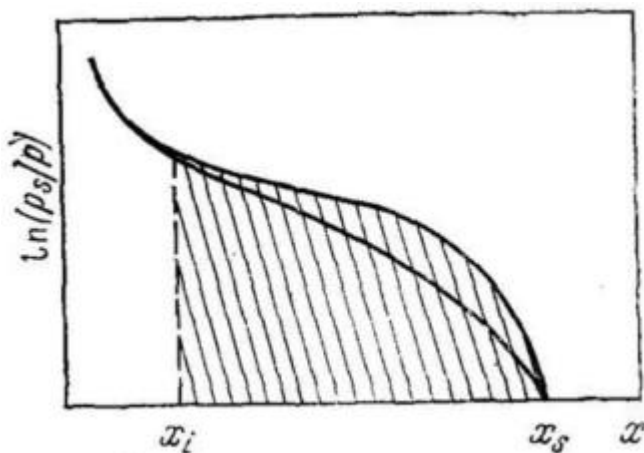
$$\sigma ds = -\varepsilon da$$

$\varepsilon = RT \ln(p_s/p)$  - бу адсорбциясының дифференциалды молярлық жұмысы,  $a$ -адсорбцияланған заттың мөлшері.

Кеуекті адсорбенттер үшін капиллярлық конденсация пайда болатын беттік  $S$  өлшемі теңдеуді интегралдау арқылы табылады. Бұл жағдайда капиллярлық конденсацияның басталуына сәйкес келетін сорбциялық шамасы — гистерезис ( $a_h$ ) төменгі интеграциялық шегі ретінде, ал жоғарғы шек ретінде кеуектердің толық толтырылуына сәйкес келетін шекті сорбция мәні ( $a_s$ ) алынады. Бұл жағдайда сыртқы бетінің мөлшері адсорбенттің ішкі бетімен шамалы аз болуына рұқсат етіледі.

$$S_{уд} = \frac{RT}{\sigma} \int_{a_h}^{a_s} \ln(P_s/P) dx$$

Интеграл изотерманың десорбциялық тармағының мәліметтерін пайдалана отырып, капиллярлық конденсацияның бүкіл аймағынан графикалық түрде табылады.



$\ln(p_s/p)$  капиллярлық конденсация аймағындағы адсорбцияланған заттың  $X=a$  мөлшеріне тәуелділігі.

### Хюттиг әдісі

Хюттиг БЭТ кинетикалық туындысын түбегейлі өзгерту арқылы адсорбция изотермасының теңдеуін шығарды.

$$\theta = \frac{C_x(1+x)}{1+C_x}$$

Ол  $(i+1)$ -М қабаттағы адсорбция жылдамдығы  $i$  қабаттағы бос молекулалар санына пропорционалды (БЭТ-ке сәйкес), ал  $i$  қабаттағы молекулалардың булану жылдамдығы осы қабаттағы молекулалар санына пропорционалды және  $i+1$ -ші қабаттағы молекулалардың болуына мүлдем тәуелді емес деп ұсынды (БЭТ теориясынан айырмашылығы, бұл жағдайда  $i$  қабаттың "жабылмаған" молекулаларының саны ескеріледі). Қалған екі теорияның алғышарттары бірдей. Хюттиг теңдеуі, БЭТ теңдеуі сияқты, сәтті полимолекулярлық адсорбция изотермасының формасын сипаттайды.

Кеуек қатты денелерде газ адсорбцияланғанда көп жағдайда капиллярлық конденсация құбылысы да қатар жүреді.

**Капиллярлық конденсация** деп жазық бет үстіндегі қаныққан бу қысымымен ( $p_s$ ) салыстырғанда газдың кеуек қатты денедегі конденсациялану қысымының ( $p$ ) азаюын айтады.

Қысымдар қатынасының ( $p/p_s$ ) аз мәнінде қатты дене қуыстарының қабырғаларында конденсат түзіледі. Егерде сұйық кеуек бетіне жұғатын болса, онда сұйық беті майысады да ойыс бет түзіледі. Ойыс бет үстіндегі қаныққан бу қысымы жазық бет үстіндегі қаныққан бу қысымынан әрқашан аз. Сондықтан кеуек заттарда будың конденсациялануы қысымның  $p/p_s < 1$  мәндерінде басталады.

Бу қысымы мен беттің майысу радиусы арасындағы байланыс *Томсон (Кельвин) теңдеуі* арқылы сипатталады. Сонда сұйықтың қатты дене бетіне жұғуы ( $\theta < 90^\circ$ ) жағдайында Томсон (Кельвин) теңдеуі.

1) Шар тәріздес мениск үшін былай жазылады:

$$p = p_s \exp\left(-\frac{2\sigma v_m}{r_{ш}RT}\right).$$

Мұндағы  $r_{ш}$  - шар тәріздес менискінің майысу радиусы;  $v_m$  мен  $\sigma$  - адсорбцияланған заттың (адсорбтивтің) мольдік көлемі мен беттік керілуі.

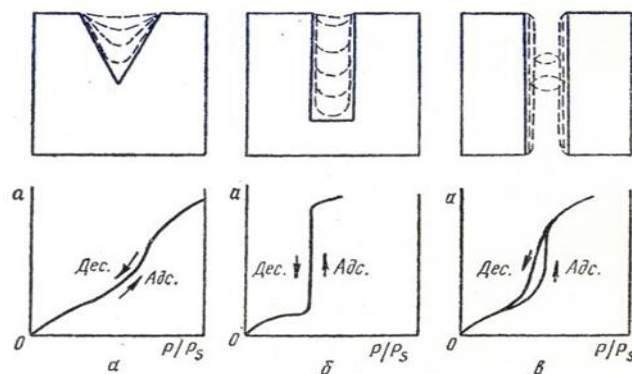
1) Ойыс цилиндрлік мениск үшін былай жазылады:

$$p = p_s \exp\left(-\frac{\sigma v_m}{r_{ц}RT}\right).$$

Мұндағы  $r_{ц}$  - цилиндрлік менискінің майысу радиусы.

Демек,  $r_{ш} = r_{ц}$  жағдайында  $p_{ш} < p_{ц}$ .

Көп жағдайда адсорбенттер құрамындағы қуыстардың пішіндері күрделі болып келеді. Соған байланысты кеуек адсорбенттердегі газдың адсорбция изотермасы мен капиллярлық конденсациясы да әртүрлі болады (7.7-сурет).



Пішіндері әртүрлі кеуек қатты денелердегі адсорбция изотермалары

*Конус тәріздес кеуек қатты денелерде* (а-сурет) қысымның аз аймағында газдың адсорбциялануы барысында кеуек қабырғаларында жұқа сұйық қабат түзіледі. Пайда болған сұйық кеуек түбіне ағып жиналады.

Егерде сұйық кеуек бетіне жұғатын болса, онда оның беті майысады да, нәтижесінде ойыс бет (мениск) пайда болады. Кеуек сұйықпен толтырылған сайын беттің майысу радиусы өсе түседі де, нәтижесінде адсорбаттың конденсациялану қысымы кемиді. Бұның өзі сайып келгенде адсорбцияның артуына әкеледі. Кері құбылыс - *десорбция* - адсорбция қисығы бойымен кері жүреді.

*Бір жағы бекітілген цилиндр тәріздес кеуектерде* (б-сурет) қысымның аз аймағында газдың кеуек бетіне адсорбцияланып конденсациялануы барысында цилиндрдің жабық түбіне сұйық жиналады. Кеуек бетіне сұйықтың оң жұғуы байқалғанда сұйық беті оң майысады да, ойыс шар тәріздес мениск пайда болады. Беттің оң майысуы капиллярлық қысымның төмендеуіне себеп болады, адсорбция шамасы артады. Конденсация ба-рысында сұйық бетінің майысу радиусы өзгермейтіндіктен, адсорбцияның шамасы тұрақты қысым жағдайында вертикаль түзу бойымен күрт өседі (б-сурет). Ал десорбция құбылысы адсорбция қисығы бойымен кері бағытта жүреді.

3) *Екі жағы да ашық цилиндр тәріздес кеуекте* (в-сурет) қысымның аз мәнінде кеуек қабырғаларында сұйық адсорбциялық қабаттар түзіледі де, нәтижесінде цилиндр тәріздес ойыс бет пайда болады. Қысымның шамасы қаныққан қысым мәніне жеткенде капиллярлық конденсация басталады да, нәтижесінде кеуек қабырғасындағы сұйық қабаттың қалыңдығы арта түседі, менискінің майысу радиусы кемиді.

Адсорбтивтің конденсациялануы қысымның тұрақты мәнінде жүреді де, кеуек толығымен сұйықпен толтырылғанда цилиндр тәріздес кеуектің ашық екі жағында шар тәріздес менискілер пайда болады. Қысымды одан ары қарай арттырғанда шар тәріз-дес менискілер үстіне будың белгілі бір мөлшері конденсацияланады, нәтижесінде менискінің майысу радиусы нольге дейін кемиді.

*Десорбция кезінде* бастапқыда процесс қайтымды болып саналады, булану барысында шар тәріздес менискінің майысу радиусы арта түседі. Ары қарай майысу радиусы тұрақты шар тәріздес мениск бетінен сұйықтың булануы жүреді.

Осы себептерге байланысты сұйықтың булануы конденсациямен салыстырғанда қысымның біршама аз мәнінде жүреді, адсорбция - десорбция изотермаларында *капиллярлық гистерезис түйіні* пайда болады.

#### Әдебиеттер:

1. Сибаров Д. А., Смирнова Д. А. Катализ, каталитические процессы и реакторы: Учебное пособие. - СПб.: Издательство «Лань», 2016. - 200 с.
2. Фенелонов, В. Б. Адсорбционно-капиллярные явления и пористая структура катализаторов и адсорбентов: Сборник задач и вопросов с ответами и решениями /НГУ. — Новосибирск : Изд-во НГУ, 2010. — 188 с.
3. Романовский Б. В. Основы катализа : учебное пособие, М. : БИНОМ. 2014. — 172 с.