

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования
«Уральский государственный университет им. А.М. Горького»

ИОНЦ «Нанотехнологии и перспективные материалы»

химический факультет

кафедра высокомолекулярных соединений

Лабораторная работа

ОЦЕНКА ПАРАМЕТРОВ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ СОРБЕНТОВ СОРБЦИОННЫМ
МЕТОДОМ.

**Екатеринбург
2007**

ОЦЕНКА ПАРАМЕТРОВ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ СОРБЕНТОВ СОРБЦИОННЫМ МЕТОДОМ.

Цель работы: 1. Получение изотермы сорбции пара на пористом сорбенте с помощью весового варианта метода интервальной изотермической равновесной сорбции.

2. Расчет на основании изотермы сорбции параметров пористой структуры сорбента: удельной поверхности $S_{уд}$, суммарного объема пор W_0 , распределения объема пор по их радиусам ДКР.

1. Методика сорбционных измерений.

Для оценки параметров пористой структуры материалов используют метод статической интервальной изотермической сорбции. Весовой вариант сорбционного метода позволяет одновременно измерить количество поглощенного сорбентом пара и равновесное давление этого пара над образовавшейся системой. Принцип весового метода изучения сорбции заключается в определении количества сорбированного вещества по разности весов навески сорбента до и после сорбции.

Для этого используется сорбционная установка, схема которой приведена на рис.1.1. Установка состоит из двух основных частей: вакуумной, служащей для создания остаточного давления воздуха 10^{-3} Па, и рабочей, в которой непосредственно производятся сорбционные измерения. Рабочая часть А помещена в воздушный термостат, снабженный нагревателем и контактным термометром.

Вакуумная часть состоит из вакуумного насоса 1, понижающего давление до 10^{-1} Па, диффузионного масляного насоса 2, создающего в системе остаточное давление 10^{-3} Па., форбаллона 3, увеличивающего объем вакуумной части, и ловушки, применяемой для удаления посторонних веществ.

Для измерения остаточного давления воздуха применяется вакуумметр ВИТ-1А (4), состоящий из ионизационной макрометрической лампы типа ЛТ-2 и измерительного блока. Общий диапазон давлений, измеряемых вакуумметром -от 10^{-1} до 10^{-4} Па.

Рабочей частью установки является разъемный цилиндрический сосуд 5, к головке которого подвешиваются спиральные весы Мак-Бена. К нижнему концу спирали присоединена тонкостенная стеклянная чашечка с навеской сорбента 6. Предварительно прокаленные кварцевые спирали должны иметь чувствительность порядка $0,5 \cdot 10^3$ м/кг и не обладать гистерезисом. Ампула 7 содержит жидкость, пары которой сорбируются.

Оптический манометр ОМ-2 (8) предназначен для измерения равновесного давления пара сорбата. Принцип действия манометра основан на преобразовании упругой деформации мембраны чувствительного элемента прибора во вращательное движение зеркала.

Перед проведением опытов исследуемый сорбент и сорбат предварительно обезгаживают. Удаление летучих из пор сорбента проводят вакуумированием при остаточном давлении 10^{-3} Па. до постоянного веса.

Для обезгаживания сорбата ампулу с сорбируемой жидкостью 7 замораживают в сосуде Дьюара с жидким азотом и проводят вакуумирование замороженной жидкости при остаточном давлении 10^{-3} Па. Цикл: замораживание – вакуумирование –оттаивание проводят многократно до достижения табличного значения давления насыщенного пара сорбата, которое измеряется с помощью манометра.

Опыты по сорбции проводят при температуре 298 К и остаточном давлении воздуха 10^{-3} Па. Для этого пары предварительно обезгаженного сорбата подают на образец последовательно увеличивающимися порциями.

После подачи паров с помощью катетометра В-630, позволяющего делать замеры с точностью $5 \cdot 10^{-5}$ м, следят за растяжением кварцевых спиралей и строят кинетическую кривую поглощения пара сорбентом. О достижении сорбционного равновесия судят по неизменным показаниям

катетометра в течение длительного времени, равного или превышающего время изменения длины спирали.

Экспериментальные данные используют для расчета равновесного количества граммов сорбированного пара (x/m) 1г сорбента по уравнению:

$$\frac{x}{m} = \frac{\gamma \times \Delta n}{m} \quad (1.1)$$

Δn -удлинение спирали, мм;

m -навеска полимера, г,

γ -цена деления спирали, г/мм

и для расчета величины адсорбции a (ммол) на 1 г сорбента:

$$a = \frac{x \times 1000}{M \times m} \quad (1.2)$$

После установления равновесия измеряют равновесное давление пара сорбата. Полученные данные представляют в виде изотермы сорбции, которые строят в координатах x/m (a) в зависимости от относительного давления пара p/p_s , где p_s -давление насыщенного пара сорбата при температуре опыта.

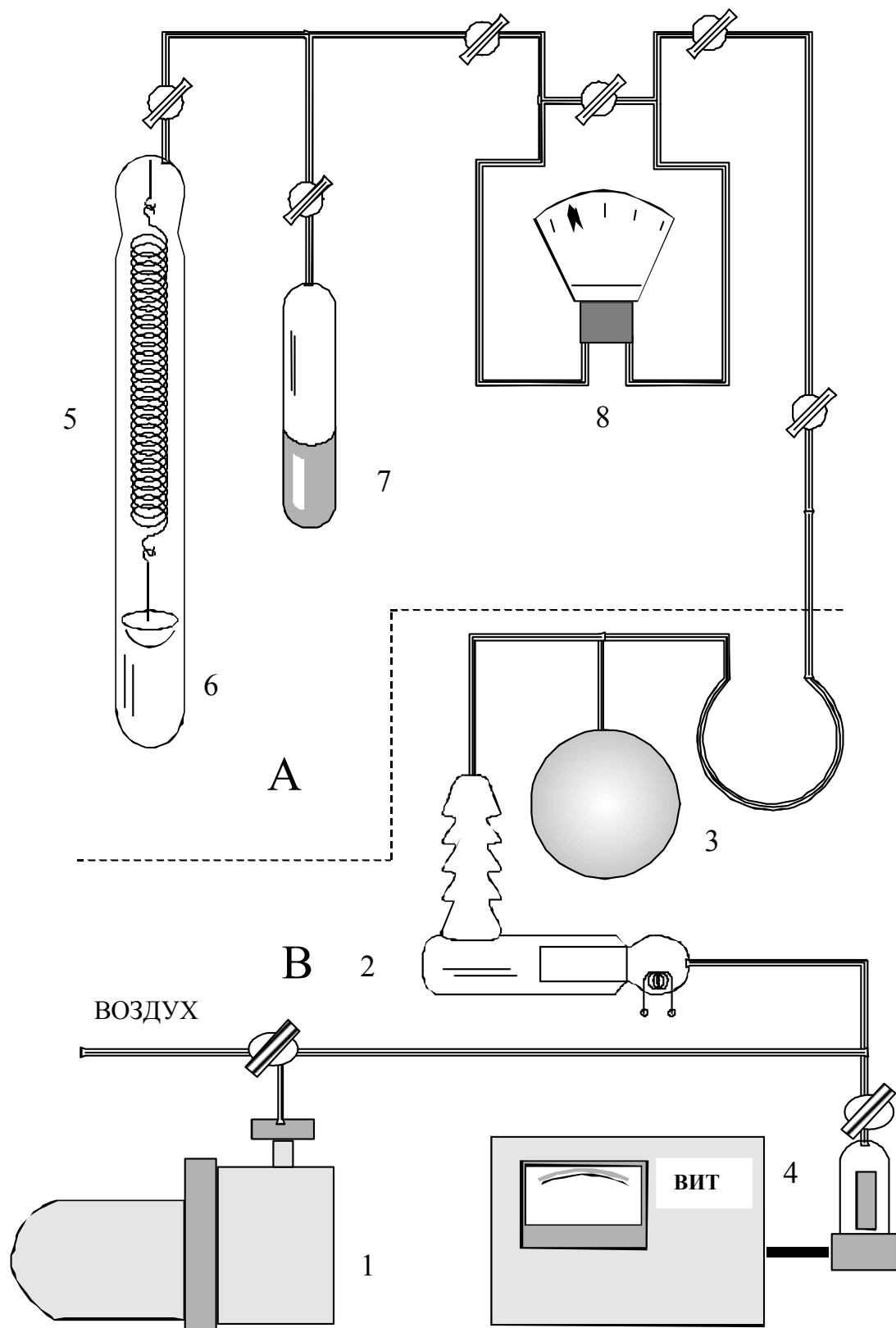


Рис.1.1. Схема сорбционной высоковакуумной установки.

2. Расчет параметров пористой структуры из сорбционных данных.

Основными параметрами пористой структуры твердых сорбентов являются: удельная поверхность $S_{уд}$, м²/г, суммарный объем пор W_0 , см³/г, средний радиус пор $r_{ср}$, м, дифференциальные кривые распределения объема пор по их радиусам ДКР. Основные методы определения этих величин основаны на использовании изотермы сорбции или десорбции. Эти методы могут быть применены к любым сорбентам при условии сохранения ими жесткой структуры в процессе сорбции.

Для выполнения данного условия необходимо использовать так называемые «инертные» сорбаты, т.е. пары жидкостей, в которых сорбент практически не набухает (степень набухания не должна превышать 0.1%).

2.1. Расчет удельной поверхности $S_{уд}$

Для расчета $S_{уд}$ используется уравнение, связывающее эту величину с количеством молей сорбата, заполняющим мономолекулярный адсорбционный слой a_m , площадью, занимаемой молекулой сорбата в адсорбционном слое ω , и числом Авогадро N_A .

$$S_{уд} = a_m \cdot \omega \cdot N_A \quad (2.1)$$

Величину a_m определяют с помощью уравнения изотермы сорбции, полученного Брунауэром, Эмметом и Теллером (уравнение БЭТ),

$$a = \frac{a_m \cdot c \cdot \frac{p}{p_s}}{\left(1 - \frac{p}{p_s}\right) \cdot \left[1 + (c-1) \cdot \frac{p}{p_s}\right]} \quad (2.2)$$

где a – равновесное количество молей сорбированного вещества 1 граммом сорбента, p/p_s – относительное давление пара, c – константа.

Для расчета величины a_m уравнение БЭТ преобразуют и используют в т.н. линейном виде:

$$\frac{\frac{p}{p_s}}{a \cdot \left(1 - \frac{p}{p_s}\right)} = \frac{1}{a_m \cdot c} + \frac{c-1}{a_m \cdot c} \cdot \frac{p}{p_s}, \quad (2.3)$$

поскольку в координатах

$$\frac{p/p_s}{a \cdot (1 - p/p_s)} = f\left(\frac{p/p_s}{p_s}\right) \quad (2.4)$$

это уравнение представляет собой уравнение прямой (рис.2.1).

Прямолинейная зависимость соблюдается в области p/p_s от 0 до 0.4.

Согласно ур.2.3 тангенс угла наклона прямой

$$k = \frac{c-1}{a_m \cdot c}, \quad \text{а отрезок,}$$

отсекаемый на оси ординат, $b = \frac{1}{a_m \cdot c}$. Решая

два уравнения с двумя

неизвестными, получаем для искомой величины a_m

$$a_m = \frac{1}{b+k}. \quad (2.5)$$

Площадь, занимаемую одной молекулой сорбата в адсорбционном слое ω , рассчитывают по уравнению, выведенному в предположении, что молекулы имеют шарообразную форму и наиболее компактную упаковку в адсорбционном слое

$$\omega = 4 \cdot 0.866 \left(\frac{M}{4\sqrt{2} \cdot \rho \cdot N_A} \right)^{2/3} \quad (2.6)$$

где M - молекулярная масса, ρ - плотность сорбата.

Ур. 2.2 выведено для сорбентов, в порах которых процесс сорбции сопровождается явлением капиллярной конденсации. Для таких сорбентов изотерма сорбции имеет типичный S-образный вид с сорбционным гистерезисом (кривая 1 рис.2.2). Однако это уравнение формально

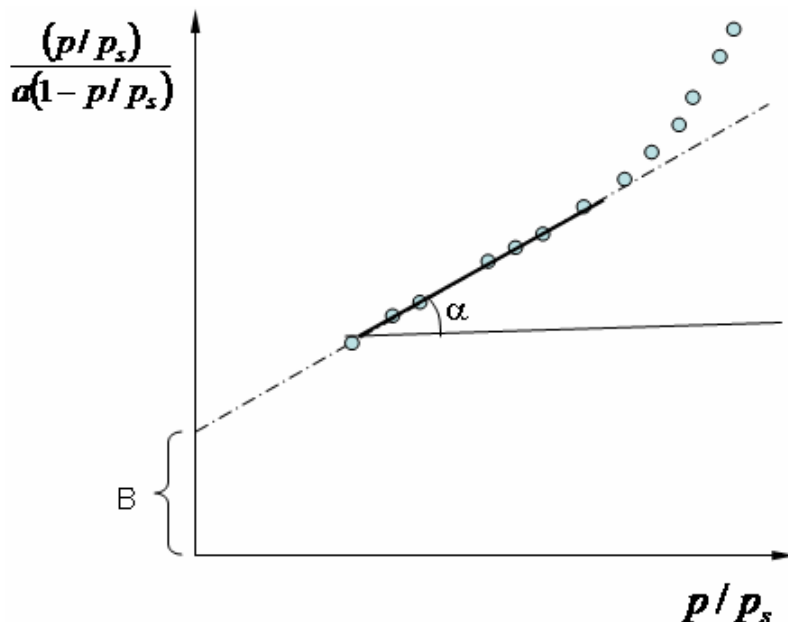


Рис.2.1. Изотерма сорбции в координатах уравнения БЭТ.

применяют и для расчета величин $S_{уд}$ непористых адсорбентов, изотермы сорбции которых имеют вид кривой 2 рис.2.2.

Расчет $S_{уд}$ проводится следующим образом. На основании экспериментальных данных строят изотерму сорбции в координатах $a = f\left(\frac{p}{p_s}\right)$. По начальному участку изотермы (при p/p_s от 0 до ≈ 0.4) для различных значений p/p_s через определенный интервал, равный ≈ 0.05 , определяют равновесное количество сорбированного вещества

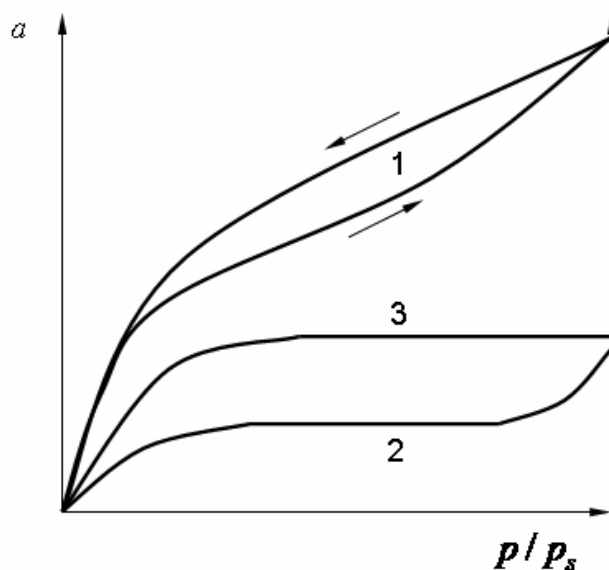


Рис. 2.2. Типы изотерм сорбции.

a . Зная p/p_s и a , рассчитывают функцию $\frac{p/p_s}{a\left(1 - \frac{p}{p_s}\right)}$. Используя полученные

данные, строят изотерму сорбции в координатах уравнения БЭТ, которая имеет вид прямой. Определяют отрезок b , отсекаемый прямой на оси ординат, и тангенс угла наклона прямой k . По ур.2.5 рассчитывают величину a_m , а по ур.2.1, зная значение ω , рассчитывают величину $S_{уд}$.

2.2 Расчет суммарного объема пор W_0

В зависимости от характера пористой структуры сорбента существуют различные методы расчета W_0 . Для сорбентов, обладающих микропористой структурой, изотермы сорбции которых имеют вид кривых с насыщением (кривая 3 рис.2.2), величину W_0 рассчитывают обычно по методу Дубинина-Радушкевича. Для мезопористых и макропористых сорбентов, характеризующихся S-образными изотермами сорбции (кривая 1 рис.2.2),

суммарный объем пор рассчитывают по максимальному количеству сорбированного вещества.

2.2.1. Расчет W_0 микропористых сорбентов.

Для микропористых сорбентов Дубининым и Радужкевичем было выведено уравнение, описывающее изотерму сорбции, имеющую вид кривой с насыщением

$$a = \frac{W_0}{V_{\text{мол}}} e^{-B(\lg p_s/p)^2} \quad (2.7)$$

где $V_{\text{мол}}$ - мольный объем сорбата.

Для расчета величины W_0 ур. 2.7 логарифмируют

$$\ln a = \ln \frac{W_0}{V_{\text{мол}}} - B \left(\lg \frac{p_s}{p} \right)^2 \quad (2.8)$$

Графически в координатах $\ln a = f(\lg p_s/p)^2$ – это уравнение изотермы сорбции в линейной форме (рис 2.3).

Прямолинейная зависимость соблюдается в области p/p_s до $\approx 0.2 - 0.3$. Отрезок b , отсекаемый прямой на оси ординат, равен

$$b = \ln \frac{W_0}{V_{\text{мол.}}} \quad (2.9)$$

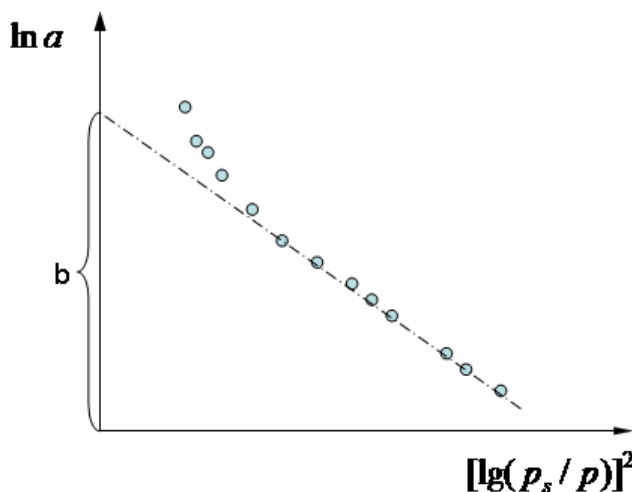


Рис.2.3. Изотерма сорбции в линейной форме.

Зная b и объем одного моля сорбата $V_{\text{мол}} = M/\rho$ (M - молекулярная масса, ρ - плотность), можно вычислить величину W_0 .

2.2.2. Расчет W_0 мезопористых и макропористых сорбентов.

Для сорбентов, в порах которых происходит капиллярная конденсация паров сорбата, расчет W_0 производят на основании максимального количества сорбированного вещества a_{\max} , которое сорбат поглощает при $p/p_s = 1$ (рис. 2.4), по уравнению

$$W_0 = a_{\max} \cdot V_{\text{мол}} \quad (2.10)$$

Правая часть ур. 2.10 представляет собой максимальный объем сорбированного вещества, который, по существу, равен объему пор, доступных молекулам данного сорбата.

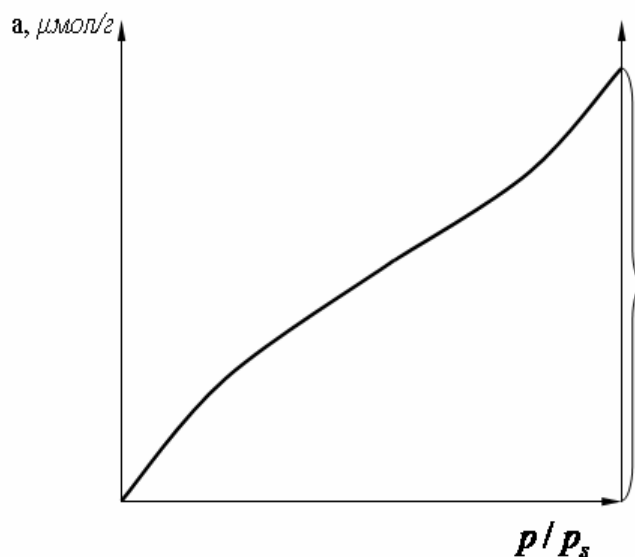


Рис 2.4. Изотерма сорбции мезопористых сорбентов

2.3. Расчет средних радиусов пор и дифференциальных кривых распределения объема пор по размерам.

В реальном сорбенте могут быть поры разных размеров. В этом случае можно рассчитать величину среднего радиуса пор, задаваясь определенной формой пор. Для получения полной информации о характере пористой структуры сорбента рассчитывают и строят дифференциальные кривые распределения объема пор по их радиусам ДКР.

2.3.1. Расчет r_{cp} пор.

Представляя, что все поры пористого тела имеют правильную цилиндрическую форму, можно вычислить r_{cp} , зная величины W_0 и $S_{уд}$ сорбента

$$r_{cp} = \frac{2W_0}{S_{уд}} \quad (2.11)$$

Для пор сферической формы

$$r_{cp} = \frac{3W_0}{S_{y\partial}} \quad (2.12)$$

Величина r_{cp} , рассчитанная таким способом, является весьма условной, поскольку в реальном сорбенте поры могут иметь разный размер и форму.

2.3.2 Расчет ДКР

Для расчета ДКР следует определить радиусы пор, находящихся в реальном сорбенте (r), и объемы, которые имеют поры данного радиуса (ΔV).

Для сорбентов со смешанным типом пор изотермы обычно имеют S-образный вид несколько размытого характера с сорбционным гистерезисом. Наличие последнего свидетельствует о протекании в порах процесса капиллярной конденсации. Как известно, в этом случае между адсорбционными слоями на стенках пор образуется вогнутый мениск сконденсированной жидкости (рис. 2.5) с радиусом кривизны r_k , который может быть рассчитан по уравнению Томсона-Кельвина:

$$r_k = - \frac{2\sigma \cdot V_{\text{мол}}}{RT \cdot \ln \frac{p_{\text{вогн}}}{p_{\text{пл}}}} \quad (2.13)$$

где σ - поверхностное натяжение жидкости, $V_{\text{мол}}$ - ее мольный объем, R - универсальная газовая постоянная; T - абсолютная температура; $p_{\text{вогн}}$ - давление пара жидкости над вогнутым мениском;

$p_{\text{пл}}$ - давление пара над плоской поверхностью. Радиус пор будет приблизительно равен:

$$r_{\text{пор}} = r_k + l \quad (2.14)$$

где l - толщина адсорбционного слоя.

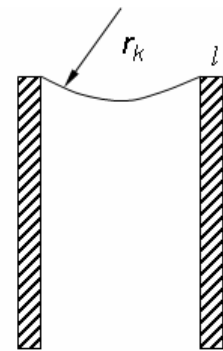


Рис. 2.5. Капиллярная конденсация в порах сорбента.

Как следует из ур. 2.14, для расчета радиуса пор следует определить радиус вогнутого мениска сконденсированной жидкости и ввести поправку на толщину адсорбционного слоя, которая зависит от химической природы поверхности сорбента и сорбируемого вещества. Для сравнительной оценки характера пористой структуры образцов полимеров одинаковой химической природы при условии сорбции на них паров одного и того же сорбата поправку на толщину адсорбционного слоя можно не вводить.

Как известно, в процессе сорбции при малых значениях p/p_s происходит заполнение более тонких пор сорбента, по мере увеличения давления заполняются все более крупные поры. Наоборот, процесс десорбции начинается с более крупных пор, а с понижением давления происходит освобождение все более тонких пор. Такой поэтапный процесс заполнения или освобождения пор и может быть использован для расчета ДКР. Однако следует учитывать, что в прямом процессе – сорбции на стенках пор могут оставаться молекулы воздуха, затрудняющие смачивание стенок пор конденсированной жидкостью. Воздух постепенно вытесняется из пор сорбируемой жидкостью, и при $p/p_s = 1$ он практически полностью вытеснен.

Поэтому обратный процесс – десорбция – уже не осложнен присутствием воздуха. Это является одной из возможных причин сорбционного гистерезиса, т.е. отставания изотерм сорбции от изотерм десорбции и приводит к различному радиусу кривизны мениска сконденсированной жидкости в одних и тех же порах в процессе сорбции и десорбции. Поэтому более правильно вести расчет радиусов пор, используя изотеры десорбции.

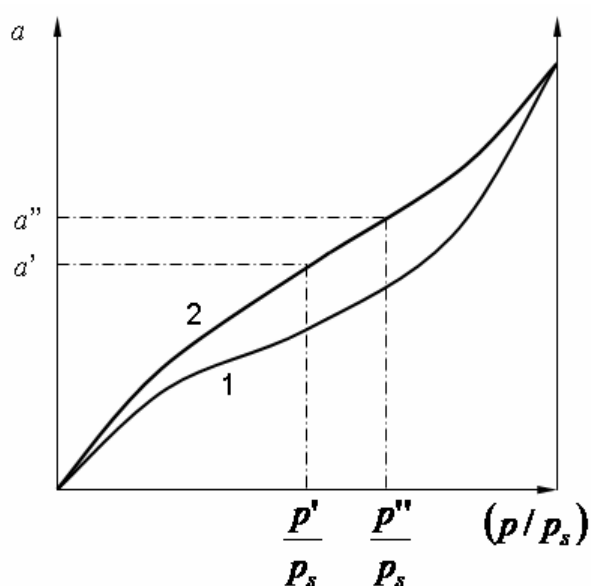


Рис.2.6. Изотерма сорбции реального сорбента со смешанным типом пор.
1 - сорбция; 2 - десорбция.

Расчет ДКР производят следующим образом. На основании экспериментальных данных строят изотерму десорбции в координатах $a = f(p/p_s)$. Ее делят на ряд участков через определенные промежутки p/p_s (≈ 0.05) (рис. 2.6) По ур. 11 рассчитывают нижнее r_1 и верхнее r_2 значения радиусов пор, освобождающихся на этом участке. В этом случае принимают, что давление $p_{\text{вогн}}$ есть равновесное давление пара (p), а $p_{\text{нл}}$ – давление насыщенного пара сорбируемой жидкости (p_s). Следовательно, в ур.2.13 вместо $p_{\text{вогн}} / p_{\text{нл}}$ подставляется величина относительного давления пара p/p_s , взятая из изотермы.

Так, для участка изотермы, обозначенного на рис.2.6, расчет радиусов пор производят по уравнениям

$$r_1 = -\frac{2\sigma \cdot V_{\text{мол}}}{RT \cdot \ln \frac{p_1}{p_s}} \quad (2.14)$$

$$r_2 = -\frac{2\sigma \cdot V_{\text{мол}}}{RT \cdot \ln \frac{p_2}{p_s}} \quad (2.15)$$

Следовательно, на данном участке произошла десорбция из пор с радиусами, лежащими в диапазоне от r_1 до r_2 . Отсюда средний радиус пор, освобожденных на этом этапе, составляет

$$r_{\text{cp}} = \frac{r_1 + r_2}{2} \quad (2.16)$$

Для расчета объема пор (ΔV), имеющих радиусы в пределах от r_1 до r_2 , определяют равновесное количество вещества (a_1), находящегося в порах с радиусом r_1 , т.е. для относительного давления p_1/p_s , и количество вещества a_2 в порах с радиусом r_2 , т.е. для p_2/p_s . Разность $\Delta a = a_1 - a_2$ – это количество молей сорбата, десорбировавшегося из пор сорбента с данными радиусами. Зная величину Δa и мольный объем сорбата $V_{\text{мол}}$, можно рассчитать объем сорбата, десорбированного на данном этапе, который равен объему освобожденных пор:

$$\Delta V = \Delta a \cdot V_{\text{мол}} \quad (2.17)$$

Такого рода расчеты производят для каждого этапа десорбции.

Для построения ДКР на каждом этапе десорбции рассчитывают также значения интервалов радиусов $\Delta r = r_1 - r_2$ и, соответственно, величины $\Delta V/\Delta r$. Полученные данные представляют в виде таблицы

Табл.

Данные для расчета ДКР объема пор по радиусам

T = σ = $V_{\text{мол}}$ =

№	p/p_s	$\ln p/p_s$	r_1	r_2	$r_{\text{ср}}$	Δr	a	Δa	ΔV	$\frac{\Delta V}{\Delta r}$

На основании полученных данных строят кривую распределения объема пор по радиусам ДКР в координатах: $\Delta V/\Delta r = f(r_{\text{ср}})$.

Задание: 1. Провести калибровку спиральных весов Мак-Бена, провести обезгаживание сорбента и сорбата, изучить сорбцию и десорбцию пара сорбата на поверхности сорбента в диапазоне относительных давлений. $0 < p/p_s < 1$, построить изотерму сорбции. По виду изотермы определить тип сорбента.

2. Построить изотерму сорбции в координатах ур. БЭТ, рассчитать величину удельной поверхности $S_{\text{уд}}$ исследованного сорбента. Определить величину суммарного объема пор W_0 , используя Ур. Дубинина-Радужкевича, либо величину максимального объема пор в зависимости от вида изотермы сорбции. С помощью Ур. Томсона-Кельвина получить дифференциальную кривую распределения объема пор по их радиусам ДКР.

Сделать вывод о характере пористой структуры исследованного образца.