

ÚSTAV ANORGANICKÉ TECHNOLOGIE
Oddělení technické katalýzy, č.m. S29

LABORATORNÍ PRÁCE

**Stanovení specifických povrchů
pevných látek**

TEORETICKÉ ZÁKLADY

Adsorpce na pevných látkách

Atomy a molekuly pevné látky jsou k sobě poutány silami různé povahy. Tyto síly mohou být u povrchových atomů nasyceny pouze částečně ve směru do objemové fáze. Zbylá, nenasyčená část vytváří kolem povrchu pevné látky silové pole, které působí na molekuly v plynné fázi, které jsou pak přitahovány k povrchu pevné látky, kde posléze ulpívají. Tento proces bývá označován jako **adsorpce**. Pochod opačný k adsorpci, kdy dochází k uvolňování zachycené látky z povrchu pevné fáze označujeme jako **desorpce**.

Tuhou látku na jejímž povrchu dochází k adsorpci označujeme jako **adsorbent**. Adsorbovanou látku označujeme jako **adsorptiv**.

Na základě povahy sil, kterými je molekula poutána k povrchu pevné fáze rozlišujeme:

Fyzikální adsorpce: Molekula je vázána k povrchu fyzikálními silami.

Příčinou fyzikální adsorpce jsou mezimolekulární fyzikální síly, tytéž, které se uplatňují při kondenzaci par v kapalinu. Protože molekuly všech plynů podléhají více méně fyzikálním kohezním silám, může se na povrchu pevné látky zachytit tímto způsobem každý plyn. Množství adsorbovaného plynu závisí na velikosti silové interakce jeho molekul s povrchem pevné látky. Dosah účinnosti fyzikálních sil je takový, že se na povrchu pevné látky může zachytit více než jediná vrstva adsorptivu. Rychlost fyzikální adsorpce je značná a fyzikální adsorpce je vratná (plyn vázaný k povrchu fyzikálními silami lze opět odstranit evakuací nebo zvýšením teploty).

Chemisorpce: Molekula je vázána k povrchu chemickými valenčními silami. Na rozdíl od fyzikálních sil, mohou chemické valence poutat k povrchu jen molekuly nebo atomy určitých plynů a to těch, k nimž má pevná látka chemickou afinitu. Chemisorpce je tedy vždy specifická. Vzhledem k povaze valenčních sil může vzniknout na povrchu pouze jediná vrstva adsorbovaných molekul. Chemisorpce zpravidla neprobíhá na celém povrchu, ale pouze na jeho určitých částech, tzv. aktivních místech, která jsou mimořádně bohatá na povrchovou energii. Chemisorpce bývá ve srovnání s fyzikální sorpcí pomalá a její rychlost značně vzrůstá s teplotou, podobně jako je tomu u chemických reakcí. Chemisorpci tedy lze přisoudit jistou aktivační energii a nazývá se někdy také aktivovaná adsorpce. Chemisorpce bývá na rozdíl od fyzikální adsorpce nevratná (pouhá evakuace tedy nepostačuje k odstranění chemisorbovaného plynu).

Data o adsorpci se nejčastěji zaznamenávají ve formě adsorpční izotermy.

Adsorpční izoterma je závislost adsorbovaného množství složky na jejím tlaku nad adsorbentem za konstantní teploty.

Langmuirova izoterma

Předpoklady:

- Stejnorodost povrchu (všechna adsorpční místa na povrchu jsou z hlediska adsorpce rovnocenná).
- Molekuly adsorptivu se vzájemně neovlivňují.
- Adsorptiv vytváří na povrchu adsorbentu pouze jedinou vrstvu molekul.

$$a = q_{\infty} \frac{K p}{(1 + K p)} \quad (1)$$

p parciální tlak složky nad adsorbentem

a látkové množství adsorptivu připadající na 1g adsorbentu

q_{∞} celkové látkové množství aktivních center připadajících na 1g adsorbentu

K rovnovážný koeficient adsorpce

Langmuirova izoterma byla odvozena pro případ adsorpce v jediné vrstvě, tedy pro chemisorpci. Fyzikální adsorpce je většinou více vrstevná a použití *Langmuirovy* izotermy je zde méně časté.

BET izoterma

Za předpokladu, že molekuly sorbující se složky mohou být zachycovány na povrchu pevné fáze ve více vrstvách, odvodili *Brunauer, Emmett a Teller* rovnici adsorpční izotermy BET.

Předpoklady:

- Stejnorodost povrchu
- Molekuly adsorptivu se vzájemně neovlivňují
- Adsorpce probíhá ve více vrstvách

Rovnice izotermy BET:

$$\frac{p}{a(p^0 - p)} = \frac{1}{a_m C} + \frac{C-1}{a_m C} \frac{p}{p^0} \quad (2)$$

Zavedeme-li relativní tlak $X = \frac{p}{p_0}$ lze výše uvedenou rovnici přepsat do tvaru:

$$\frac{X}{a(1-X)} = \frac{1}{a_m C} + \frac{C-1}{a_m C} X \quad (3)$$

Uvědomíme-li si, že adsorpční izoterma je závislost adsorbovaného množství a složky na jejím tlaku p u povrchu adsorbentu za konstantní teploty, lze výše uvedenou rovnici po zavedení nových proměnných napsat ve tvaru:

$$Y = b_0 + b_1 X \quad (4)$$

kde

$$Y = \frac{X}{a(1-X)} \quad b_0 = \frac{1}{a_m C} \quad b_1 = \frac{C-1}{a_m C} \quad X = \frac{p}{p_0}$$

p parciální tlak složky (N_2) nad adsorbentem

p^0 tenze nasycených par složky (N_2) při dané teplotě

N Avogadrova konstanta ($N = 6,022 \cdot 10^{23}$)

A_M plocha připadající na 1 molekulu N_2 ($1,62 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$)

S_g specifický povrch vzorku

a látkové množství adsorptivu (N_2) připadajícího na 1g adsorbentu

a_m látkové množství adsorptivu (N_2) připadajícího na 1g adsorbentu, které je zapotřebí k pokrytí povrchu monomolekulární vrstvou.

K určení hodnoty a je nutno provést kalibraci TCD detektoru. Kalibrací se rozumí zjištění závislosti odezvy detektoru (plochy pod vykreslovanými píky) na látkovém množství dávovaného N_2 . Při kalibraci je třeba dbát, aby rozsah kalibrační křivky zahrnoval hodnoty získané pro všechny proměřované vzorky.

Stanovení velikosti povrchu pevných látek

Velikost povrchu pevné látky lze stanovit z průběhu adsorpční izotermy vhodného plynu na zkoumané pevné látce. Z průběhu adsorpční izotermy je nutné určit parametr a_m , který udává počet molů adsorptivu potřebných na pokrytí povrchu souvislou monomolekulární vrstvou.

Známe-li plochu A_M tj. plochu, kterou zabere v nejtěsnějším uspořádání vrstvy jedna molekula adsorptivu, lze specifický povrch S_g [m^2/g] vzorku určit ze vztahu:

$$S_g = N \cdot a_m \cdot A_M \quad (5)$$

Kde N je Avogadrovo číslo ($6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

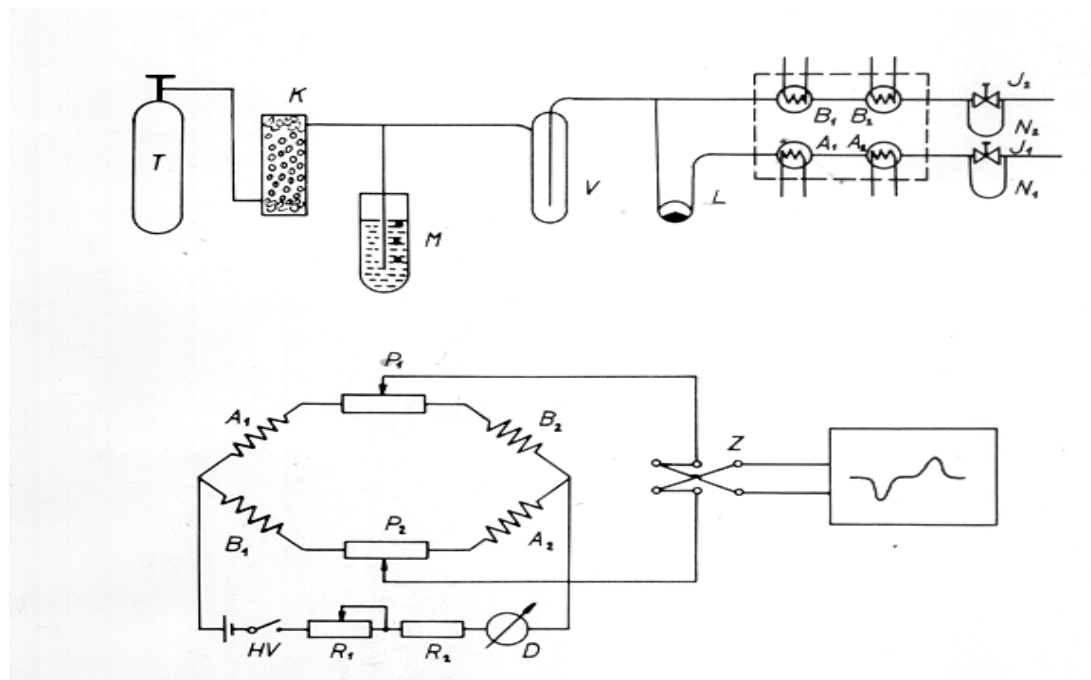
EXPERIMENTÁLNÍ APARATURA

Stanovení specifického povrchu pevných látek je založeno na selektivní adsorpci jednoho plynu z plynné směsi.

Ochladíme-li prášek ve směsi 2 plynů s dostatečně rozdílným bodem varu na teplotu bodu varu výše vroucího plynu, adsorbuje se na povrch pevné fáze pouze plyn s vyšším bodem varu. Stanovíme-li nyní vhodným způsobem změnu koncentrace výše vroucího plynu v plynné směsi, lze na základě této hodnoty určit specifický povrch pevné látky. K určení koncentračních změn v plynné směsi slouží tepelně vodivostní čidlo (TCD chromatografický detektor).

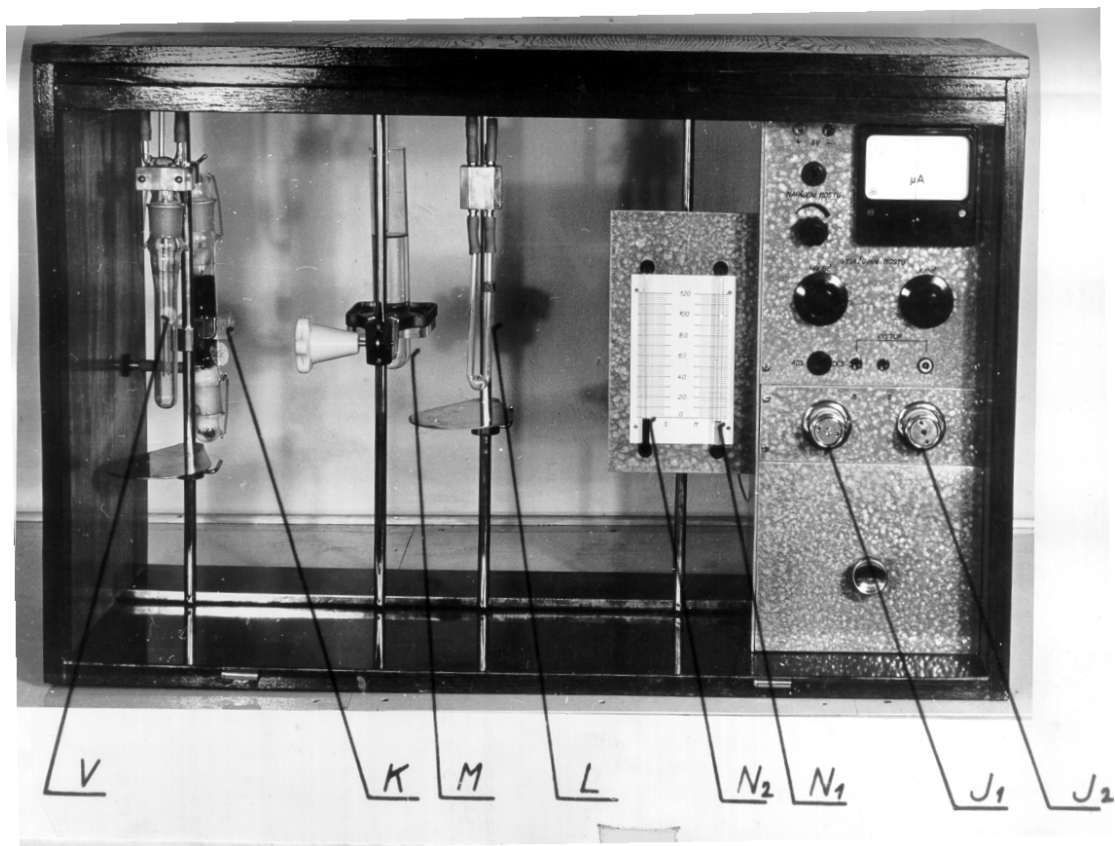
Princip činnosti zařízení

Směs H_2+N_2 o daném složení proudí z tlakové nádoby T (nebo z jednotky hmotnostních průtokoměrů) přes sloupec s deoxo-katalyzátorem K , ve kterém je zbavována zbytků O_2 do vymrazovačky V , ve které se zachycuje vodní pára a případné zbytky organických par (Obr.1). Za



Obr.1

vymrazovačkou se proud plynné směsi rozděluje do 2 větví, měřicí a srovnávací. V měřicí větvi proudí směs nejprve přes lůžko se vzorkem L , přes čidla A_1 , A_2 a opouští aparaturu přes jehlový ventil J_1 s průtokoměrem N_1 . Ve srovnávací větvi proudí plynná směs přímo přes čidla B_1 a B_2 a opouští aparaturu jehlovým ventilem J_2 . Manostat slouží k regulaci a stabilizaci průtoku v aparatuře.



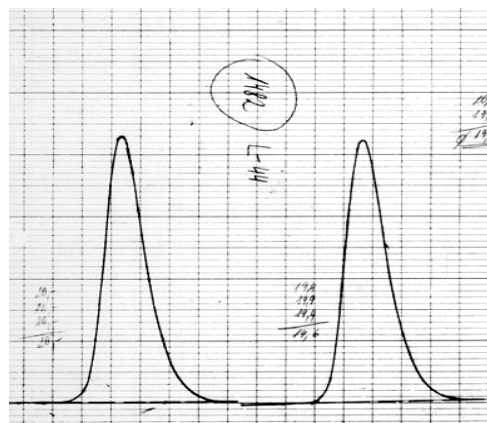
Obr.2

Tepelně vodivostní čidla jsou zapojena do *Wheatstoneova* můstku tak, aby čidla umístěná v jedné větvi (měrné resp. srovnávací) tvořila protilehlé strany *Wheatstoneova* můstku. Můstek je napájen stejnosměrným proudem ze zdroje přes regulační odpor **R1**, omezovací odpor **R2** a miliampérmetr **D**. Potenciometry **P1** a **P2** slouží k hrubému a jemnému vyvažování můstku. Signál odebíraný z jezdců obou potenciometrů je potom veden přes přepínač polarit **Z** k registračnímu přístroji.

Ochladíme-li lůžko se vzorkem ponořením do kapalného dusíku, adsorbuje se na povrchu vzorku určité množství dusíku. Směs proudící z lůžka přes čidla **A1**, **A2** v měrné větvi je ochuzena o dusík a má tudíž vyšší tepelnou vodivost než směs proudící čidly **B1**, **B2** ve srovnávací větvi. Výsledkem je rozvážení mostu a indikační přístroj (např. zapisovač) se vychýlí z nulové polohy. Po dosažení adsorpční rovnováhy je koncentrace dusíku v obou větvích stejná a indikační přístroj se vrátí zpět do nulové polohy.

Po odstranění lázně s kapalným dusíkem a ohřátí lůžka se vzorkem, dojde k desorpci adsorbovaného dusíku a celý děj se opakuje s tím rozdílem, že výchylka indikačního přístroje směřuje na opačnou stranu.

Registrujeme-li výchylky pomocí zapisovače v závislosti na čase, obdržíme křivky tvaru píků znázorněné na obr. 3. Plocha pod píky je úměrná množství adsorbovaného resp. desorbovaného dusíku a je úměrná povrchu vzorku obsaženého v měrném lůžku. Plocha píku se určí pomocí integrátoru, který je paralelně připojen k zapisovači.



Obr. 3

Registrujeme-li výchylky pomocí zapisovače v závislosti na čase, obdržíme křivky tvaru píků znázorněné na obr. 3. Plocha pod píky je úměrná množství adsorbovaného resp. desorbovaného dusíku a je úměrná povrchu vzorku obsaženého v měrném lůžku. Plocha píku se určí pomocí integrátoru, který je paralelně připojen k zapisovači.

Konstanta úměrnosti mezi plochou píku a povrchem měřeného vzorku se určí:

- změřením vzorku jehož specifický povrch je znám - *Srovnávací metoda*
- přidáním odměřeného množství dusíku do měrné větve aparatury - *BET metoda*

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Příprava vzorků

Vysušené vzorky se navažují do čistých lůžek na analytických vahách s přesností na 4 platná desetinná místa. Pro orientaci lze uvést, že u vzorků s povrchem asi $3 \text{ m}^2/\text{g}$ postačuje navážka $0,2 - 0,3 \text{ g}$. U vzorků s povrchem $1 \text{ m}^2/\text{g}$ a menším je nutno navážít pouze takové množství vzorku, které nezabráňuje volnému průchodu plynu lůžkem.

Příprava aparatury k měření

1. Do držáku lůžka nasadíme prázdné lůžko.
2. Jednotku hmotnostních průtokoměrů zapojíme do sítě.
3. Otevřeme hlavní ventil vodíkové tlakové láhve, na redukčním ventilu nastavíme hodnotu přetlaku alespoň 2 bar a opatrně otevřeme jehlový ventil.
4. Otevřeme hlavní ventil dusíkové tlakové láhve, na redukčním ventilu nastavíme hodnotu přetlaku alespoň 2 bar a opatrně otevřeme jehlový ventil.
5. Pomocí dvojice potenciometrů nastavíme na displejích průtokoměrů takové hodnoty průtoků, abychom dosáhli požadované koncentrace N_2 v dusíkovodíkové směsi.
6. Molární koncentraci dusíku (X_{N_2}) vypočteme z rychlostí průtoků vodíku ($\dot{V}_{\text{H}_2}$) a dusíku ($\dot{V}_{\text{N}_2}$) na základě kalibračních rovnic.

Kalibrační rovnice

$$\dot{V}_{\text{H}_2} [\text{ml} / \text{min.}] = 1,038 \cdot F_{\text{H}_2}$$

$$\dot{V}_{\text{N}_2} [\text{ml} / \text{min.}] = 0,198 \cdot F_{\text{N}_2}$$

kde F_i je hodnota odečtená z displeje hmotnostního průtokoměru.

Molární koncentrace dusíku ve směsi:

$$X_{\text{N}_2} = \frac{1}{\left(1 + \frac{\dot{V}_{\text{H}_2}}{\dot{V}_{\text{N}_2}}\right)} \quad (6)$$

$$\dot{V}_{\text{H}_2} + \dot{V}_{\text{N}_2} \geq 50 [\text{ml} / \text{min.}]$$

Je třeba dbát, aby celkový průtok aparaturou byl vyšší než 50 ml/min , tj. každou větví (měrnou a srovnávací) prochází 25 ml/min dusíkovodíkové směsi.

7. Trubičku manostatu zasuneme několik centimetrů pod hladinu tak, aby plyn procházející manostatem probublával a manostatem nastavíme průtok tak, aby se meniskus v obou kapilárních průtokoměrech kryl s ryskou stupnice označenou číslem 80.
8. Zapojíme napěťový zdroj, který napájí TCD detektory Wheatstoneova můstku.

9. Po zapojení zdroje nařídíme proud regulačním odporem na 125 μA , následuje zapojení zapisovače, integrátoru a vyčkáme asi 15 min.
10. Vyvážení Wheatstoneova můstku:
Otáčením regulátoru potenciometru P2 (Nápis na panelu: JEMNĚ) hledáme takový stav můstku, kdy po změně polarit výstupního napětí vyvedeného na zapisovač (páčkový přepínač ADS/ DES) nedochází již ke změně polohy písátka zapisovače.
11. Po důkladném propláchnutí aparatury plynou směsí nasadíme na vymrazovačku termoláhev s kapalným dusíkem a znovu zkontrolujeme napájecí proud a vyvážení můstku.

Vlastní měření

1. Po seřízení průtoku, napájecího proudu a vynulování mostu vyměníme prázdné lůžko za lůžko se vzorkem. (Vyplachování vzduchu z lůžka se projeví prudkým vychýlením písátka zapisovače z nulové polohy do směru, ve kterém leží desorpční pík.)
2. Po opětovném ustálení písátka v nulové poloze nasadíme na lůžko termoláhev s kapalným dusíkem a necháme proběhnout adsorpční pík.
3. Po ukončení adsorpce (písátka se vrátilo do nulové polohy), stiskneme na integrátoru tlačítko **ST** (probíhá monitorování nulové linie).
4. Po zaznění zvukového signálu stiskneme tlačítko **INJ** sejmem z měrného lůžka termoláhev s kapalným dusíkem a zaznamenáme desorpční pík.
5. Po ukončení desorpce (písátka se vrátilo do nulové polohy), stiskneme na integrátoru tlačítko **RES** (proběhne tisk výsledků – hodnota plochy píku vykresleného zapisovačem).

Každé měření se provádí nejméně 2x! Při výměně měrného lůžka je třeba vysunovat z držáků nejprve levé, až pak pravé rameno lůžka. (Opačný postup může vést k vyfouknutí prášku z lůžka.)

Po zaregistrování obou desorpčních píků, vyměníme lůžko se změřeným vzorkem za další a opakujeme výše popsany postup.

Kalibrace TCD detektoru

Kalibraci TCD detektoru se rozumí zjištění závislosti odezvy detektoru (plochy pod vykreslovanými píky) na látkovém množství dávkovaného N_2 .

Postup kalibrace

1. Měrné lůžko v aparatuře vyjme z držáků a na jeho místo připojíme pomocí pryžových hadiček nástřikový segment. (Jedná se o skleněnou trubici jejíž konce se spojují prostřednictvím pryžových hadiček s držáky měrného lůžka. V trubici je zapuštěna gumová zátka („penicilinka“) přes kterou se provádí dávkování čistého dusíku do měrné větve.)
2. Ze skleněného válce naplněného N_2 (uzavírací kapalinou je roztok NaCl) odebíráme pomocí Hamiltonovy dávkovací stříkačky různá množství N_2 , která nastříkujeme do měrné větve aparatury (porovnej s desorpcí) a sledujeme tomu odpovídající velikosti vykreslovaných ploch píků.
3. Z výsledků sestrojíme graf závislosti látkového množství dávkovaného dusíku na velikosti plochy píků a pomocí regrese nalezneme koeficienty tomu odpovídající aproximační funkce pro danou koncentraci dusíkovodíkové směsi.

Zpravidla je tato závislost lineární

$$a' = q_0 + q_1 P$$

kde q_0 , q_1 jsou koeficienty aproximační funkce, a' látkové množství dávkovaného N_2 [mol] a P je plocha desorpčního píku.

Při kalibraci je třeba dbát, aby rozsah kalibrační křivky zahrnoval hodnoty získané pro všechny proměřované vzorky.

VYHODNOCENÍ MĚŘENÍ

Jak již bylo uvedeno, je množství adsorbovaného dusíku a tudíž i povrch vzorku v lůžku úměrné ploše pod příslušnou křivkou. Pro vyhodnocení měření je vhodnější desorpční křivka pro svůj uzavřenější a lépe vyvinutý tvar ve srovnání s adsorpční křivkou. Z tohoto důvodu se při sériových měřeních registruje pouze desorpční křivka. Plocha pod křivkou se určí pomocí integrátoru.

Srovnávací metoda

Určení specifického povrchu vzorku S o hmotnosti m srovnávací metodou je založeno na porovnání plochy vykresleného píku P pro neznámý vzorek s plochou píku P' , která náleží standardnímu vzorku o hmotnosti m' , jehož specifický povrch S_g' je předem znám - STANDARD.

1. z desorpčního píku pro standardní vzorek určíme přístrojovou konstantu K

$$K = \frac{S_g' \cdot m'}{P'} \quad (7)$$

K	přístrojová konstanta
S_g'	specifický povrch standardu [$m^2 \cdot g^{-1}$]
m'	hmotnost standardu [g]
P'	plocha desorpčního píku

2. z desorpčního píku pro neznámý vzorek při znalosti přístrojové konstanty K lze určit jeho specifický povrch.

$$S_g = K \frac{P}{m} \quad (8)$$

S_g	specifický povrch vzorku [$m^2 \cdot g^{-1}$]
P	plocha desorpčního píku
M	hmotnost vzorku [g]

Pro přesnost měření není důležitá absolutní hodnota nastaveného průtoku a napájecího proudu, ale jejich konstantnost v průběhu měření jedné série vzorků a odpovídajícího standardu.

Metoda BET

1. Změříme plochy desorpčních píků neznámého vzorku při koncentraci N_2 ve směsi 16, 23, 30 mol. %.
2. Provedeme kalibraci TCD detektoru pro koncentrace N_2 ve směsi ve směsi 16, 23, 30 mol. % (Kalibraci provádíme tak, aby plochy změřených píků vzorku ležely v rozsahu kalibrační křivky)
3. Na základě regrese (vztahy (2) - (4)) vypočteme koeficienty C , a_m .
4. Specifický povrch vzorku určíme ze vztahu (5).

Bezpečnostní pokyny

1. Aparaturu může student obsluhovat pouze poté, co byl obeznámen s její činností a prokazatelně seznámen s pravidly bezpečnosti práce.
 2. Při plnění termoláhví kapalným dusíkem je student povinen používat ochranný štít a gumové rukavice.
 3. Nádoby se zkapaněným dusíkem se nesmějí hermeticky uzavírat!
 4. Termoláhve na kapalný dusík plnit max. do 2/3 jejich objemu.
-

Kontrolní otázky

1. Základní rozdíly mezi fyzikální adsorpcí a chemisorpcí.
2. Co znamená pojem adsorpční izoterma.
3. *Langmuirova* izoterma, izoterma *BET* – základní předpoklady pro jejich aplikaci.
4. Jaký je princip výpočtu specifického povrchu pevných látek na základě izotermy *BET*
5. Termoláhev s kapalným dusíkem může být nasazena na vymrazovačku pouze po dokonalém propláchnutí aparatury dusíkovodíkovou směsí. **Proč?**

Úkoly:

Určete hodnotu specifického povrchu vzorků katalyzátorů

1. příprava vzorků

- ☐ vzorky jednotlivých katalyzátorů upravit drcením v achátové třecí misce
- ☐ do předem zvážených měrných lůžek vložit potřebná množství proměřovaných vzorků / 0,2 - 1g /.
(Je nutno dbát, aby lůžko zůstalo průchodné pro plynnou směs)
- ☐ vzorek s lůžkem zvážit
- ☐ připravené vzorky sušit 2 hod. při $T = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ (nebo 20 min. při teplotě $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ v dusíkové atmosféře)
- ☐ po vysušení lůžka vzorky znovu zvážit

2. stanovení specifických povrchů

Určete hodnotu specifického povrchu vzorků katalyzátorů

- ☐ srovnávací metodou
- ☐ metodou BET

3. zpracování výsledků

výsledky měření zpracujte ve formě protokolu, který bude obsahovat následující části: *teoretická část, popis prováděných měření, získané výsledky a jejich diskusi.*

vypracovaný protokol odevzdejte do 1. týdne po ukončení laboratoří