

吸附与凝聚

固体的表面与孔

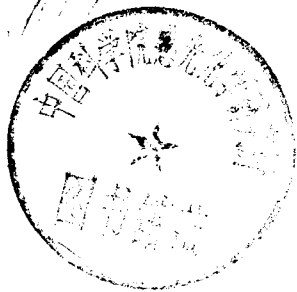
严继民 张启元 著

科学出版社

吸 附 与 凝 聚

固体的表面与孔

严继民 张启元 著



科 学 出 版 社

1979

内 容 简 介

本书系统地介绍了有关气体在固体表面的吸附与在孔中的凝聚的物理化学基础知识以及由吸附法研究固体表面与孔的具有代表性的测定和计算方法,并且介绍了作者在这方面的研究成果。在测定方法方面,介绍了可在常压下测定全程的吸附等温线的双气路色谱法。在孔径分布计算方面,给出了更为简洁的计算公式及相应的计算常用数据表,还对“无模型法”和“微孔结构分析法”进行了较深入的讨论,并给出了二者间相互换算的常用数据表。

本书取材较新,对所涉及的内容讨论较深入,可供石油、化工、催化、色谱、冶金、建材等工作中进行有关固体表面与孔的测定和计算的人员阅读,也可供从事有关研究和教学的人员参考。

吸 附 与 凝 聚

固体的表面与孔

严继民 张启元 著

*

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1979年10月第一版 开本:787×1092 1/32

1979年10月第一次印刷 印张:6 7/8

印数:0001—9,750 字数:154,000

统一书号:13031·1095

本社书号:1535·13—4

定价: 0.85 元

序 言

随着我国社会主义建设事业中各方面工作的深入开展,相应地提出了许多亟待解决的问题。其中有关多孔固体及粉末的比表面积与孔径分布的测定和计算,是吸附、催化、色谱、冶金、建筑材料、橡胶、原子能……等许多生产和科研工作中最经常遇到的问题之一。在过去,上述测定和计算多半只能在有关的研究机构中进行,并且通常设备庞大、操作复杂、计算烦琐,难以推广应用到生产和科研工作的第一线,不能适应我国工农业生产和科学技术的发展。为了改变这种状况,许多有关工作者都在积极地开展研究工作。

自1972年以来,我们对国际上通常应用的固体比表面积与孔径分布的测定和计算中的一些问题进行了一些研究工作。在这些研究的基础上,又由中国科学院化学研究所与北京分析仪器厂协作,共同研制了采用双气路色谱法的ST-03型表面与孔径测定仪。后来我们又对国际上新出现的不同于通常应用的另一类孔结构分析法即“无模型法”与“微孔分析法”进行了研究。

随着生产和科研工作需要的不断发展,关于固体的比表面积与孔径分布的测定方法和计算方法也在不断发展中,但是目前国内外都尚缺乏直接有关的专著。即使有,也是出版较早,未能反映当前的发展情况。至于这些测定方法和计算方法所依据的物理化学原理则更是分散在有关物理化学书籍的各章节中,并且往往不被系统地进行讨论。这些都给需要查阅和参考的有关工作者带来很大不便。我们编著本书,对

多孔固体及粉末的表面积与孔径的测定方法、计算方法以及它们所依据的物理化学原理作一简要的介绍,希望能为从事这方面生产、科研和教学的同志们提供一点参考。

本书第一章是绪论,对固体表面的吸附现象和孔结构在生产 and 科研工作中的意义作了简要的介绍。第二章主要介绍吸附量的测定方法,除了介绍现在广泛采用的流动色谱法类型的各种方法外,对于静态法也作了介绍,因为它在某些工作中还有所需要。在介绍比表面积与孔径分布的计算方法之前,我们在第三章中简要介绍了计算方法所依据的物理化学原理。其中在第一节写了一点最必要的热力学与统计热力学基础知识,作为后面各节的知识准备,写得尽量深入浅出。这对于没有学过热力学与统计热力学的读者来说,有了它,阅读下面各节便比较顺利;对于学过热力学及统计热力学的读者说来,也可提供与后面各节联系的纽带。这样做,便于读者对计算方法的应用,便于对结果进行分析,以至根据实际情况对测定方法和计算方法进行改进和发展。第四章中介绍了计算比表面积和孔径分布的几种有代表性的方法。我们除系统地介绍计算方法外,还提供了计算中必需的常用数据表,以方便读者;除详细地介绍一般已广泛应用的计算方法外,还对近十年来出现的“无模型法”(简称 ML 法)和“微孔分析法”(简称 MP 法)作了详细介绍,指出它们与一般广泛应用的计算方法间的内在联系。在写作方式上,为了便于读者参考,我们注意到使各章都有相对的独立性,读者可以根据需要查阅,而不一定都要从头阅读。

领导和周围的同志们对本书的写作很关心,从指导思想和内容安排都给了指示和帮助,鼓励和督促我们尽早尽好地完成这一任务。在写作过程中,受到我所所长柳大纲同志亲切的关怀。在初稿完成后,蒙石油部科学研究院张宴清,北

• v •

京大学化学系李国英、杨锡尧, 防化兵某部程信余, 中国科学技术大学化学系伏羲路、戎晶芳、郭申, 国家建委建筑材料科学院黄成毅及燕山石油化学总公司实验厂刘乃立等同志审阅, 并提出宝贵的修改意见; 成都地质学院石油系储层队和天津大学化工系催化专业等单位的同志们也提出了许多很好的意见; 我所胡日恒教授也审阅了全稿; 一九七八年五月, 在由北京分析仪器厂、南京化学工业公司和中国科学院化学研究所联合举办的“比表面积和孔径分布测定学习讨论班”上, 将本书内容作为教材介绍时, 又蒙部分同志提出了不少很好的意见, 作者在此表示衷心的感谢。

由于我们思想水平和专业知识水平所限, 错误和不妥之处在所难免, 恳请读者批评指正。

严继民 张启元

一九七九年四月于北京
中国科学院化学研究所

10-16
1(2)

目 录

序言	iv
第一章 绪论	1
一、 固体表面的吸附现象	1
二、 固体的表面与孔	2
三、 吸附等温线	3
四、 通过吸附等温线进行表面与孔的研究	5
第二章 吸附等温线的测定	7
一、 经典的静态法	8
(一) 氮吸附法	8
(二) 氩吸附法	13
(三) 有机蒸气吸附容量法	18
(四) 有机蒸气吸附重量法	21
二、 动态法	24
(一) 连续流动色谱法	25
(二) 加压的连续流动色谱法	34
(三) 双气路色谱法	37
(四) 迎头色谱法	55
第三章 一些有关的理论知识	68
一、 热力学与统计热力学知识准备	68
(一) 体系、状态与状态函数	68
(二) 热力学基本定律	70
(三) 化学势与平衡条件	73
(四) 热力学函数的统计意义	76
(五) 斯特林公式与拉格朗日未定乘数法	77
(六) 玻尔兹曼能量分布定律	80
(七) 配分函数与状态函数	83

二、 单分子层吸附与郎缪尔方程	87
三、 多分子层吸附与 B.E.T. 方程	91
四、 郎缪尔方程与 B.E.T. 方程的动力学方法推导	96
(一) 郎缪尔方程	95
(二) B.E.T. 方程	98
五、 毛细孔凝聚与凯尔文方程及基赛列夫方程	101
(一) 凯尔文方程和基赛列夫方程	103
(二) 凯尔文方程对一些具体例子的应用	108
六、 吸附等温线及其分类	111
七、 吸附回线与孔结构	116
八、 吸附层分子所占的面积与厚度	122
(一) 单分子吸附层中每一吸附质分子所占的面积	123
(二) 吸附层厚度	125
(三) $v-t$ 曲线	127

第四章 比表面积及孔径分布的计算

一、 比表面积的计算	133
(一) 计算比表面积的 B.E.T. 程序	133
(二) 一点法	136
(三) B 点法	137
(四) 层厚法	139
(五) 关于不同类型吸附等温线的一些问题	141
(六) 孔中收缩部分的影响	146
(七) 关于在吸附剂表面吸附质每个分子所占的面积	148
二、 关于孔径分布的计算	149
(一) 一般原理	150
(二) 计算用的基本方程	152
(三) 孔径分布计算常用数据表	156
(四) 关于平行板模型的问题	159
(五) 关于分支与模型的选用	161
(六) 计算举例	162
三、 关于孔心分布的计算	171
(一) 一般原理	172

(二) 计算孔心分布用的基本方程	173
(三) 无模型向一定模型的过渡	175
(四) “无模型法”及其换算常用数据表	178
(五) 孔心分布计算举例	178
四、微孔结构与微孔分布	187
(一) $v-t$ 曲线的分类	188
(二) t 法及微孔结构分析法的原理	189
(三) MP 法计算步骤与计算举例	191
(四) 对 $v-t$ 曲线及 MP 法的讨论	194
五、勃洛克荷夫-德·博尔方法计算孔径分布	201
附录一 主要符号表	207
附录二 外国人姓氏译名对照表	211

第一章 绪 论

一、固体表面的吸附现象

当气体分子运动到固体表面上时，由于气体分子与固体表面分子之间的相互作用，气体分子便会暂时停留在固体表面上，形成气体分子在固体表面上的浓度增大，这种现象称为气体分子在固体表面的吸附。

固体表面可以对气体和液体进行吸附的现象很早就为人们发现和利用。在生产实践中，我国劳动人民很早就知道新烧好的木炭有吸湿、吸臭的性能，曾将它放于建筑物中，作为最早的环境保护措施。在湖南长沙马王堆一号汉墓的发掘中发现，在棺槨的外面有一层木炭作为防腐层，这说明我国劳动人民在距今两千多年前对吸附的应用就已达到相当的水平。此外，人们还将木炭、白土等用作脱色剂。在国外文献中，在十八世纪就已经有关于人们对吸附现象的观察和研究的记载。

随着生产斗争和科学实验的不断发展，吸附作用也得到了更广泛的应用。人们利用吸附回收少量的稀有金属，对混合物进行分离、提纯，回收溶剂，处理污水，净化空气，以吸附色谱、制备色谱代替某些低温分馏，以及将吸附用于防毒过滤等等。在后来的研究中，人们得知气体与固体的热交换是借助于吸附作用进行的，如果没有这种热交换过程，地球上的生命即难以存在。在催化领域中关于吸附的研究和应用，则对工农业生产和国民经济具有特殊重要的意义。没有对吸附

的深入研究,很难设想会有今日石油化工如此蓬勃的发展,可见固体表面的吸附现象对我们日常生活、工农业生产和科学技术都有着极其重要的意义。

二、固体的表面与孔

吸附作用可以分为两种类型,一种为物理吸附,即吸附质分子与吸附剂之间的作用力是范德华(van der Waals)引力。另一种为化学吸附,即吸附质分子与吸附剂之间形成表面化学键。我们在此仅讨论物理吸附。

气体分子为什么能被固体表面吸附呢?这是因为固体表面的分子与内部分子不同,存在剩余的表面自由力场,当气体分子碰到固体表面时,其中一部分就被吸附,并释放出吸附热。在被吸附的分子中,只有当其热运动的动能足以克服吸附剂引力场的位垒时才能重新回到气相,所以在与气体接触的固体表面上,总是保留着许多被吸附的分子。

在通常情况下,我们所接触的是大块固体,这样每单位重量的物质所具有的表面积是较小的,故表面能的作用不明显,吸附现象也不明显。但是对于高分散的固体粉末来说,每单位重量的物质所具有的表面积就很可观了。例如对于圆球形小颗粒,它的比表面积 σ (每克物质所具有的表面积)可以表示为

$$\sigma = n 4 \pi r^2 = \frac{4 \pi r^2}{4/3 \pi r^3 \times \rho} = \frac{3}{\rho r} = \frac{6}{\rho d} \quad (1.1)$$

其中 n 为每克物质包含的小颗粒数, r 及 d 分别表示小颗粒的半径和直径, ρ 为固体的密度。可见比表面积与颗粒大小成反比,颗粒愈小比表面积愈大。若设 $\rho = 3.0$ 克/(厘米)³, $d = 1\mu$,则 $\sigma = 2 \times 10^4$ (厘米)²/克(或 2 米²/克),可见对于这

样的小颗粒,表面能的作用即吸附作用就将显得很突出了。在以上的计算中,我们实际上将每个颗粒当作无孔的看待,所以计算的表面积称为外表面积,而当每个颗粒内部还包含许多不同形状的孔时,颗粒内部细孔的表面积即为内表面积,它通常比外表面积还要大几个数量级,孔愈小愈多,表面积就愈大,例如一般的色谱固定相比表面积通常为每克数百平方米,而活性炭比表面积可达每克一千平方米以上。这时,表面积以及孔结构对许多物质的物理化学性能,以及在其上进行的物理化学过程的影响就更重要了。例如,异相催化反应是在催化剂微孔的表面上进行的,催化剂的表面状态和孔结构可以影响反应的活化能及级数,所以在石油炼制过程中,尽管使用同一化学成分的催化剂,只是由于催化剂在比表面积和孔径分布上有差别,就可能导致油品产量和质量上有极大差别;在混凝土制品中,由于孔结构的不同可以导致许多机械性能及防冻性能有很大的不同;表面积的区别可以使得化学电极在容量上相差甚远;而对吸附剂来说,表面积和孔结构更是两项重要指标;又如粉末冶金为原料、橡胶中的填充料等,其分散度的大小也通常是用比表面积来表示的。由此可见,固体的比表面积及孔结构对于许多生产和科研项目都是极重要的参数。

三、吸附等温线

气体在每克固体表面的吸附量 V 依赖于气体的性质、固体表面的性质、吸附平衡的温度 T 以及吸附质的平衡压力 p 。其函数关系可以表示为

$$V = f(T, p, \text{气体, 固体}) \quad (1.2)$$

当给定了吸附剂、吸附质及吸附平衡温度后,则吸附量 V 就只

是吸附质的平衡压力 p 的函数

$$V = f(p)_{T, \text{气体}, \text{固体}} \quad (1.3)$$

当平衡温度 T 在吸附质的临界温度以下时, 则吸附质的平衡压力通常用相对压力 $x(x \equiv p/p_s)$ 来表示, p_s 为吸附质在温度 T 时的饱和蒸气压, 此时

$$V = f(x)_{T, \text{气体}, \text{固体}} \quad (1.4)$$

按照式 (1.3) 或 (1.4) 由 V 对 p 或 x 作图得到的曲线称为吸附等温线, 如图 1.1 所示。

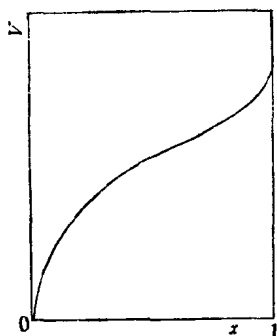


图 1.1 吸附等温线

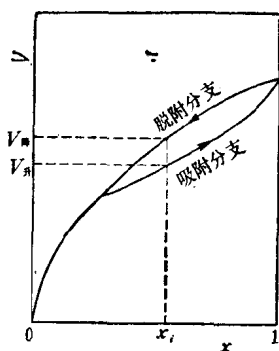


图 1.2 吸附回线

在有的情况下, 即对于某种吸附质与吸附剂的组合, 式 (1.4) 不只是状态方程, 而且还是过程方程, 即当 T 、气体及固体指定后, 一定的相对压力 x 还不能完全决定吸附量 V , 还要看这一定的相对压力 x 是从另一个什么其他的相对压力 x' 变化来的, 如此往往得到吸附回线。例如, 由零升压至相对压力 x_i 而达到吸附平衡时的吸附量 $V_{升}$, 与由 $x = 1$ 降至同一相对压力 x_i 而达到吸附平衡时的吸附量 $V_{降}$ 不相等, 如图 1.2 所示。

四、通过吸附等温线进行表面与孔的研究

由式(1.3)或(1.4)知道吸附等温线与气体吸附质和固体(或液体)吸附剂表面有关,因此,通过吸附等温线可以进行吸附质在吸附剂表面的运动状态的研究,也可以进行吸附剂表面结构与性质的研究,还可以进行吸附质与吸附剂之间相互作用的研究^[1-3]。

如前所述,由于吸附剂表面的引力场的作用,吸附质分子在吸附剂表面停留的时间要比其在气相中同一空间间隔停留的时间长得多,因而形成吸附。但是,吸附并非意味着吸附质分子在吸附剂表面的吸附中心上静止不动,除非相互作用极强,否则吸附质分子还可以沿着吸附剂表面自由地作二维运动,成为一种二维气体;即使在相互作用极强的情况下,吸附质分子还可以相对于吸附剂表面作垂直方向的振动。研究二维气体的运动状态是关于表面物理及表面化学的重要理论研究课题之一。因本读物的重点不在此,对这方面只在第三章有关部分作极少量的必要的介绍。

通过吸附等温线可以研究吸附质与吸附剂之间的相互作用。例如,测量并计算出它们的熵效应与热效应大小,即吸附熵与吸附热,确定相互作用的性质,即区别是物理吸附还是化学吸附。又如,在特定的吸附质-吸附剂体系中,常常吸附与溶解的现象同时存在,研究表面吸附量对吸附剂的比表面积与重量的依赖关系,可以判断吸附与溶解在吸附质-吸附剂的相互作用中所占的地位。对于这些方面的研究亦有重大的理论意义和实际意义,也因本读物的重点不在此,对这方面也只能在第三章有关部分作极少量的必要的介绍。

从原则上讲,代表吸附等温线的方程是一个状态方程或

过程方程,因此,在方程中应包含着吸附剂比表面积以及孔体积随孔径分布等重要参数,从而通过理论的计算便能获得这些对实际有重要价值的参数,这是人们长期奋斗的目标,但这是很艰巨的任务。基本的困难在于,到目前为止,任何数学处理都必须基于相当简化的模型,而过分地简化又将与非常复杂的实际情况相差甚远。所以,在这方面虽不能说没有进展,但进展还未达到理想的程度。目前,人们还只能一方面从实验测出吸附等温线,另一方面再配合上一定的理论上的分析,从而对吸附剂表面与孔的结构与性质进行一定的分析,计算出吸附剂的比表面积与孔径分布。

由吸附等温线计算比表面积和孔径分布的原理和方法在后面第三及第四章中论述;在第二章中,将首先对测定吸附等温线的一些有代表性的方法加以介绍。

参 考 文 献*

- [1] 严继民、胡日恒,化学学报,30(1),1(1964).
- [2] 严继民、胡日恒,科学通报,22,(8),351(1977).
- [3] 中国科学院化学研究所色谱组(张启元执笔),分析化学,3(3),188(1975).

* 本章的“一般参考文献”见第二章的“一般参考文献”。

第二章 吸附等温线的测定

吸附等温线是对吸附现象以及固体的表面与孔进行研究的基本数据,有了吸附等温线便能从中研究表面与孔的性质,计算出比表面积与孔径分布。等温线的测定,即在一定的平衡温度下对于给定的吸附剂和吸附质,测定其与一系列相对压力相应的吸附量。关于吸附量的测定,文献中报道过的方法很多,在本章中我们将对其中一些最常用的有代表性的方法加以介绍。经典的静态法,其测定是在玻璃真空系统中进行的,设备和操作都比较复杂,但在某些特殊研究中仍有用处,它又可分为容量法和重量法。容量法较严格可靠,而重量法在样品与液氮浴之间有可察觉的温差,不适用于严格的吸附量测定^[1]。由于静态法测定需时间较长,需要庞大的真空系统,要接触汞,有许多不便之处。此外,在静态法中对样品要进行抽真空处理,因此,对在真空下会分解或变化的样品便不能用静态法测吸附等温线。由于生产和科研工作的需要,于是就有流动法的出现。随着气相色谱技术的发展,吸附量被转化为色谱峰来测量,流动法的灵敏度得以大大提高,测量的周期也大大缩短,加上各种自动化测试技术的应用,使之成为越来越被广泛应用的方法。所以关于流动法我们将只介绍采用色谱技术的方法,并作为本章的重点,而对流动法的发展过程不再赘述。此外,关于吸附量的测定还有量热法等其他测量方法,由于需要专门的量热计等仪器,不便推广应用,在此不拟作介绍了。

一、经典的静态法

经典的静态法,不论是氮吸附法,或是氦吸附法,还是有机蒸气吸附法,都是在真空系统中进行的,因此首先必须掌握一定的包括产生、测量及有关计算的真空技术。这里假定读者已经初步掌握了这方面的技术。需要了解真空技术的读者可在阅读本读物时查阅一些有关书籍。

(一) 氮 吸 附 法

氮吸附法是在液氮温度下进行的。由于氮是化学惰性物质,且在液氮温度下不易发生化学吸附,所以低温氮吸附法是最常用的测定比表面积与孔径分布的方法,文献中报道也最多。静态的氮吸附法出现得很早,在此我们介绍由里彭斯(Lippens)、林森(Linson)与德·博尔与(de Boer)^[1]改进的方法。

1. 仪器

仪器流程示于图 2.1。A 为 100 毫升的气体量管,刻度到 1/10 毫升,用称汞或水法校正,于是可以准确读到 0.01 毫升。托普勒(Töpler)泵 B 由调节下球的压力来操作,它可按所希望的速度将量管 A 内的气体定量地转移到吸附管 C 内,反之亦可。为了防止漏气,活塞的结构需要精密。吸附管 C(样品球的体积约为 1 毫升)上方装有熔结玻璃片 b,是为了防止系统开始抽气时,高速的气流将高分散的样品带出。为了保持死空间尽量地小, C 的未浸入液氮的部分由内径 3 毫米的玻管制成。毛细管压差计 E 是为了使死空间尽量地保持固定不