

**METODY BADAŃ NIEJEDNORODNOŚCI  
ENERGETYCZNEJ POWIERZCHNI  
KATALIZATORÓW I ADSORBENTÓW**

**METHODS OF INVESTIGATION ENERGETICAL  
HETEROGENEITY ON THE SURFACE OF CATALYSTS  
AND ADSORBENTS**

**Piotr Woszczyński**

*Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia”  
ul. Energetyków 9, 47-225 Kędzierzyn-Koźle  
e-mail: woszczyński.p@icso.com.pl*

---

Abstract

Wprowadzenie

1. Opis oddziaływań na powierzchni adsorbenta
2. Niejednorodność powierzchni
3. Funkcja gęstości energii
4. Metody pomiarowe
  - 4.1. Metody statyczne
  - 4.2. Metody kalorymetryczno-objętościowe
  - 4.3. Techniki chromatograficzne
    - 4.3.1. Odwrócona (inwersyjna) chromatografia gazowa
    - 4.3.2. Chromatografia gazowa z zatrzymaniem przepływu
    - 4.3.3. Technika odwróconego przepływu
  - 4.4. Programowana desorpcja
5. Widma energii centrów aktywnych i ich interpretacje
  - 5.1. Materiały węglowe
  - 5.2. Krzemionka
  - 5.3. Glinokrzemiany
  - 5.4. Zeolity

Podsumowanie

---

**mgr Piotr Woszczyński** – pracownik Instytutu Ciężkiej Syntezy Organicznej w Kędzierzynie-Koźlu. Zakres działalności: analityka chemiczna, głównie chromatografia gazowa. Obecnie ma otwarty przewód doktorski na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej pod promotorską opieką prof. dr hab. Ludwika Komorowskiego. Temat pracy doktorskiej to „Metoda wyznaczania funkcji gęstości energii powierzchniowej techniką odwróconej chromatografii gazowej”

## ABSTRACT

The knowledge of the properties and a surface structure of catalysts and adsorbents is of great importance in the selection of these materials to the relevant objectives. Interesting structural information can be obtained in many ways, for example: with the use of spectroscopic or microscopic techniques or in direct examination of the adsorption isotherms. This article focuses on these last-mentioned methods, which can be a source of information on energy heterogeneity of the catalyst or adsorbent surface.

Heterogeneity is usually determined by measuring adsorption isotherms of a selected adsorbate on the examined adsorbent, which is dependent of adsorbate coverage on the adsorbent relative to the equilibrium pressure under isothermal conditions.

Among the many mathematical models describing this relationship particularly interesting is the adsorption isotherm model described by generalized integral Fredholm equation. The solution of this equation is density function with the assumed local isotherm model. There are different ways to solve the Fredholm equation, depending on measurement methods of obtained adsorption isotherms. For example, an application of static techniques (gravimetric or volumetric) needs to use advanced, sophisticated numerical methods for directly solving integral equations, other techniques (e.g. such as calorimetric or chromatographic) provide specific values that simplify these calculations. The resulting energy density function allows to observe active centers as peaks or inflections of the curve on the energy spectrum graph.

Keywords: heterogeneity, adsorbent, catalyst, Fredholm equation, adsorption, calorimetry, chromatography, inverse gas chromatography (IGC), reverse-flow IGC (RF-IGC), programmed thermal desorption (TPD).

Słowa kluczowe: heterogeniczność, niejednorodność energetyczna, równanie Fredholma, adsorpcja, kalorymetria, chromatografia, odwrócona chromatografia gazowa, chromatografia z odwróconym przepływem, programowana termiczna desorpcja

---

---

## WPROWADZENIE

Substancje wykorzystywane jako adsorbenty, katalizatory lub ich nośniki w różnych dziedzinach, były początkowo dobierane przypadkowo, intuicyjnie. Obecnie wykorzystywane są w sposób możliwie jak najbardziej racjonalny – by w optymalny sposób wykorzystać ich właściwości, które są silnie determinowane strukturą ich powierzchni. Wiedzę o ich strukturze i właściwościach uzyskuje się stosując rozmaite techniki badawcze: zarówno metody mikroskopowe (np. elektronowe, sił atomowych), spektroskopowe (w szerokim zakresie promieniowania), czy też wykorzystujące bezpośrednie badania procesu adsorpcji na powierzchni. Pełne, zwarte opisy technik spektroskopowych i mikroskopowych można znaleźć w wielu opracowaniach monograficznych i podręcznikowych (przykładowo monografie [1–3]).

Prezentowana praca ma za zadanie zapoznanie czytelnika z metodami wyznaczenia widm energetycznych powierzchni adsorbentów w oparciu o zjawiska adsorpcji na granicy faz: gaz–ciało stałe. Analiza centrów aktywnych powierzchni (ich energii i ich populacji), w powiązaniu z dostępną wiedzą o strukturze i właściwościach fizykochemicznych; zastosowanego w eksperymencie adsorbentu, pozwala na uzyskanie informacji o strukturze powierzchni badanego materiału. Opracowanie to zawiera: rozważania teoretyczne nad mechanizmami jakie zachodzą na granicy gaz – powierzchnia ciała stałego, opis heterogeniczności powierzchni, krótką charakterystykę wybranych technik pomiarowych i prezentację wybranych widm energetycznych wraz z dostępną interpretacją.

### 1. OPIS ODDZIAŁYWAŃ NA POWIERZCHNI ADSORBENTA

Adsorpcja jest wynikiem oddziaływań przyciągających pomiędzy cząsteczkami adsorbentu, a powierzchnią adsorbenta. Jeśli spojrzymy na zjawisko adsorpcji jako czasowy pobyt molekuly na powierzchni, uśredniony czas tego pobytu powinien zależeć od energii oddziaływań. Wraz ze wzrostem energii oddziaływań, średni czas pobytu wzrasta, począwszy od zjawisk nieadsorpcyjnych, adsorpcji fizycznej i na końcu chemisorpcji [4]. Oddziaływania te zależą od budowy chemicznej adsorbentu i adsorbenta i silnie maleją wraz z odległością cząsteczki (atomu) adsorbentu od powierzchni. Najprostszym przykładem do opisu jest przypadek adsorbenta o właściwościach metalicznych (przewodnikowych). Energia oddziaływania z cząsteczką adsorbentu przy powierzchni zależy jedynie od momentu dipolowego  $\mu$  cząsteczki i jest odwrotnie proporcjonalna do sześciącej jej odległości  $z$  od powierzchni [5]:

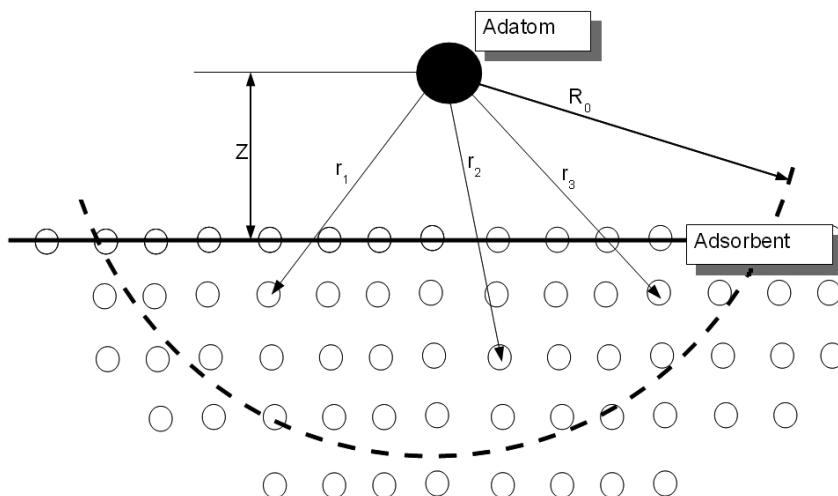
$$E = -\frac{\mu^2}{12 \cdot z^3} \quad (1)$$

W przypadku adsorbenta krystalicznego, niejonowego, energia potencjalna jest zależna zarówno od polaryzowalności i podatności magnetycznej adsorbentu

i adsorbenta jak i stopnia upakowania oraz geometrii sieci krystalicznej adsorbenta [5]. W wyrażeniu (2) szczegółowe składniki energii przyciągania zostały sparametryzowane przy pomocy stałej  $C$  (udział energii odpychania pominięto):

$$E(z) = -\sum_{i=0}^{N_0} \frac{C}{r_i^6} - \frac{2\pi NC}{3R_0^3} \left[ 1 - \frac{3}{4} \frac{z}{R_0} \right] \quad (2)$$

$r_i$  w powyższej zależności oznacza odległość adatomu od  $i$ -tego wężła sieci krystalicznej wewnątrz pewnej sfery o promieniu  $R_0$  otaczającej ad-atom (Rys. 1),  $N$  – liczba atomów w jednostce objętości, a  $z$  – odległość adatomu od powierzchni.



Rysunek 1. Schemat oddziaływań układu: niepolarny adsorbat–powierzchnia krystalicznego, niejonowego adsorbenta (na podstawie [6]).

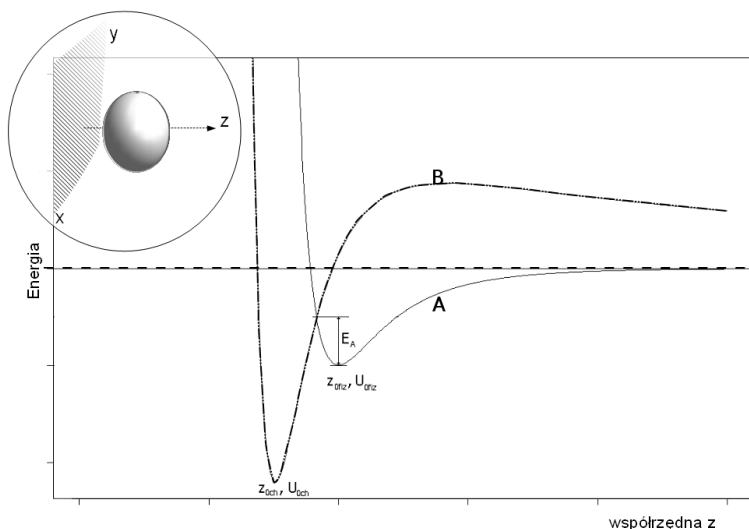
Figure 1. Scheme of interactions in a system of a crystalline, non-polar adsorbate to a non-ionic crystalline adsorbent surface (based on [6])

W przypadku materiałów jonowych oraz porowatych (zeolity), oddziaływania pomiędzy adsorbatem a adsorbentem są wypadkową oddziaływań naładowanych atomów z jakich zbudowany jest cały układ i geometrii przestrzennej zarówno adsorbenta jak i adsorbentu i są opisywane wprost zależnością Lennarda-Jonesa [6–8]:

$$U = \sum_{i,j} \left\{ \frac{Z_i Z_j e^2}{r_{ij}} + \varepsilon_0 \left[ -2 \left( \frac{r_0}{r_{ij}} \right)^6 + \left( \frac{r_0}{r_{ij}} \right)^{12} \right] \right\} \quad (3)$$

Parametry  $Z_p$ ,  $Z_j$  opisują formalne ładunki atomów adsorbentu ( $i$ ) i adsorbenta ( $j$ ),  $e$  – elementarny ładunek elektryczny,  $r_{ij}$  – odległość międzyatomowa,  $r_0$  – średnia odległość największego zbliżenia,  $\varepsilon_0$  – energia wiązania w minimum oddziaływania.

W przypadku chemisorpcji tworzone są wiązania chemiczne pomiędzy adsorbentem i adsorbentem, energia potencjalna zależna jest od konfiguracji elektronicznej adsorbenta i adsorbentu. Obliczana jest ona metodami kwantowo – mechanicznymi (np. DFT [9,10]).

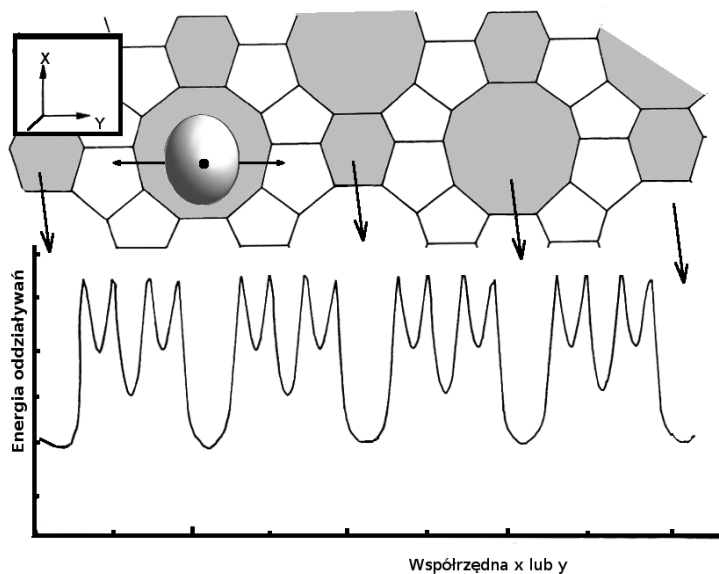


Rysunek 2. Wykres energii potencjalnej dla adsorpcji fizycznej (A) oraz chemisorpcji (B) w układzie przestrzennym  $E(z)$ . Współrzędne  $(z_{och}, U_{och})$  i  $(z_{ofiz}, U_{ofiz})$  opisują formalne długości wiązań i odpowiadające im energie minimalne chemisorpcji i fizysoorpcji. Wartość  $E_A$  opisuje energię aktywacji procesu zamiany adsorpcji fizycznej w chemiczną (na podstawie [3], [4])

Figure 2. Graph of potential energy of physical adsorption (A) and chemisorption (B) in the spatial  $E(z)$ . Coordinates  $(z_{och}, U_{och})$  and  $(z_{ofiz}, U_{ofiz})$  describe the formal bond lengths and the corresponding minimum energies of chemisorption and physical adsorption.  $E_A$  describes the value of activation energy which is necessary to convert the physical adsorption to the chemisorption (based on [3], [4])

## 2. NIEJEDNORODNOŚĆ POWIERZCHNI

Energia potencjalna może „rozróżniać” powierzchnie energetycznie jednorodne (homogeniczne) i niejednorodne (heterogeniczne). Jeżeli oscylacje jej minimum w płaszczyźnie równoległej do powierzchni adsorbenta są mniejsze od iloczynu  $kT$  (stałej Boltzmana i temperatury), czyli innymi słowami: jeśli energia ta zależy praktycznie tylko od wektora prostopadłego do płaszczyzny powierzchni, mówimy o energetycznej homogeniczności powierzchni, natomiast jeśli także i w pozostałych płaszczyznach – mamy do czynienia z powierzchnią energetycznie niejednorodną [11, 12] (Rys. 3).



Rysunek 3. Zmiany energetyczne układu przy przemieszczaniu się cząsteczki równoległe do płaszczyzny  $x, y$  [11]

Figure 3. Changes of the energy of a molecule moving parallel to the plane  $x, y$  [11]

Oddziaływania centrów na powierzchni adsorbenta z cząsteczkami adsorbentu zależą od właściwości chemicznych adsorbentu. Z jednym adsorbentem oddziałują silnie z innym słabo. Na drodze eksperymentalnej nie można uzyskać informacji o absolutnej heterogeniczności, a jedynie o względnej – dla konkretnego układu adsorbent/adsorbent. Zastosowany adsorbent jest tu swoistą „sondą” obserwującą tylko specyficzne dla niej centra aktywne [12]. Należy nadmienić, że obserwowana niejednorodność energetyczna nie może być traktowana jako wynik niestaranego czy nieprawidłowego przygotowania eksperymentu, gdyż jest zjawiskiem występującym powszechnie [13]. Niejednorodność energetyczna powierzchni jest przede wszystkim konsekwencją istnienia niejednorodności strukturalnej powierzchni powstałej w trakcie formowania się adsorbentu. [5] Jej podstawowe źródła można podzielić na dwie główne grupy: fizyczne i chemiczne. Do fizycznych źródeł zaliczymy różne typy płaszczyzn kryształów, stopnie wzrostu, krawędzie kryształów i naroża, które zajmują atomy o małych liczbach koordynacyjnych, nieregularności w strukturze krystalograficznej powierzchni (obce atomy, dziury), defekty elektronowe, silnie związane z powierzchnią zanieczyszczenia a także mikropory o różnych rozmiarach i kształtach. Chemiczne źródła to zwykle centra kwasowe typu Lewisa lub Brönsteda, redoksowe, lub tworzące kompleksy z przeniesieniem ładunków (ang. *charge transfer*) w obecności reagentów będących akceptorami lub donorami elektronów [3, 12].

### 3. FUNKCJA GĘSTOŚCI ENERGII

Niejednorodność powierzchni najczęściej wyznacza się poprzez pomiar izotermy adsorpcji wybranego adsorbentu (substancji próbnej) na badanym adsorbencie. Izoterma adsorpcji to zależność funkcyjna stopnia pokrycia adsorbentu adsorbentem od ciśnienia równowagowego w warunkach izotermicznych. Najpełniejszą postacią izotermy pozwalającą na wyznaczanie zależności energetycznych jest uogólniona izoterma adsorpcji, wyrażana równaniem całkowym Fredholma:

$$\Theta = \int \theta_i \cdot \chi(\varepsilon) \cdot d\varepsilon \quad (4)$$

w którym  $\Theta$  oznacza całkowitą izotermę adsorpcji, jako bezpośredni efekt pomiarów,  $\theta_i$  – lokalną izotermę adsorpcji (tzw. jądro równania całkowego), będącą pewnym założonym modelem matematycznym izotermy na pojedynczym wydzielonym płacie powierzchni (często stosowanymi modelami są izoterma Langmuira czy też inne będące jej rozwinięciami), a  $\chi(\varepsilon)$  funkcję rozkładu gęstości energii opisującą widmo energetyczne całej badanej powierzchni. Na podstawie tej funkcji można oceniać energię obserwowanych centrów (widocznych jako piki lub przegięcia krzywej), ich ilość i próbować odgadywać strukturę powierzchni. W literaturze można spotkać także analogiczne funkcje opisujące rozkład centrów aktywnych względem innych układów odniesienia, np. izoterma wiązań protonów, która opiera się o aktywność i stałą wiązania protonów [14].

$$\Theta = \int \theta_i \cdot \chi(K_H) \cdot dK_H \quad (5)$$

Równanie Fredholma może być również wykorzystywane do badania rozkładu katalitycznych centrów aktywnych, wtedy całe równanie opisuje szybkość reakcji a jego jądrem jest np. równanie kinetyczne opisujące reakcję pierwszorzędową [15, 16].

Analityczne rozwiązania uogólnionego równania adsorpcji (4) są omówione bardzo szeroko w monografiach Rudzińskiego i Everett'a [5] oraz Jarońca i Madey'a [12]. Punktem wyjścia w procesie rozwiązywania jest założenie odpowiedniej funkcji opisującej izotermę lokalną  $\theta_i$ . Często stosowaną metodą (opisaną między innymi w [13, 17–20]) jest tzw. przybliżenie kondensacyjne (ang. *Condensation Approximation*, CA), w którym zakłada się, że adsorpcja zachodzi wtedy gdy ciśnienie par adsorbentu nad powierzchnią adsorbentu jest większe od pewnej granicznej wartości  $p_c$  (tzw. ciśnienia kondensacji). Wynikiem takiego założenia jest uproszczone równanie izotermy:

$$\Theta = \int_{\varepsilon_c(T,p)}^{\infty} \chi(\varepsilon) \cdot d\varepsilon \quad (6)$$

Po zróżniczkowaniu względem ciśnienia i odpowiednich przekształceniach otrzymuje się rozwiązanie w postaci funkcji gęstości energii:



$$\chi(\varepsilon) = - \left( \frac{\partial \Theta}{\partial p} \right)_{p=p_c} \left( \frac{\partial p}{\partial \varepsilon} \right)_{p=p_c} \quad (7)$$

Pierwszy człon powyższego równania jest znany, nieco więcej problemów przysparza rozwiązanie drugiego członu. Ale zakładając, że lokalna izoterma jest izotermą Langmuira, ciśnienie można opisać funkcją eksponencjalną zależną od temperatury:

$$p_c(\varepsilon) = K_L \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) \quad (8)$$

$K_L$  jest stałą Langmuira [13].

Przybliżenie kondensacyjne w istotny sposób upraszcza obliczenia, niemniej jak każde przybliżenie może wprowadzać błędy. Tak jest też w przypadkach gdy mamy do czynienia z powierzchnią homogeniczną. W takim przypadku metoda CA jest obciążona bardzo dużym błędem [21].

W pewnych szczególnych przypadkach można założyć wprost postać funkcji gęstości energii. Jeśli założymy postać prostokątną tej funkcji:

$$\chi(\varepsilon) = \begin{cases} \frac{1}{\varepsilon_m - \varepsilon_l} & \varepsilon_l \leq \varepsilon \leq \varepsilon_m \\ 0 & \text{inne} \end{cases} \quad (9)$$

i zastosujemy jako jądro równania (4) izotermę Langmuira, po bezpośrednich obliczeniach otrzyma się następującą zależność izotermy adsorpcji całkowitej:

$$\Theta = \frac{kT}{\varepsilon_l - \varepsilon_m} \ln \left[ \frac{1 + \lambda \exp\left(\frac{\varepsilon_m}{kT}\right)}{1 + \lambda \exp\left(\frac{\varepsilon_l}{kT}\right)} \right] \quad (10)$$

$\lambda$  oznacza bezwzględną aktywność adsorbentu [22].

Jeśli zastosuje się jako jądro równania (4) równanie izotermy Fowlera-Guggenheima,

$$\theta_l = \frac{K_L p \exp\left\{\frac{\varepsilon + \theta_l}{kT}\right\}}{1 + K_L p \exp\left\{\frac{\varepsilon + \theta_l}{kT}\right\}} \quad (11)$$

w którym  $\theta_i = N_i/M$  ( $N_i$  to całkowita liczba cząsteczek zaadsorbowanych pod ciśnieniem  $p$  i temperaturze  $T$ ,  $M$  – maksymalna pojemność adsorpcji),  $K_L$  jest stałą Langmuira, a  $w$  jest iloczynem wartości energii oddziaływań pomiędzy dwiema zaadsorbowanymi cząsteczkami na sąsiadujących centrach, a liczbą sąsiadujących centrów, przy zachowaniu prostokątnego charakteru funkcji gęstości energii, wynikiem obliczeń jest przedstawiona poniżej izoterma całkowita [21]:

$$\Theta = \frac{kT}{\Delta\varepsilon} \ln \left[ \frac{1 + K_L p \cdot \exp\left(\frac{\varepsilon_m}{kT}\right) \exp\left(\frac{w\theta_i}{kT}\right)}{1 + K_L p \cdot \exp\left(\frac{\varepsilon_l}{kT}\right) \exp\left(\frac{w\theta_i}{kT}\right)} \right] \quad (12)$$

Równanie (10) zostało wykorzystane do badań bardzo silnie heterogenicznych węgla aktywnych [22], natomiast izoterma wyrażona wzorem (12) została użyta do badań układów, w których duże znaczenie mają oddziaływania boczne pomiędzy zaadsorbowanymi cząsteczkami [21].

Dużą rolę w rozwiązywaniu równania Fredholma mają techniki numeryczne, omówione w cytowanej już monografii Rudzińskiego i Everett'a [5]. Wykorzystywane są algorytmy oparte o metody regularyzacji, w których rozwiązanie sprowadzane jest do macierzy równań liniowych: przykładowo komercyjny algorytm INTEG stosowany do charakteryzowania porowatych węgla [23–25], opracowany pod koniec lat 70. program CONTIN [26, 27] do badań właściwości kwasowych zeolitów [28] i aktywowanych kwasem fosforowym węglach [14].

Metoda regularyzacji jest bardzo uniwersalną metodą przeznaczoną do uzyskiwania stabilnych rozwiązań niestabilnych problemów. Numerycznie dopasowywane funkcje mogą być typu wielomianowego lub typu spline. Wadą tej metody jest to, że ustalanie optymalnych numerycznie parametrów regularyzacji może nie brać pod uwagę błędów a zarazem powodować utratę istotnych informacji. Wynik obliczeń jest swoistym kompromisem pomiędzy dokładnością, a stabilnością rozwiązania. [29].

## 4. METODY POMIAROWE

### 4.1. METODY STATYCZNE

Przegląd otwierają historycznie najstarsze, ale bardzo popularne i do tej pory szeroko wykorzystywane metody statyczne: objętościowa i wagowa. Metodami tymi otrzymuje się izotermę adsorpcji, jako funkcję stopnia pokrycia adsorbenta lub stężenia molowego zaadsorbowanego adsorbentu względem ciśnienia równowagowego. Otrzymałą zależność przekształca się dalej w funkcję gęstości energii tak jak to już przedstawiono w poprzednim punkcie.

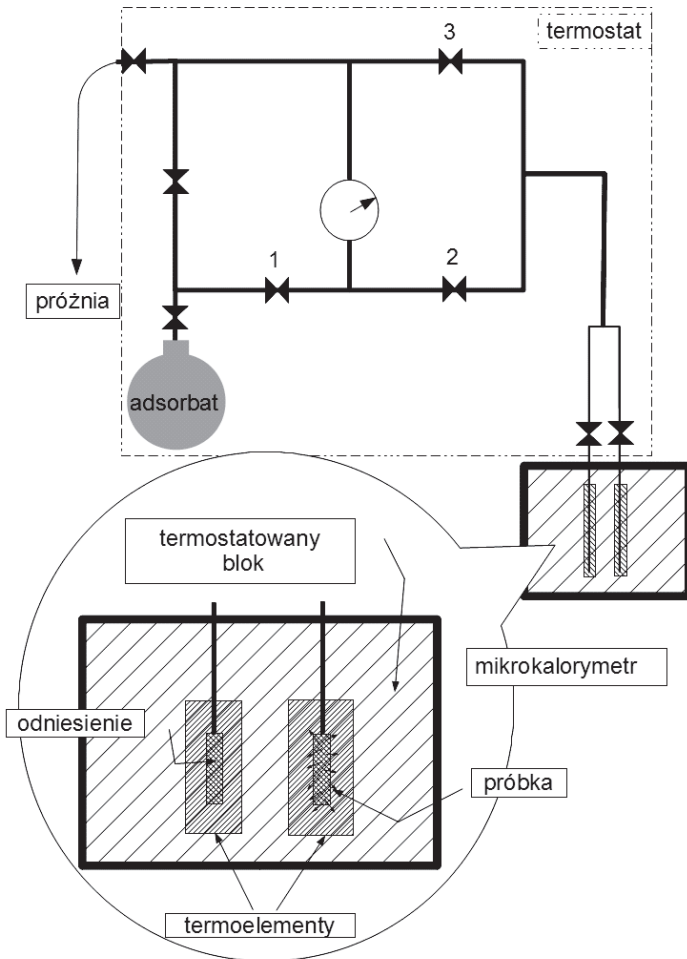
Pomiar metodą objętościową (znaną także pod nazwą manometryczna [30], lub piezometryczna [31]) polega na rozprężeniu znanej ilości gazu lub par do celki pomiarowej, w której znajduje się badany adsorbent. Pewna ilość gazu lub par ulega pochłonięciu, pozostała część wypełnia wolną przestrzeń. Po ustaleniu równowagi termodynamicznej, wartość ciśnienia w komorze adsorpcyjnej wraz z wartością temperatury jest podstawą do wyliczenia masy zaadsorbowanego gazu (lub par).

Pomiar metodą wagową polega na bezpośrednim pomiarze zmiany masy adsorbenta po wprowadzeniu do układu pewnej ilości gazowego adsorbentu. Układ pomiarowy składa się z zamkniętej w szczelnym, termostatowanym zbiorniku wagi, na której szalce umieszcza się badany adsorbent. Gazowy adsorbent wprowadza się poprzez odpowiedni zawór do układu w którym panuje próżnia. Po ustaleniu równowagi odczytuje się dla danej temperatury wartości ciśnienia i zmianę masy adsorbenta. Jako wagę stosuje się zaproponowaną przez McBaina i Bakra [32] kwarcową sprężynę, albo nowoczesne mikrowagi próżniowe [30].

Przyrządy wykorzystywane do pomiarów statycznych adsorpcji, są obecnie oferowane w katalogach uznanych firm jako standardowe urządzenia. Pozwalają na jednoczesne (równoległe) pomiary kilku adsorbentów, wyposażone są w dedykowane układy automatyki pozwalające na precyzyjną kontrolę warunków pomiaru, pozwalają rejestrować i cyfrowo przetwarzać otrzymane wyniki [30, 33].

#### 4.2. METODY KALORYMETRYCZNO-OBJĘTOŚCIOWE

Mikrokalorymetryczne pomiary zjawisk związanych z adsorpcją zostały bardzo dobrze opisane przez Solinasa i Ferino [34]. Zjawisko adsorpcji wyrażane funkcją energii swobodnej  $\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T\Delta S_{ads}$  jest zwykle egzotermiczne ( $\Delta H_{ads} < 0$ ), spontaniczne ( $\Delta G_{ads} < 0$ ) i prowadzi do stanu bardziej uporządkowanego ( $\Delta S_{ads} < 0$ ). Ciepło adsorpcji mierzy się w specjalnie przygotowanym układzie kalorymetrycznym, pokazanym schematycznie na Rysunku 4. Aparatura składa się z części objętościowo-ciśnieniowej, w której adsorbent doprowadza się do stanu gazowego o określonym ciśnieniu i temperaturze (obszar pomiędzy zaworami 1 i 2 przedstawionymi na Rysunku 4 służy do pomiaru ciśnienia) oraz części kalorymetrycznej.



Rysunek 4. Schemat układu pomiarowego adsorpcji metodą mikrokalorymetryczną. Pomędzy zaworami 1 i 2 następuje pomiar ciśnienia. Pomędzy zaworami 2 i 3 obszar pomiarowy adsorpcji. (Na podstawie [34])

Figure 4. Scheme of the adsorption measuring system of microcalorimetric method. Measurement of the pressure occurs between valves 1 and 2. Measurement of adsorption occurs in the area between valves 2 and 3 (Based on [34])

Kalorymetr składa się z termostatowanego bloku wewnątrz którego znajdują się celki z badanym materiałem i z odnośnikiem. Temperatura bloku, który pracuje jak radiator jest bardzo precyzyjnie kontrolowana. Efekt cieplny będący różnicą temperatur odniesienia i próbki jest mierzony za pomocą termoelementów otaczających próbkę i odnośnik. Termoelementy generują rosnący sygnał napięciowy w czasie. Koniec wydzielania się ciepła jest równoważny powrotowi sygnału do linii zerowej. Całkowite ciepło jest wyliczane z powierzchni pod termogramem:  $Q_{esp} = K \int Edt$  ( $K$  – stała instrumentu). Pomiar adsorpcji dla danego ciśnienia równowagowego

$p$  polega na podawaniu stopniowo zwiększanych dawek gazu lub par, w stałej temperaturze, do układu doprowadzonego pierwotnie do wysokiej próżni ( $10^{-6}$  Torr). Ilość adsorbentu jest wyliczana ze spadku ciśnienia w znanej objętości sekcji kalorymetrycznej. Pomiar ciśnienia  $p_p$  zaadsorbowanej ilości  $\Delta n_{a,i}$  i całkowego ciepła  $\Delta Q_{int,i}$  wykonuje się po ustaleniu równowagi cieplnej wprowadzonej porcji adsorbentu dla każdej porcji. Pomiar można uznać za skończony, jeśli zaobserwuje się przy stosunkowo wysokim ciśnieniu jednoczesny brak znaczącego przyrostu ciepła tj. gdy zaadsorbowana wielkość adsorbentu staje się pomijalna. Częstkowe dane dla ciśnienia równowagowego  $p$  sumuje się (ilość adsorbentu  $\sum \Delta n_{a,i} = n_a$  i ciepło  $\sum \Delta Q_{int,i} = n_{int}$ ). Zależność ciepła całkowego od zaadsorbowanej ilości adsorbentu można wyrazić wielomianem,  $Q_{int} = \sum_k a_k n_a^k$ , w którym współczynniki  $a_k$  odnajduje się metodami numerycznymi. Po odpowiednich przekształceniach uzyskuje się funkcję gęstości energii [34]:

$$\chi = -\frac{dn_a}{dq_{dif}} = -\left[\sum_k a_k n_a^{k-1}\right]^{-1} \quad (13)$$

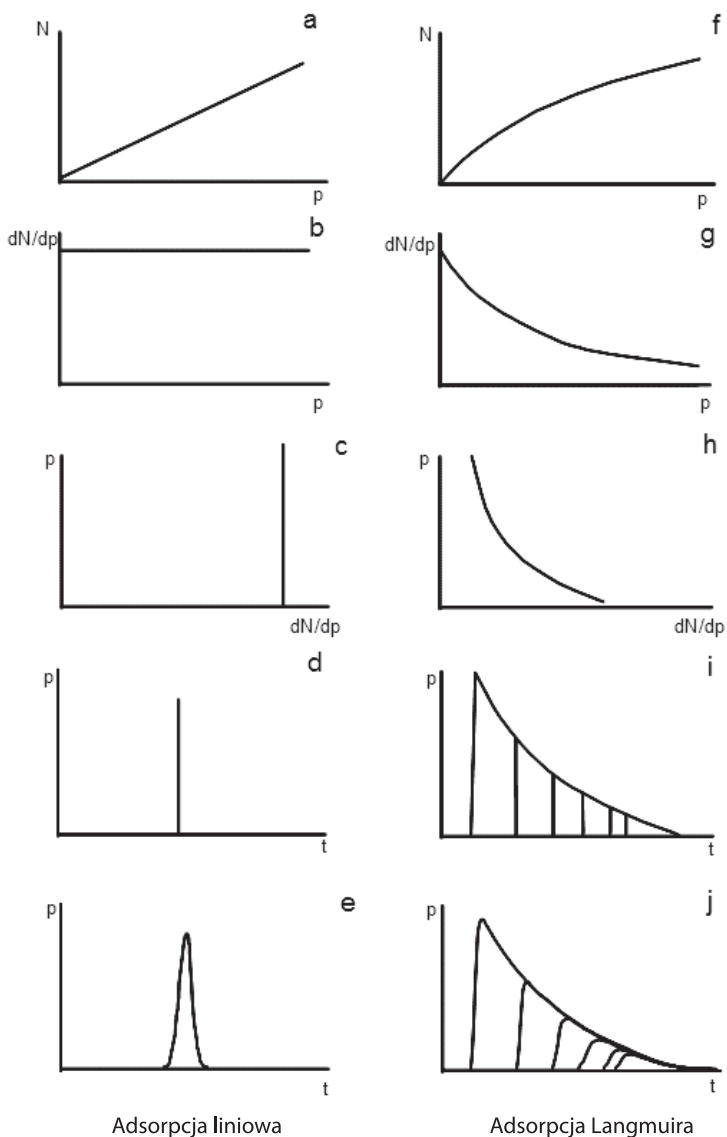
Tarasevich ze współpracownikami [29] wyliczali funkcję gęstości energii o postaci:

$$\chi(p) = -\frac{1}{RT \ln 2} \left[ -\sum_{k=1}^m k a_k y^{k-1} + \sum_{k=1}^m k(k-1) a_k y^{k-2} \right], \text{ gdzie } y = \ln \frac{p}{p_0} \quad (14)$$

### 4.3. TECHNIKI CHROMATOGRAFICZNE

#### 4.3.1. Odwrócona (inwersyjna) chromatografia gazowa

Odwrócona chromatografia gazowa (ang. *inverse gas chromatography*, IGC) wykorzystuje standardowy, klasyczny chromatograf gazowy z detektorami typu TCD (przewodnościowo-cieplny) lub FID (płomieniowo-jonizacyjny). Obiektem badań (odwrotnie niż w „klasycznej” chromatografii gazowej) jest faza stacjonarna wypełniająca kolumnę chromatograficzną, natomiast substancją próbną jest dozowana na kolumnę czysta substancja (adsorbat) o znanych właściwościach. Na schemacie (Rys. 5) pokazano poglądowo w jaki sposób izoterma adsorpcji odpowiada chromatogramowi [36].



Rysunek 5. Wykresy izoterm (a, f); wykresy pochodnych izoterm względem ciśnienia równowagowego (b, g); pochodne izoterm w odwróconym układzie współrzędnych (c, h); wykresy profili chromatograficznych w układzie idealnym (d, i) oraz nieidealnym w którym występują zjawiska dyfuzji (e, j). (Na podstawie pracy Guiochona i współpracowników [36])

Figure 5. Adsorption isotherms (a, f); derivatives of isotherms versus equilibrium pressure (b, g); derivatives of adsorption isotherms in an inverted coordinate system (c, h); chromatographic profiles in ideal system (d, i) and nonideal system with diffusion (e, j). (Based on Guiochon's et al. [36])

Pomiar sprowadza się do wstrzyknięcia pewnej ilości adsorbentu na kolumnę wypełnioną badanym adsorbentem, utrzymywaną w ustalonej izotermie i przy usta-

lonym przepływie gazu nośnego. Izotermy adsorpcji można otrzymywać na wiele różnych sposobów m.in. metodą maksimum piku, profilu piku, elucji na plateau itp., które to metody zostały opisane szczegółowo przez Paryjczaka [37]. Obecnie duże znaczenie ma także metoda tzw. Punktu Charakterystycznego (CP) rekomendowana przez IUPAC [38]. Metoda ta jest rozwijana i ulepszana między innymi przez Bakaewów i ich współpracowników [39–42]. Metoda CP w swej najprostszej postaci polega na przekształceniu współrzędnych punktów otrzymanych z części opadającej sygnалу chromatograficznego, na wartości stężenia:

$$C(t) = \frac{C_{FID} \cdot y(t_R)}{n_c \cdot F_o} \quad (15)$$

$y(t)$  to wartość sygnалу w danym punkcie czasu  $t_R$ ,  $C_{FID}$  – stała detektora FID,  $F_o$  – wartość przepływu gazu nośnego przez kolumnę, a  $n_c$  to efektywna liczba węgli w cząsteczce substancji próbnej (wartość tego parametru jest zależna od struktury adsorbentu [43]). Obliczone wartości stężeń łatwo przekształcić w wartości ciśnień równowagowych na podstawie równania stanu gazu doskonałego, a po zamianie współrzędnych czasu na wartości objętości retencji ( $V_n$ ) i zamianie miejscami osi współrzędnych otrzymuje się zależność  $V_n(p)$ , która wyraża funkcję pochodnej adsorpcji od ciśnienia

$$\frac{V_n(p)}{m} = \left( \frac{\partial N}{\partial p} \right) \quad (16)$$

Funkcja gęstości energii ma natomiast postać [17]:

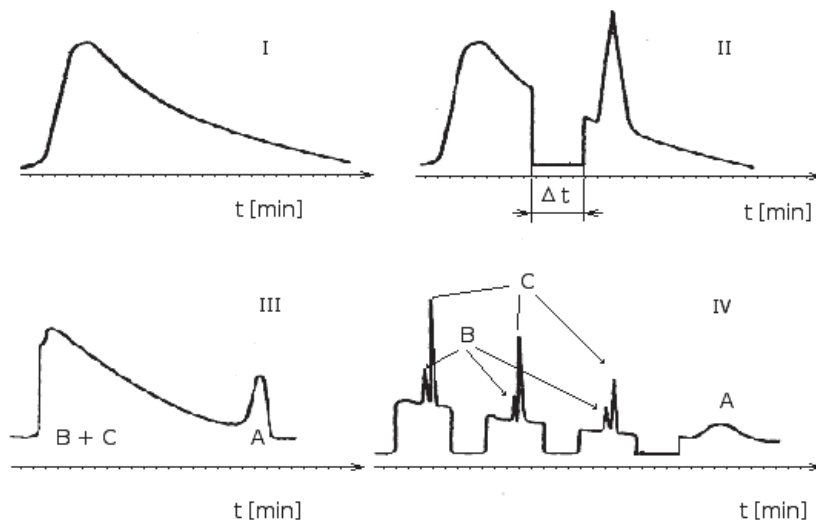
$$\chi_{CA} = \frac{1}{RT} \frac{p}{N_o} \left[ \frac{V_n(p)}{m} \right] \quad (17)$$

Wyrażenie to daje wyniki przybliżone, gdyż sprawdza się jedynie w bardzo niskich temperaturach. W normalnych warunkach pracy chromatografu powinno się wprowadzać odpowiednie poprawki uzyskane przykładowo metodą Rudzińskiego-Jagięły [12] zmodyfikowaną przez Balarda [17].

#### 4.3.2. Chromatografia gazowa z zatrzymaniem przepływu

Metoda ta znana pod angielską nazwą (ang. *stopped flow gas chromatography*, SF GC) dobrze opisana jest przez Stolyarova i Kartsova [44], a także Katsanosa ze współpracownikami [45]. Polega na periodycznym zatrzymywaniu gazu nośnego i obserwowaniu zakłóceń wynikłych z tego zatrzymania. Technika ta stosowana może być w obserwowaniu zjawisk adsorpcji na wypełnieniu kolumny, dyfuzji par i gazów, czy też obserwowaniu reakcji chemicznych. W tym ostatnim przypadku kolumna pełni rolę reaktora przepływowego. Kolumnę albo w całości wypełnia

się katalizatorem – jeśli ten posiada chromatograficzne zdolności rozdzielcze, albo początek kolumny (przy wlocie) na krótkim odcinku wypełniony jest katalizatorem, a jej pozostała część - „zwykłą” fazą stacjonarną [44]. Przykładowe chromatogramy przedstawiono na Rysunku 6.



Rysunek 6. Porównanie chromatogramów otrzymanych w tradycyjny sposób (I, III), oraz otrzymanych w wyniku krótkotrwałego zatrzymania przepływu dla reakcji typu  $A \rightarrow B$  (II) oraz reakcji typu  $A+B \rightarrow C$  (IV), wg [44]

Figure 6. Chromatograms obtained in the traditional way (I,III) and the chromatograms obtained by stopped- flow for a reaction:  $A \rightarrow B$  (II) and a reaction  $A+B \rightarrow C$  (IV) [44]

Stała szybkości reakcji zostaje wyznaczona z parametrów chromatograficznych: powierzchni pierwszego ( $A_1$ ) oraz „ $i$ -tego” ( $A_i$ ) zatrzymanego pikę, czasy retencji pierwszego oraz  $i$ -tego pikę ( $t_1$  i  $t_i$ ), czas zatrzymania przepływu po raz pierwszy ( $\tau_1$ ) oraz „ $i$ -ty” ( $\tau_i$ ); ułamek ( $f$ ) cząsteczek zaadsorbowanych na centrach aktywnych:

$$k = \frac{\ln \left( \frac{A_i \cdot \tau_i}{A_1 \cdot \tau_1} \right)}{f(t_i - t_1)} \quad (18)$$

Funkcja gęstości jako superpozycja fal prostokątnych może przybrać następującą postać [15]:

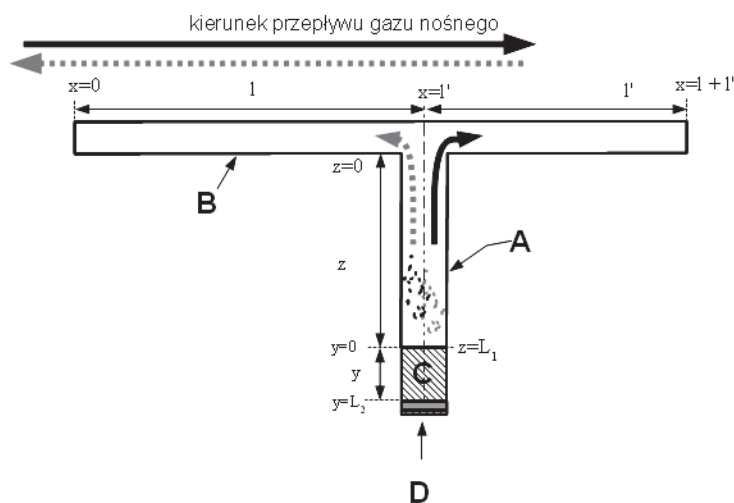
$$\chi(k) = \frac{1}{k} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{\sigma_1 \sigma_2} \left\{ A_1 \exp \left[ - \left( \frac{k - k_1}{2\sigma_1} \right)^2 \right] + A_2 \exp \left[ - \left( \frac{k - k_2}{2\sigma_2} \right)^2 \right] \right\} \quad (19)$$



Parametry  $A_1$ ,  $A_2$  (parametry odpowiedzialne za wysokość pików),  $k_1$ ,  $k_2$  (parametry odpowiedzialne za pozycję pików) oraz  $\sigma_1$  i  $\sigma_2$  (odpowiadające za ich szerokość) dopasowuje się numerycznie.

### 4.3.3. Technika odwróconego przepływu

Technika odwróconego przepływu (ang. *reversed-flow inverse gas chromatography*, RF-IGC) opiera się na zjawiskach dyfuzji par w gazach, a polega na pomiarze intensywności zakłóceń jakie są wywoływane w trakcie eluowania adsorbatu poprzez krótkotrwałą zmianę kierunku przepływu gazu nośnego. Układ umieszczony w termostacie chromatografu składa się z kolumny dyfuzyjnej (A), kolumny próbkującej (B), złoża z adsorbentem (C) i dozownika do wstrzykiwania adsorbatu (D) (Rys. 7). Kierunek przepływu gazu nośnego jest przełączany przy pomocy zaworu cztero- lub sześciodrożnego na czas krótszy niż czas martwy układu, następnie przywracany jest pierwotny kierunek.



Rysunek 7. Schemat układu pomiarowego rf-igc (na podstawie [45–50]) A – kolumna dyfuzyjna, B – kolumna próbkująca, C – złoże z adsorbentem, D – dozownik do wprowadzania adsorbatu

Figure 7. Diagram of the measuring system of rf-igc (based on [45–50]) A – diffusion column, B – column sampling, C – bed of adsorbent, D – injector for entering adsorbate

Jeśli z kolumny dyfuzyjnej dyfundują pary adsorbatu do przepływającego gazu nośnego, odwrócenie kierunku przepływu tego gazu spowoduje zmianę stężenia na złączu  $x=l'$  (Rys. 7), którą detektor wykryje jako zakłócenie – dodatkowy pik o szerokości połówkowej równej wartości czasu trwania wstecznego przepływu gazu, nałożony na ciągły sygnał [41]. Wysokość pików zakłóceń jest funkcją zależną od czasu:

$$H = \sum_{i=1}^n A_i \exp(B_i t) \quad (20)$$

Współczynniki  $A_i$  i  $B_i$  są wyznaczone numerycznie. Współczynniki te wraz z parametrami geometrycznymi układu pomiarowego –  $a_y$  (przekrój poprzeczny kolumny adsorpcyjnej) i  $L_j$  (dystans pomiędzy adsorbentem a wlotem do kolumny próbkującej), współczynnikiem dyfuzji ( $D$ ) i wartością przepływu gazu nośnego ( $v$ ) służą do właściwego obliczenia funkcji gęstości energii  $\chi(\varepsilon) = f(A_i, B_i, a_y, L_j, k, D, v)$ . Podstawy teoretyczne i postać matematyczna funkcji gęstości energii zostały szczegółowo omówione przez Katsanosa, Roubani-Kalantzopolou i innych [45–50].

#### 4.4. PROGRAMOWANA TERMODESORPCJA

Metoda opisana m.in. w monografii Paryjczaka [37], od wielu lat jest stosowana do charakteryzowania oddziaływań chemicznych na katalizatorach. Polega na podgrzewaniu adsorbenta z zaadsorbowanym adsorbentem przy stałym przepływie gazu obojętnego, albo w układzie otwartym w którym pary są stale odpompowywane, od temperatury minimalnej do maksymalnej z określonym narostem. Eluujący w tych warunkach desorbowany adsorbent jest wykrywany przez detektor pozwalający na detekcję desorbowanej substancji. Zarejestrowane dane są zwykle przedstawiane jako zależność intensywności sygnału od temperatury. Temperatura w której wszystkie cząsteczki adsorbentu ulegną desorpcji odpowiada sile wiązań adsorbent–adsorbent. Dla procesu desorpcji mającego rząd reakcji równy  $X$ , relacja pomiędzy energią desorpcji  $E_d$  a ilością zaadsorbowanego adsorbentu  $N_a$  jest wyrażana wzorem:

$$-\left(\frac{dN_a}{dt}\right) = kN_a^X \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) \quad (21)$$

a po uwzględnieniu szybkości narostu temperatury w trakcie analizy TPD ( $\beta = dT/dt$ ) zależność ta przyjmuje postać:

$$-\left(\frac{dN_a}{dT}\right)\beta = kN_a^X \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) \quad (22)$$

Widma TPD w funkcji temperatury pozwalają na oszacowanie wielkości energii wiązań poprzez obserwację powstających pików, których dalsza dekonwolucja i całkowanie pozwala uzyskać funkcję dystrybucji energii [51].

Odmianą tej techniki jest quasi-równowagowa desorpcja termiczna (ang. *quasi-equilibrium thermal desorption*, QE-TD). Polega ona na termodesorpcji adsorbentu w skokowo podwyższonej temperaturze w warunkach próżniowych, do pewnych ustalonych wartości temperatury, które są utrzymywane tak długo, jak długo desorbuje się adsorbent. Postęp desorpcji jest kontrolowany zmianą masy na wadze McBaina. Technika ta pozwala na otrzymanie widm energetycznych powierzchni

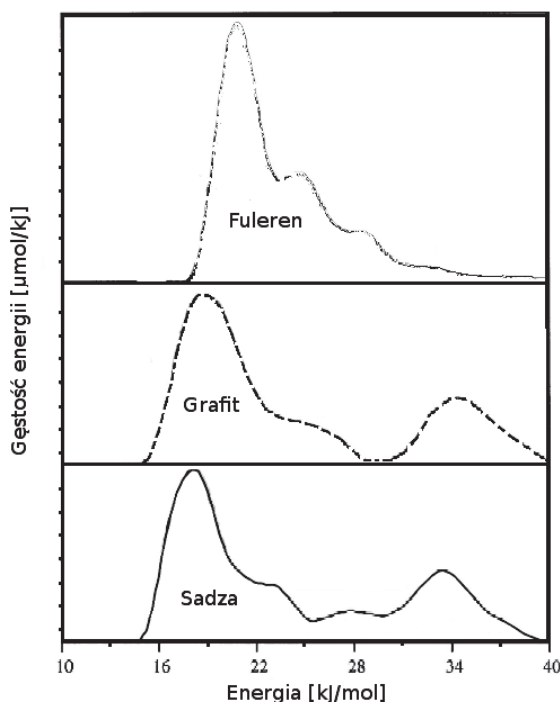
adsorbenta (katalizatora), wyliczanych z równania Fredholma metodami numerycznymi [14, 28].

## 5. WIDMA ENERGII CENTRÓW AKTYWNYCH I ICH INTERPRETACJE

### 5.1. MATERIAŁY WĘGLOWE

Przegląd rozpoczynają jedne z najbardziej popularnych materiałów stosowanych w badaniach adsorpcji: materiały węglowe.

Papirer i współpracownicy [52] wyznaczając widma energetyczne powierzchni różnych materiałów węglowych względem heksanu, pokazali różnice między fullerenem, grafitem i sadzą (Rys. 8).



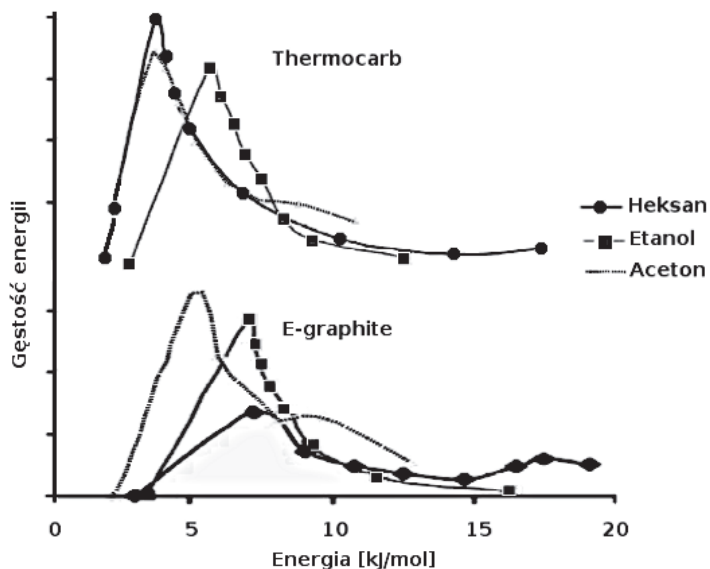
Rysunek 8. Widma energetyczne materiałów węglowych [52]

Figure 8. Energy spectra of carbonaceous materials [52]

Thielmann i Pearse [53] porównali ze sobą dwa gatunki grafitu, otrzymane w różny sposób (Rys. 10). Grafit uzyskany na drodze elektrochemicznej wykazuje większą heterogeniczność niż grafit otrzymany termicznie. Różnice te wynikają

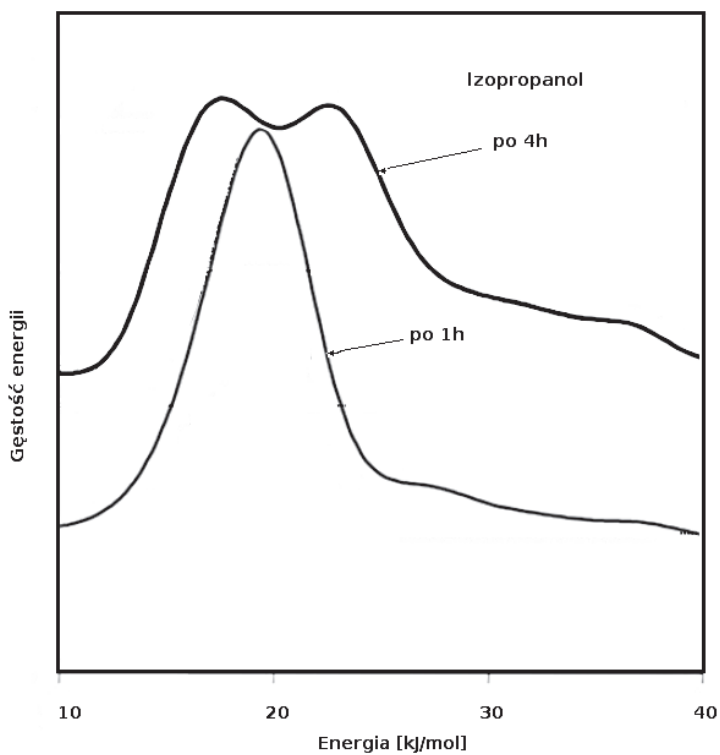
z różnego stopnia czystości. Większa jednorodność energetyczna powierzchni świadczy o wyższej czystości badanego materiału.

Charakterystykę energetyczną powierzchni grafitu może zmieniać jej duże rozwinięcie. Powierzchnia grafitu mając dostęp do tlenu atmosferycznego tworzy dodatkowe ugrupowania tlenowo-węglowe [18]. Można to obserwować na wykresie widma układu izopropanol/grafit, którego kształt z monomodalnego, charakterystycznego dla grafitu o większych ziarnach staje się po zmieleniu bimodalny (Rys. 10) – autorzy tego eksperymentu sugerują oddziaływania pomiędzy grupą OH alkoholu z ugrupowaniami tlenowymi na powierzchni grafitu.



Rysunek 9. Widma energetyczne grafitu otrzymanego termicznie (Thermocarb) i elektrochemicznie (E-graphite) [53]

Figure 9. Energy spectra of graphite obtained thermally (Thermocarb) and electrochemically (E-graphite) [53]



Rysunek 10. Wpływ mielenia grafitu na jego właściwości powierzchniowe po 1 i 4 godzinach mielenia [18]

Figure 10. Effect of milling on the properties of the graphite surface (after 1 and after 4 hours of milling) [18]

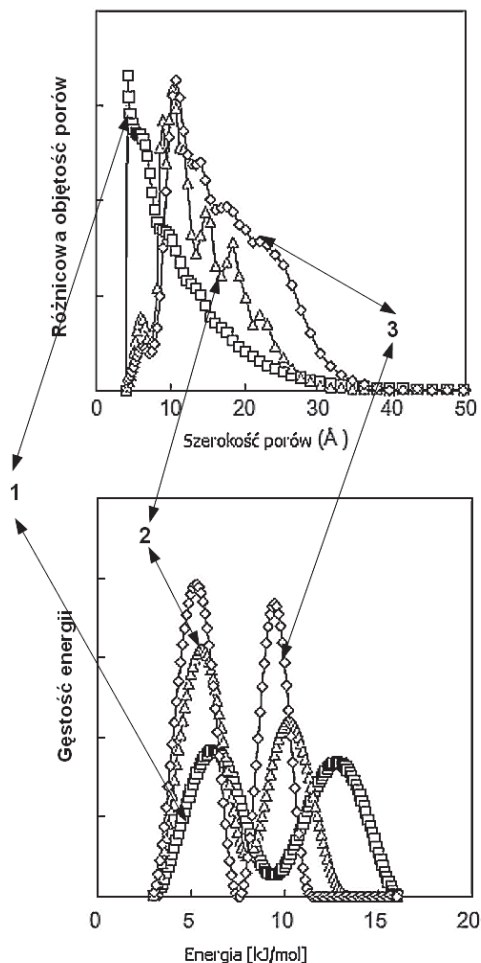
W toku badań nad sadzami, znaleziono i zinterpretowano pasma energetyczne pochodzące zarówno od surowca, od płaszczyzn grafitu jak i mikroporów (adsorbentem był azot) (Tab. 1).

Tabela 1. Interpretacja pasm widma energii dla sadzy otrzymanych w wyniku pirolizy kopolimeru metakrylan benzylu-styren [54]

Table 1. Interpretation of the energy spectrum of carbonized material obtained by the pyrolysis of benzyl methacrylate-styrene polymer. [54]

Energia pasma [kJ/mol]	Opis pasma
4,1–5,0	Adsorpcja polimolekularna
5,4 i 6,6	Oddziaływania azotu z grupami polimeru (surowca sadzy)
5,9	Oddziaływania azotu z ugrupowaniami tlenowymi
6,8	Różne krystalograficzne płaszczyzny wyeksponowane na powierzchni
7,7	Oddziaływania ze strukturami grafitowymi
8,8	Oddziaływania azotu z podstawową płaszczyzną struktury grafitowej
9,6	Mikroporowatość

Zależność pomiędzy widmem energetycznym a rozkładem mikroporów można również prześledzić w pracy Balathanigaimani i in. [55]. Autorzy wykonywali badania izoterm adsorpcji azotu na aktywowanym węglu aktywnym wytworzonym z ziaren kukurydzy. Widma i rozkład porów pokazano na Rysunku 11.



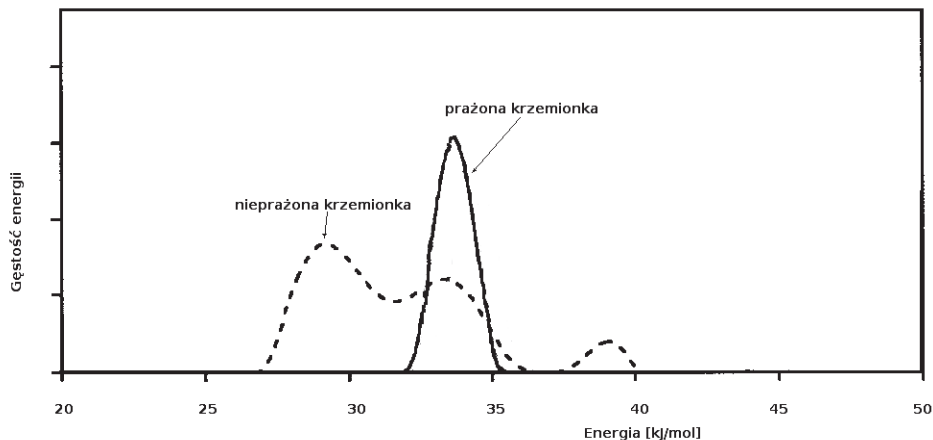
Rysunek 11. Porównanie rozkładu porów i widma próbek węgla aktywnego, otrzymanego z ziaren kukurydzy [55]

Figure 11. Comparison of the distribution pores and energetic spectrums of activated carbon obtained from corn grain [55]

## 5.2. KRZEMIONKA

Bandosz w swojej publikacji [56] porównuje widma energetyczne przed i po wyprażeniu krzemionki w wysokiej temperaturze (1073 K). Utrata grup hydroksy-

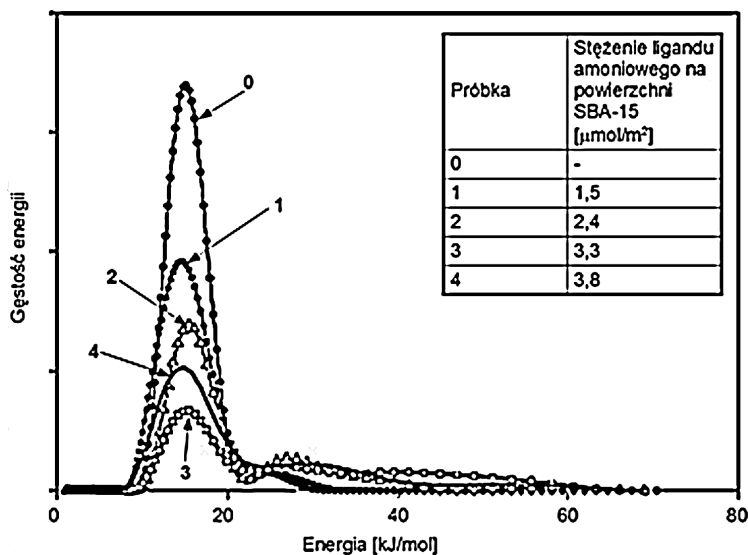
lowych na powierzchni krzemionki w wyniku prażenia powoduje, że widmo układu buten/krzemionka wyraźnie ubożeje.



Rysunek 12. Zmiany struktury powierzchni krzemionki w trakcie obróbki termicznej. Widmo energetyczne układu buten/krzemionka [56]

Figure 12. Changes in the structure of the silica surface during thermal treatment. Energetic spectra of butene/silica system [56]

Zukal i in. [57] przebadali krzemionkowe sita molekularne SB-15. Na Rysunku 13 pokazano widma modyfikowanych ligandami amoniowymi próbek sit molekularnych. Widma te uzyskano z izoterm adsorpcji ditlenku węgla.

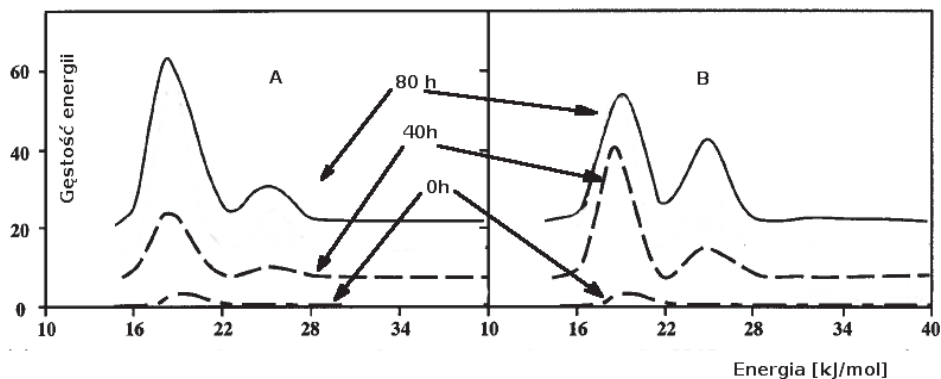


Rysunek 13. Widma energetyczne krzemionkowych sit molekularnych modyfikowanych ligandem 3-amino-propylovym [57]

Figure 13. Energetic spectra of silica molecular sieves modified with 3-aminopropyl ligand [57]

## 5.3. GLINOKRZEMIANY

Innym przykładem analizy widma powierzchni adsorpcyjnej są badania przemian na powierzchni muskowitu [58]. Materiał ten był kruszony z różnymi dodatkami, w tym dodatkiem kwasu glutarowego i roztworu KCl. Pokazano zmiany jakie następują w strukturze powierzchni w trakcie kruszenia. Przed kruszeniem muskowit wykazuje niewielką heterogeniczność energetyczną, w trakcie rozdrabniania zaczynają się pojawiać dodatkowe pasma energetyczne o maksimum zbliżonym do 28 kJ/mol. Ich pojawienie się, a następnie zwiększająca się ich intensywność jest interpretowana przez autorów eksperymentu powstawaniem nowych poprzecznych powierzchni powstałych na skutek łamania kryształów muskowitu. Dodany do procesu kruszenia kwas glutarowy w znacznym stopniu ułatwia ten proces. Dodany roztwór chlorku potasu ułatwia zaś rozwarstwianie muskowitu, zwiększając ilość powierzchni podstawowych, co obserwuje się na widmie zwiększaniem intensywności pasma energetycznego o energii zbliżonej do 22 kJ/mol.

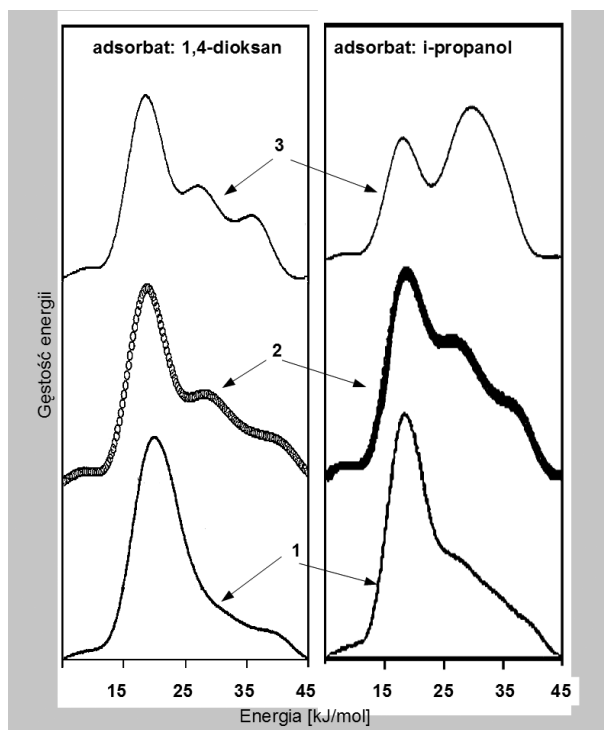


Rysunek 14. Efekt kruszenia muskowitu. A) w obecności roztworu KCl, B) w obecności kwasu glutarowego [58]

Figure 14. The effect of grinding of muscovite. A) with KCl solution, B) in the presence of glutaric acid [58]

Na Rysunku 15 pokazano jak zmienia się energetycznie powierzchnia atapulgitu pod wpływem wysokiej temperatury (800°C) [59], a także wpływ potraktowania tego minerału kwasem solnym [60]. Dioksan stosowany jako adsorbat ma charakter zasadowy przez co pozwala zaobserwować centra kwasowe (Lewisa jako kationy, lub Brönsteda jako ugrupowania silanolowe) o energiach 28 kJ/mol i 36 kJ/mol. Pasma znajdujące się przy około 18 kJ/mol obrazuje oddziaływania adsorbentu z mostkami siloksanowymi Si–O–Si. Dla układu izopropanol–atapulgit pasma obserwowane powyżej 28 kJ/mol wskazują na silne oddziaływania adsorbentu z ugrupowaniami silanolowymi adsorbentu, pasma o niższej energii wskazują na oddziaływania adsorbentu z mostkami siloksanowymi Si–O–Si [60].



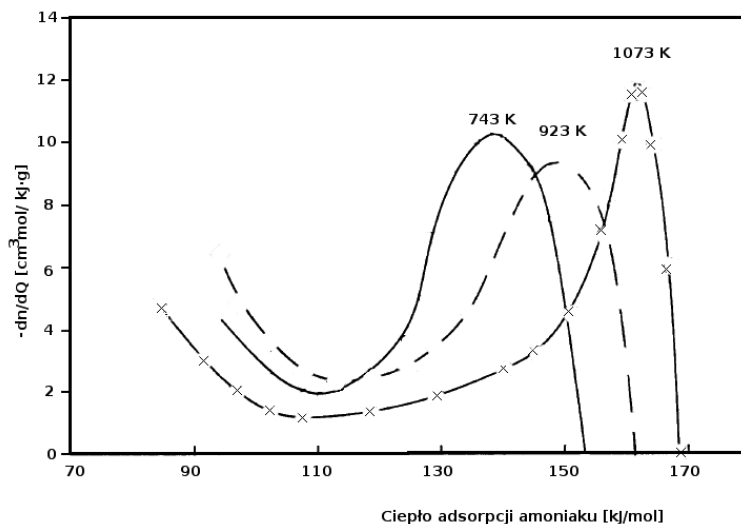


Rysunek 15. Wpływ obróbki chemicznej i termicznej attapulgitu na widmo energetyczne. 1) surowy minerał, 2) obrabiany termicznie w 800°C, 3) potraktowany 5M roztworem kwasu solnego. Kompilacja na podstawie [59, 60]

Figure 15. Influence of chemical and thermal treatment of attapulgite on the energy spectrum. 1) raw mineral, 2) heat treated at 800°C, 3) treated with 5M hydrochloric acid. Compilation based on [59, 60]

#### 5.4. ZEOLITY

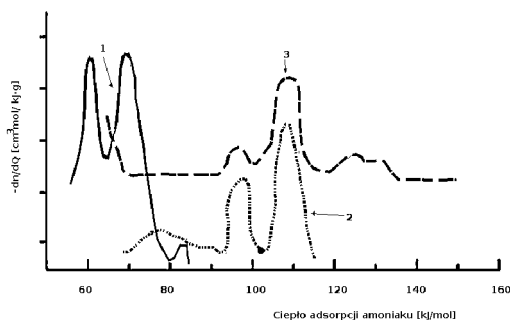
Zeolit ZSM-5 poddawano obróbce termicznej w temperaturach 743K, 923K i 1073K. Sporządzone widma układu amoniak/zeolit wykazują zmniejszenie się powierzchni pików w zakresie 110–170 kJ/mol. Świadczyć to może o przekształceniu się centrów kwasowych Brönsteda do centrów Lewisa na skutek kondensacji grup OH na powierzchni badanego materiału [61].



Rysunek 16. Kwasowe widma zeolitu ZSM-5 dla różnych temperatur obróbki. Adsorbant – amoniak [61]

Figure 16. Acidic spectrum of zeolite ZSM-5 for various processing temperatures. Adsorbate: ammonia [61]

Wyznaczono kwasowe centra aktywne dla układów amoniak/zeolity [62]. Zaobserwowano między innymi, że układ  $\text{NH}_3/\text{NaY}$  (amoniak/forma sodowa zeolitu Y) ma centra aktywne o energii mniejszej niż 85 kJ/mol, w tym wyróżniające się centra o energii 50–75 kJ/mol, które zinterpretowano jako pasmo oddziaływań cząsteczek amoniaku z jonami sodowymi. Formy kwasowe tego typu zeolitu w układzie z amoniakiem posiadają dwa wyraźne pasma o energii wyższej (95–115 KJ/mol). Pasma o energii 100–115 kJ/mol powstaje w wyniku dekarbonizacji.

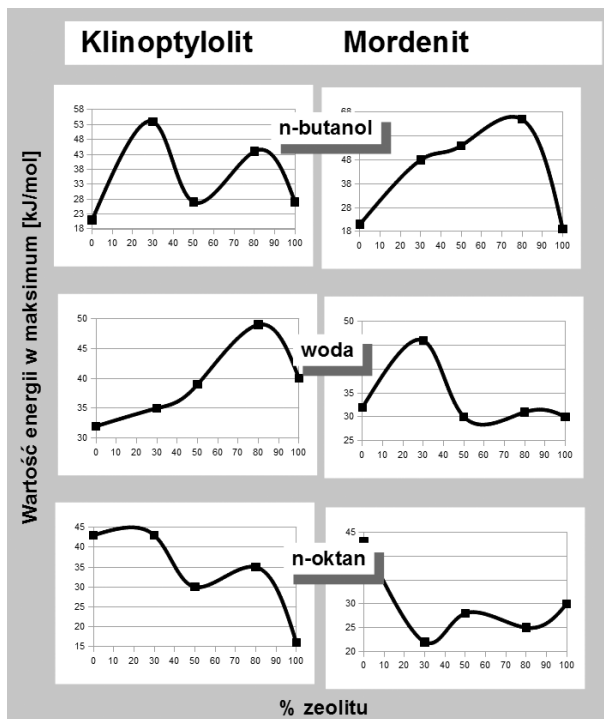


Rysunek 17. Kwasowe widma zeolitu Y. 1 – forma sodowa zeolitu, 2 – forma kwasowa, 3 – forma deuterowana [62]

Figure 17. Acidic spectra of Y zeolites 1 – a sodium form of zeolites, 2 – an acidic form, 3 – deuterated form [62]

Rysunek 18 powstał na podstawie danych tabelarycznych przedstawionych przez Sternika i współpracowników [63]. Obrazuje on zależności wartości energii pojedynczego pasma energetycznego układów adsorbant (*n*-butanol, woda, *n*-oktan)–

adsorbent, który jest mieszaniną zeolitu (klinoptylolit lub mordenit) z krzemionką. W zależności od rodzaju zastosowanej substancji próbnej i rodzaju zeolitu, zmieniają się oddziaływania pomiędzy adsorbentem i adsorbentem. Energia oddziaływania *n*-butanolu ma dwa maksima dla klinoptylolitu – przy składzie wynoszącym 30% i 80% udziału zeolitu w mieszaninie. W przypadku mordenitu – jedno, przy stężeniu 80%. Energia oddziaływania wody z powierzchnią ma jedno maksimum: w przypadku klinoptylolitu to maksimum jest osiągnięte przy 80% udziału zeolitu w mieszaninie, w przypadku mordenitu przy 30%. *N*-oktan najsilniej oddziałuje z krzemionką. Dodatek zeolitu powoduje obniżenie energii oddziaływań adsorbentu z adsorbentem, przy czym można zaobserwować pewne lokalne maksimum energii przy 80% udziale klinoptylolitu, w przypadku mordenitu energia osiąga lokalne minimum przy 30% udziale zeolitu.



Rysunek 18. Zależność wartości energii adsorpcji od składu mieszaniny zeolit-krzemionka. Kompilacja danych na podstawie danych tabelarycznych przedstawionych w [63]

Figure 18. The dependence of the adsorption energy of the composition of zeolite-silica mixture. Compilation of data based on the tabular data presented in [63]

## PODSUMOWANIE

Uogólnione równanie izotermy adsorpcji Fredholma ma duże znaczenie w poznawaniu struktury energetycznej zarówno powierzchni katalizatorów jak i adsorbentów. Jest ono nie tylko trudne do rozwiązania, ale również charakteryzowane jako „zagadnienie źle postawione”. Niemniej jednak od wielu lat, znane są sposoby rozwiązywania pojawiających się tu problemów rachunkowych. Są to zarówno metody „siłowe” - czysto numeryczne jak i takie, które wykorzystują specyficzną stosowaną technikę pomiarową. Na skutek dynamicznego wzrostu mocy obliczeniowej komputerów, metody te dobrze się rozwijają i roszą dalszą perspektywiczną rozbudowę. Wyznaczona tymi sposobami funkcja gęstości energii pozwala na wykreślenie widma energetycznego powierzchni oraz obserwowanie jej niejednorodności energetycznej będącej wynikiem niejednorodności strukturalnej. Porównanie ze sobą widm energetycznych, powierzchni materiałów podobnych pod względem składu, pozwala na wychwycenie subtelnych różnic w ich budowie, wynikających ze sposobu otrzymywania badanych substancji. Ponadto pozwala badać oddzielnie wpływ oddziaływań fizycznych oraz czysto chemicznych na budowę i właściwości powierzchni. Opisane w tym opracowaniu techniki w większości przypadków charakteryzują się prostotą aktu pomiaru i chociaż nie zastąpią metod bardziej wyrafinowanych, wymagających złożonej i kosztownej aparatury [1–3], często mogą stanowić pożyteczne narzędzie badawcze.

## PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] G.A. Somorjai, *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*, John Wiley & Sons, Inc, 1994.
- [2] G. Ertl, H. Knozinger, Schuth, J. Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008.
- [3] B. Grzybowska-Świerkosz, *Elementy katalizy heterogenicznej*, PWN 1993.
- [4] D.A. McQuarrie, J.D. Simon, *Physical chemistry: a molecular approach*, University Science Books, 1997.
- [5] W. Rudzinski, D.H. Everet, *Adsorption of gases on heterogeneous surfaces*, Academic Press Ltd, 1992.
- [6] J.A. Dumesic, G.W. Huber, M. Boudart, *Handbook of heterogeneous Catalysis*, 1, Wyd. II, Wiley-VH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008, s. 1.
- [7] D.M. Young, A.D. Crowell, *Physical adsorption of gases*, Butterworths, 1962.
- [8] T. Kitagawa, T. Tsunekawa, K. Iwayama, *Microporous Materials*, 1996, 7, 227.
- [9] A. Hirotsu, K. Mizukami, R. Miura, H. Takaba, T. Miya, A. Fahmi, A.K. Stirling, *Appl. Surf. Sci.*, 1997, 120, 81.
- [10] L.O. Paz-Borbon, R.L. Johnston, G. Barcaro, A. Fortunelli, *Eur. Phys. J. D*, 2009, 52, 131.
- [11] S.B. Waghmode, P. Bharathi, S. Sivasanker, R. Vetrivel, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2000, 38, 433.
- [12] M. Jaroniec, R. Madey, *Physical adsorption on heterogeneous solids*, Elsevier Science Publishers N.V., 1988.
- [13] B. Charms, R. Leboda, *J. Chromatogr. A*, 2000, 886, 133

- [14] A.M. Puziy, O.I. Poddubnaya, Yu.N. Kochkin, N.V. Vlasenko, M.M. Tsyba, *Carbon*, 2010, **48**, 706.
- [15] K.F. Scott, *J. Chem. Soc., Faraday Trans I*, 1980, **76**, 2065.
- [16] H. Tominaga, T. Arahata, M. Nagai, *Chem. Eng. Sci.*, 2008, **63**, 5071.
- [17] H. Balard, *Langmuir*, 1997, **13** (5), 1260.
- [18] H. Balard, D. Maafa, A. Santini, J.B. Donnet, *J. Chromatogr. A*, 2008, **1198**, 173.
- [19] K. Nieszporek, *Appl. Surf. Sci.*, 2004, **228** (1-4), 334.
- [20] K. Nieszporek, *Appl. Surf. Sci.*, 2008, **255**(8), 4627.
- [21] K. Nieszporek, T. Banach, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2011, **50**, 3078.
- [22] P. Szabelski, K. Nieszporek, *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 12296.
- [23] J. Choma, M. Jaroniec, *Langmuir*, 1997, **13**, 1026.
- [24] M.S. Balathanigaimmani, W.G. Shim, N.J. Lee, C. Kim, J.W. Lee, H. Moon, *Electrochem. Comm.*, 2008, **10**, 868.
- [25] M.S. Balathanigaimmani, W.G. Shim, M.J. Lee, J.W. Lee, H. Moon, *J. Chem. Eng. Data*, 2008, **53**, 732.
- [26] S.W. Provencher, *Comput. Phys. Commun.*, 1982, **27**, 213.
- [27] S.W. Provencher, *Comput. Phys. Commun.*, 1982, **27**, 229.
- [28] N.V. Vlasenko, Yu.N. Kochin, A.M. Puziy, *J. Mol. Catal. A Chem.*, 2006, **253**, 192.
- [29] S. Arnrich, G. Kalies, P. Bräuer, *Adsorption*, 2011, **17**, 823.
- [30] J.U. Keller, R. Staudt, *Gas Adsorption Equilibria. Experimental Methods and Adsorptive Isotherms*, Springer 2005.
- [31] D.M. Ruthven, *Mol. Sieves*, 2008, **7**, 1.
- [32] J.W. McBain, A.M. Bakr, *J. Am. Chem. Soc.*, 1926, **48** (3), 690.
- [33] J.B. Condon, *Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption. Measurements and Theory*, Elsevier B.V. 2006.
- [34] V. Solinas, I. Ferino, *Catalysis Today*, 1998, **41**, 179.
- [35] Yu. Tarasevich, E.V. Aksenenko, S.V. Bondarenko, *Theor. and Experim. Chem.*, 2010, **1**, 27.
- [36] G. Guiochon, A. Felinger, D.G. Shirazi, A. M. Katti, *Fundamentals of Preparative and Nonlinear Chromatography*, 2nd ed, Academic Press Elsevier, 2006.
- [37] T. Paryjczak, *Chromatografia gazowa w badaniach adsorpcji i katalizatorów*, PWN, 1986.
- [38] J.A. Jonson, *Pure & Appl. Chem.*, 1996, **68**(8), 1591.
- [39] T.I. Bakaeva, C.G. Pantano, C.E. Loope, V.A. Bakaev, *J. Phys. Chem B*, 2000, **104**, 8518.
- [40] V.A. Bakaev, T.I. Bakaeva, C.G. Pantano, *J. Chromatogr. A*, 2002, **969**, 153.
- [41] V.A. Bakaev, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 7463.
- [42] V.A. Bakaev, T.I. Bakaeva, C.G. Pantano, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 7473.
- [43] T. Holm, *J. Chromatogr. A*, 1999, **842**, 221.
- [44] B.V. Stolyarov, L.A. Kartsova, *Russ. Chem. Rev.*, 1987, **56**, 591.
- [45] N.A. Katsanos, R. Thede, F. Roubani-Kalantzopoulou, *J. Chromatogr. A*, 1998, **795**, 133.
- [46] N.A. Katsanos, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 1982, **78**, 1051.
- [47] N.A. Katsanos, *Pure & Appl. Chem.*, 1993, **65**(10), 2245.
- [48] N.A. Katsanos, E. Arvanitopoulou, F. Roubani-Kalantzopoulou, A. Kalantzopoulos, *J. Phys. Chem. B*, 1999, **103**, 1152.
- [49] F. Roubani-Kalantzopoulou, Th. Artemiadi, I. Basisiotis, N.A. Katsanos, V. Plagianakos, *Chromatographia*, 2001, **53**, 315.
- [50] E. Metaxa, T. Ageakopoulou, C.-S. Karagianni, F. Roubani-Kalantzopoulou, *Instrumentation Science & Technology*, 2009, **37**(5), 584.
- [51] M. Fadoni, L. Lucarelli, [w:] *Adsorption and its Application in Industry and Environmental Protection*, Studies in Surface Science and Catalysis, ed. A. Dąbrowski, vol. 120, Elsevier Science, B.V. 1999.

- 
- [52] E. Papirer, E. Brendle, F. Ozil, H. Balard, *Carbon*, 1999, **37**, 1265.
- [53] F. Thielmann, D. Pearce, *J. Chromatogr. A*, 2002, **969**, 323.
- [54] A.M. Puziy, T. Matynia, B. Gawdzik, O.I. Poddubnaya, *Langmuir*, 1999, **15**, 6016.
- [55] M.S. Balathanigaimani, W.-G. Shim, K.H. Park, J.-W. Lee, H. Moon, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2009, **118**, 232.
- [56] T.J. Bandosz, *J. Colloid and Interface Sci.*, 1997, **193**, 127.
- [57] A. Zukał, J. Jagiello, J. Mayerová, J. Čejka, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 15468.
- [58] H. Balard, O. Aouadj, E. Papirer, *Langmuir*, 1997, **13**, 1251.
- [59] L. Boudriche, R. Calvet, B. Hamdi, H. Balard, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2012, **399**, 1.
- [60] L. Boudriche, R. Calvet, B. Hamdi, H. Balard, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2011, **392**, 45.
- [61] A. Auroux; *Topics in Catalysis*, 1997, **4**, 71.
- [62] T.R. Brueva, I.V. Mishin, G.I. Kapustin, *Thermochimica Acta*, 2001, **379**, 15.
- [63] D. Sternik, P. Staszczuk, M. Majdan, A. Gładysz-Płaska, E. Dąbrowska, K. Bigda, *J. Therm. Anal. Cal.*, **86**, 2006, 69.

Praca wpłynęła do Redakcji 7 lutego 2013