# STANOVENÍ MĚRNÉHO POVRCHU VYBRANÝCH ADSORBENTŮ METODOU BET A METODOU DFT

***Lenka Jílková, Veronika Vrbová, Karel Ciahotný***

*Vysoká škola chemicko-technologická Praha, Fakulta technologie ochrany prostředí, Ústav plynárenství, koksochemie a ochrany ovzduší, Technická 5, 166 28 Praha*
*e-mail: Lenka.Jilkova@vscht.cz*

*Pro stanovování měrného povrchu bylo vybráno několik druhů adsorpčních materiálů na bázi aktivního uhlí, molekulových sít a silikagelů. Tyto sorbenty byly podrobeny měření na sorpčním systému Quantachrome ASiQ a ke stanovení měrného povrchu byly aplikovány dvě metody, a to metoda BET a metoda DFT. Sorbenty na bázi aktivního uhlí vykazovaly většinou vyšší hodnoty měrného povrchu stanoveného metodou DFT. Výjimku tvoří aktivní uhlí SC40, u kterého bylo vyšší hodnoty měrného povrchu dosaženo metodou BET. U testovaných silikagelů byl rozdíl mezi výsledky obou použitých metod jen nepatrný, měrné povrchy vybraných zeolitických materiálů dosahovaly při použití metody DFT až dvojnásobných hodnot oproti výsledkům získaným metodou BET. Použití jiného adsorptivu (Ar namísto $N_2$) mělo vliv na rozdílné výsledky stanovení měrného povrchu pouze u metody DFT. Metoda DFT nekoreluje s metodou BET, a proto ji nelze doporučit ke standardním měřením pro stanovení měrného povrchu.*

*Klíčová slova: adsorpce, fyzisorpce, měrný povrch, metoda BET, metoda DFT*

Došlo 27. 5. 2015, přijato 11. 6. 2015

## 1. Úvod

Adsorpce je separační proces, při kterém se molekuly kapalné či plynné látky vážou na povrchu pevného sorbentu. Proces adsorpce je využíván k oddělování složek, které jsou v plynech nebo v kapalinách obsaženy v nízkých koncentracích, a je součástí mnoha technologií, např.: čištění odpadních vod, úpravy odpadních plynů, čištění pracovního ovzduší, sušení vzduchu, sanačních procesů, úpravy bioplynu, apod. [1]. Z hlediska adsorpční kapacity hraje pro zachytávané látky velmi důležitou roli velikost a struktura povrchu porézního adsorbentu, zejména pak jeho vnitřní povrch, objem a distribuce velikostí adsorpčních pórů. Na základě znalostí těchto parametrů je možné predikovat chování konkrétního adsorbentu při různých aplikačních případech.

## 2. Adsorpce

Během adsorpce vzniká interakce mezi molekulami plynné či kapalné látky (tzv. adsorptivu) a povrchem adsorbentu. Tyto molekuly jsou k povrchu vázány silami, které mohou být buď fyzikální povahy, kdy se uplatňují Van der Waalsovy síly (tzv. fyzisorpce), nebo vzniká chemická vazba (tzv. chemisorpce) [2].

Během fyzisorpce nedochází k přenosu ani ke sdílení elektronů, nedochází ke štěpení molekul adsorbované látky a adsorpce probíhá ve více vrstvách. Fyzisorpce je vratný proces, kdy se během regenerace uvolňuje adsorbovaná látka, a to zvýšením teploty či snížením tlaku.

Během procesu chemisorpce naopak dochází ke sdílení elektronů mezi adsorbentem a adsorbovanou látkou, čímž dochází ke vzniku kovalentní vazby. Chemisorpce je nevratný děj, kdy je pro regeneraci nasyceného adsorbentu potřeba vyšší teplota než u fyzisorpce a desorbovaná látka má obvykle jiné chemické složení než látka původně adsorbovaná. Chemisorpce patří ke specifickým procesům, kdy k adsorpci molekul dochází na aktivních centrech adsorbentu a pouze v jedné vrstvě. Používá se zejména ke zjištění počtu povrchově aktivních míst důležitých pro průběh chemických a katalytických reakcí [3, 4, 5, 6].

### 2.1. Adsorpční materiály

K nejčastěji používaným adsorpčním materiálům patří uhlíkaté adsorbenty (aktivní uhlí, aktivní koks, uhlíkatá molekulová síta), silikagely ($SiO_2$), molekulová síta (na bázi $[SiO_4]^-$ a $[AlO_4]^-$) a alumina (na bázi $Al_2O_3$).

Aktivní uhlí tvoří z více jak 90 % uhlík. Aktivní uhlí je hydrofobní materiál a používá se tedy především pro záchyt nepolárních látek (např. čištění plynů). Vnitřní povrch aktivního uhlí dosahuje více než 400 $m^2 \cdot g^{-1}$ [6, 7].

Aktivní koks nemá tak rozvinutý vnitřní povrch jako aktivní uhlí (řádově desítky až stovky $m^2 \cdot g^{-1}$). Aktivní koks se vyrábí z hnědého nebo z černého uhlí. Používá se zejména při čištění odpadních vod a při odstraňování plynných škodlivých látek ze spalin a dalších odpadních plynů [8].

Uhlíkatá molekulová síta nemají pevnou krystalografickou strukturu jako zeolitická molekulová síta (viz dále), ale jejich porézní systém je podobný porézním systému aktivního uhlí. Mají pouze zúžené vstupní otvory do porézního systému na vnějším povrchu částic adsorbentu. Tento adsorpční materiál má vysokou pevnost a jeho další výhodou je, že nesorbuje trvale vodu.

Proto je používán na dělení směsí plynů s vysokým obsahem vody [8].

Silikagel je z více než 95 % tvořen oxidem křemičitým. Má hydrofilní vlastnosti a používá se proto k sušení plynů [8].

Zeolitická molekulová síta jsou krystalické hlinitokřemičitany (zeolity), které kromě iontů $Al^{3+}$ a $Si^{4+}$ obsahují také ionty alkalických kovů. Povrch těchto sorbentů je charakteristický velikostně definovanými otvory. Vnitřní povrch molekulových sít se pohybuje mezi 600 $m^2 \cdot g^{-1}$ a 1200 $m^2 \cdot g^{-1}$. Na molekulových sítech se zachytí molekuly, jejichž průměr je menší než velikost vstupních otvorů a projdou tak do systému pórů adsorbentu. Molekulová síta s většími otvory lze použít pro zachycení více látek najednou (např. $H_2O$ a $CO_2$) [9].

Alumina je tvořena z více než 85 % oxidem hlinitým. Tento adsorbent je hydrofilní a používá se tedy především k sušení plynů a k adsorpci polárních látek z roztoků. Alumina se používá také jako nosič katalyzátorů [8].

Výběr vhodného sorbentu je odvislý od jeho základních vlastností, ke kterým patří např. adsorpční kapacita, selektivita, schopnost regenerace, požadovaná čistota produktu a v neposlední řadě cena adsorbentu.

## 3. Vnitřní povrch adsorbentů

Důležitá veličina, která vypovídá o použitelnosti adsorbentů, je vnitřní, neboli specifický povrch (velikost povrchu pórů obsažených v 1 g adsorbentu). Ke zjištění vnitřního povrchu je třeba proměřit průběh adsorpční izotermy vhodného adsorptivu. Adsorpční izoterma poskytuje informace o rovnovážném stavu příslušného adsorpčního systému a získá se měřením rovnovážného tlaku plynu a adsorbovaného množství při konstantní teplotě [2].

### 3.1. Metoda BET

Jedna z nejpoužívanějších rovnic, která popisuje průběh adsorpčních izoterem a uvažuje adsorpci ve vrstvách, je rovnice BET. Autory BET teorie jsou Brauner, Emmet a Teller. Teorie BET je rozšířením teorie Langmuirovy, která popisuje monomolekulární pokrytí vnitřního povrchu sorbentu, a uvažuje vícevrstvou adsorpci. BET rovnice předpokládá, že první vrstva adsorptu (adsorpt je adsorptiv fixovaný v porézním systému adsorbentu) se sorbuje podle Langmuirovy teorie a další vrstvy adsorptu mají vlastnosti kapaliny [2, 10, 11].

$$\frac{V}{V_m} = \frac{C \cdot x}{(1-x)(1-x+C \cdot x)}$$

x – relativní tlak (rovnovážný tlak vztažený k tlaku nasycené páry adsorptu při dané teplotě)
C – konstanta související s adsorpčním teplem adsorptu v první vrstvě a jeho kondenzačním teplem
V – množství adsorptu [$mmol \cdot g^{-1}$]
$V_m$ – množství adsorptu potřebné pro vytvoření monomolekulární vrstvy [$mmol \cdot g^{-1}$].

### 3.2. Metoda DFT

Metoda DFT (Density Functional Theory) je výpočetní metoda založená na vlastnostech molekuly adsorptivu a určení elektronové hustoty molekuly.

Má své počátky v atomové fyzice třicátých let dvacátého století (Thomas, Fermi, Dirac, Wigner), ale rozvoje dosáhla až v nedávné době. Moderní DFT teorii formuloval Hohenberg a Kohn v roce 1964 a Kohn s Shamem o rok později. Podle Kohn-Shamovy rovnice lze energii vyjádřit jako funkci elektronové hustoty [12]:

$$E = T_e(\rho) + V_{ee}(\rho) + \int V_{en}(\vec{r})\rho(\vec{r})dr + E_{XC}[\rho]$$

$T_e(\rho)$ - kinetická energie elektronů
$V_{ee}(\rho)$ – coulombická repulze nábojových distribucí (elektronová hustota) párů elektronů $\rho(\vec{r_1})$ a $\rho(\vec{r_2})$
$\int V_{en}(\vec{r})\rho(\vec{r})dr$ – coulombické interakce jader elektronové hustoty
$E_{XC}[\rho]$ – výměnný korelační funkcionál

V osmdesátých letech použili Seaton, Walton a Quirke a v devadesátých letech Olivier a Conklin metodu DFT k vytvoření nového způsobu analýzy adsorpčních izoterem. Metodami statistické fyziky vypočítali pro zadaný relativní tlak hustotu adsorptu v póru o definovaném tvaru a velikosti v adsorbentu určitého chemického složení. Výsledky výpočtů vyjádřili ve formě adsorpčních izoterem pro řadu velikostí pórů (cca 100 velikostí). Přičemž nebylo třeba brát v úvahu objemové zaplňování mikropórů, vícevrstvou adsorpci (BET) ani kapilární kondenzaci, jelikož statisticko-fyzikální popis tyto jevy v sobě již obsahuje. Distribuce pórů metodou DFT se získává tak, že se najdou vhodné (statistické) váhy izoterem pro póry různých velikostí, které v součtu odpovídají experimentální izotermě [13, 14, 15].

## 4. Experimentální část

### 4.1. Analyzátor Quantachrome ASiQ

Pro měření vnitřního povrchu adsorbentů byl použit přístroj Quantachrome ASiQ. Jako nosný plyn se v tomto přístroji používá helium a jako adsorptiv může být použit dusík, krypton, argon nebo oxid uhličitý.

Sorpční systém disponuje dvěma odplyňovacími porty, tudíž mohou být odplyňovány dva vzorky zároveň. Porty jsou napojeny na turbomolekulární vývěvu a každý port zvlášť je vybaven pícko u pro ohřev měřicí cely s testovaným adsorpčním materiálem. Během procesu odplynění se z vnitřní struktury adsorbentu uvolní adsorbovaná voda, popřípadě adsorbované plyny a páry: vzorek je tak připraven na měření adsorpční izotermy.

Testované adsorpční materiály byly odplyněny při teplotách 50 °C (30 min), 100 °C (30 min) a 150 °C (4 hod). Po odplynění byla měřicí cela se vzorkem umístěna do měřicího portu a jako měřicí plyn (adsorp-

tiv) byl použit dusík. Měřicí cela byla během měření ponořena do nádoby s kapalným dusíkem, čímž byla zajištěna konstantní teplota měření 77 K. Do komory přístroje bylo nadávkováno přesné množství plynu, přístroj zaznamenal tlak a teplotu plynu a poté ho přepustil do měřicí cely. Po ustálení adsorpční rovnováhy (nastaveno na 10 minut) byl změřen rovnovážný tlak plynu v měřicí cele. V dalším kroku byl uzavřen ventil k měřicí cele a celý postup byl zopakován s další dávkou plynu. Tímto způsobem byly naměřeny všechny body adsorpční izotermy. Desorpční izoterma byla měřena odsáváním plynu z měřicí cely a po ustálení rovnovážného stavu byl opět změřen rovnovážný tlak plynu v měřicí cele [16].

K výpočtu vnitřních povrchů testovaných adsorbentů byla použita jak metoda BET, tak metoda DFT, obě za použití měřicího a vyhodnocovacího programu Quantachrome® AsiQwin™.

### 4.2. Testované adsorbenty a adsorptivy

Na přístroji Quantachrome ASiQ byly měřeny vnitřní povrchy pro následující adsorpční materiály:

- SC40 – aktivní uhlí
- Calsit – syntetický zeolit ($CaO \cdot Na_2O \cdot 2\ SiO_2 \cdot Al_2O_3$)
- Tamis moleculaires – syntetické molekulové síto
- Molekulové síto 13X – syntetický zeolit ($Na_2O \cdot 0{,}1\ MgO \cdot 3\ SiO_2 \cdot 3\ Al_2O_3$)
- C 46 – aktivní uhlí z kokosových skořápek
- K 48 – aktivní uhlí z kokosových skořápek
- Envisorb B+ - kombinovaný adsorbent (85 % hm. $SiO_2$, 10% hm. aktivního uhlí)
- WS - silikagel
- SGR-70R – silikagel

U všech výše zmíněných adsorbentů byl během měření jako adsorptiv použit dusík. Silikagel SGR-70R byl následně ještě podroben dalšímu měření vnitřního povrchu, při kterém byl jako adsorptiv použit argon. U obou použitých adsorptivů byla měřicí cela chlazena kapalným dusíkem.

## 5. Výsledky a diskuse

U všech testovaných adsorbentů byl během měření jako adsorptiv použit dusík. Čtyři vzorky (SC40, Calsit, Tamis Moleculaires a SGR-70R) byly podrobeny měření třemi různými postupy, a to stanovením i) jedenáctibodové adsorpční izotermy (jen pro výpočet vnitřního povrchu metodou BET); ii) izotermy z čtyřiceti adsorpčních a čtyřiceti desorpčních bodů (vnitřní povrch metodou BET i DFT); iii) izotermy ze sedmašedesáti adsorpčních a čtyřiceti desorpčních bodů (vnitřního povrchu metodou BET i DFT).

Stanovení měrného povrchu metodou BET bylo pro všechny tři způsoby měření prováděno pro body adsorpčních izoterem spadající do rozmezí relativních tlaků od 0,1 do 0,3. Hodnoty desorpční izotermy lze dále použít pro vyhodnocení opakovatelnosti sorpce pro jednotlivé sorbenty. Tyto údaje nejsou v tomto článku dále uváděny.

### 5.1. Aktivní uhlí SC40

Tabulka 1 obsahuje výsledky měření vnitřního povrchu aktivního uhlí SC40. Tento vzorek byl měřen jako první, proto byla jedenáctibodová BET izoterma měřena vícekrát než u dalších sorbentů. Pro každou izotermu byl měřen nový vzorek, rozdíly mezi získanými hodnotami tak mohou být zapříčiněny i rozdílnou kvalitou jednotlivých částic vzorku. Hodnota vnitřního povrchu určená metodou BET činila v průměru 971 $m^2 \cdot g^{-1}$. Hodnota vnitřního povrchu určená metodou DFT byla 841 $m^2 \cdot g^{-1}$.

**Tabulka 1** Hodnoty vnitřního povrchu vypočítané metodou BET i DFT pro aktivní uhlí SC40

**Table 1:** Surface area values calculated using BET and DFT methods – activated carbon SC40

| Parametr | metoda BET | metoda DFT |
|---|---|---|
| BET 11 b.[1] | 976 | - |
| BET 11 b. [1] | 922 | - |
| BET 11 b. [1] | 1014 | - |
| BET 11 b. [1] | 1033 | - |
| BET 11 b. [1] | 991 | - |
| a 40 b., d 40 b.[2] | 899 | 756 |
| a 40 b., d 40 b. [2] | 1002 | 817 |
| a 67 b., d 40 b.[3] | 990 | 899 |
| a 67 b., d 40 b. [3] | 914 | 892 |
| aritmetický průměr | 971 | 841 |
| průměrná odchylka | 39,8 | 54,4 |

[1] BET 11 b. – měření izoterem z 11 adsorpčních bodů
[2] a 40 b., 40 b. – měření izoterem ze 40 adsorpčních a 40 desorpčních bodů
[3] a 67 b., 40 b. – měření izoterem z 67 adsorpčních a 40 desorpčních bodů

U aktivního uhlí SC40 lze říct, že hodnoty vnitřního povrchu byly nižší pro metodu DFT.

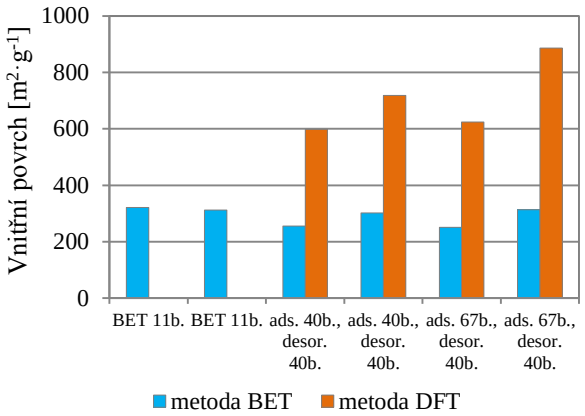
### 5.2. Syntetický zeolit Calsit

Graf na obr. 1 obsahuje výsledky měření vnitřního povrchu pro syntetický zeolit Calsit. Hodnota vnitřního povrchu určená metodou BET činila v průměru 293 $m^2 \cdot g^{-1}$. Hodnota vnitřního povrchu určená metodou DFT byla 707 $m^2 \cdot g^{-1}$.

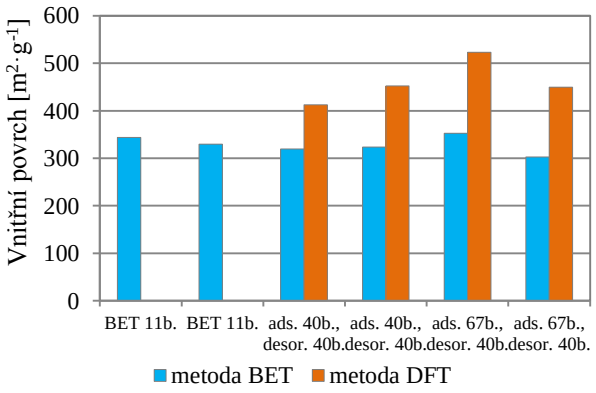
Více než dvojnásobné hodnoty pro metodu DFT jsou pravděpodobně způsobeny nepřesností této metody pro adsorbenty, které mají mikroporézní charakter.

### 5.3. Tamis Moleculaires

Graf na obrázku 2 obsahuje výsledky měření vnitřního povrchu syntetického molekulového síta Tamis Moleculaires. Hodnota vnitřního povrchu určená metodou BET činila v průměru 329 $m^2 \cdot g^{-1}$. Hodnota vnitřního povrchu vypočítaná metodou DFT byla 826 $m^2 \cdot g^{-1}$.




**Obr. 1** Hodnoty vnitřního povrchu vypočítané metodou BET i DFT pro syntetický zeolit Calsit
**Fig. 1** Surface area values calculated using BET and DFT methods – zeolite Calsit



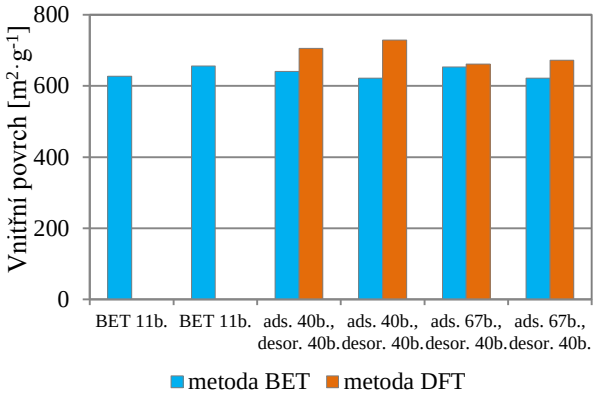

**Obr. 2** Hodnoty vnitřního povrchu vypočítané metodou BET i DFT pro syntetické molekulové síto Tamis Moleculaires
**Fig. 2** Surface area values calculated using BET and DFT methods – molecular sieve Tamis Moleculaires

U syntetického molekulového síta Tamis Moleculaires byly hodnoty vnitřního povrchu pro metodu DFT, stejně jako u syntetického zeolitu, výrazně vyšší oproti hodnotám vnitřního povrchu získaných metodou BET (opět více jak dvojnásobně). I v tomto případě jsou dvojnásobné hodnoty pro metodu DFT pravděpodobně způsobeny nepřesností této metody pro sorpční materiály s mikroporézní strukturou.

### 5.4. Silikagel SGR-70R - dusík

Další graf (obr. 3) obsahuje výsledky měření vnitřního povrchu silikagelu SGR-70R. Hodnota vnitřního povrchu určená metodou BET činila v průměru 634 $m^2 \cdot g^{-1}$. Hodnota vnitřního povrchu vypočítaná metodou DFT byla 692 $m^2 \cdot g^{-1}$.

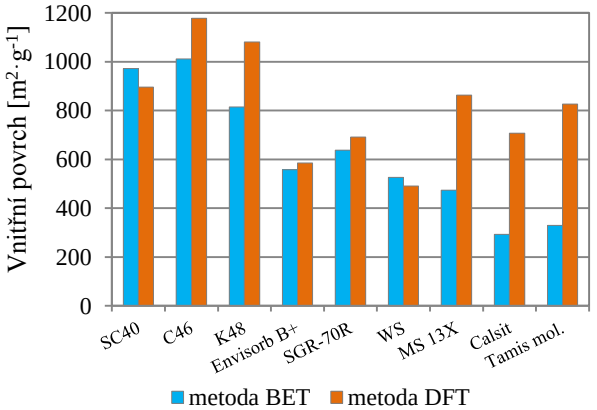
U silikagelu SGR-70R lze říct, že hodnoty vnitřního povrchu byly pro metodu DFT vyšší o cca 50 $m^2 \cdot g^{-1}$ než pro metodu BET.




**Obr. 3** Hodnoty vnitřního povrchu vypočítané metodou BET i DFT pro silikagel SGR-70R
**Fig. 3** Surface area values calculated using BET and DFT methods – silica material SGR-70R

### 5.5. Porovnání adsorbentů

Graf na obrázku 4 porovnává hodnoty vnitřních povrchů získané metodou BET a DFT pro všechny testované adsorbenty. Pro porovnatelnost výsledků byly u podrobněji proměřených (výše uvedených – SC40, Calsit, Tamis moleculaires, SGR-70R) adsorbentů vybrány hodnoty z měření s 67 adsorpčními a 40 desorpčními body, jelikož stejnou metodou byly měřeny vzorky, které prozatím nebyly v této kapitole uvedeny (aktivní uhlí C46, aktivní uhlí K48, kombinovaný adsorbent Envisorb B+, silikagel WS a molekulové síto MS 13X).




**Obr. 4** Porovnání hodnot vnitřních povrchů vybraných adsorbentů
**Fig. 4** Comparison of surface area values of studied adsorbents

Z grafu na obrázku 4 vyplývá, že nejvyšší hodnoty vnitřního povrchu měly adsorbenty na bázi aktivního uhlí (okolo 1000 $m^2 \cdot g^{-1}$).

Aktivní uhlí SC40 mělo nepatrně vyšší hodnotu vnitřního povrchu pro metodu BET, oproti tomu aktivní uhlí vyrobená z kokosových skořápek (C46 a K48) vykazovala vyšší hodnoty vnitřního povrchu určené metodou DFT.

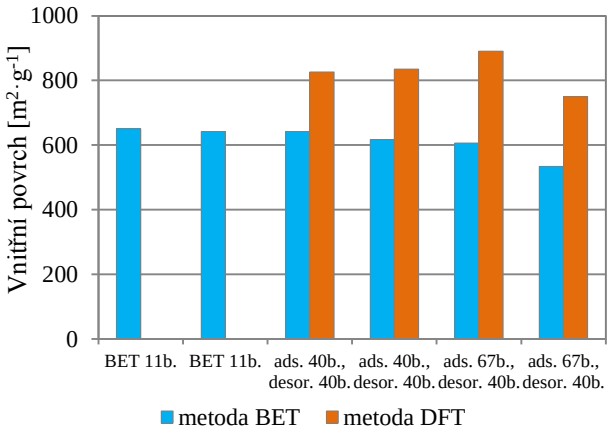
Kombinovaný adsorbent Envisorb B+, který obsahuje z 85 % $SiO_2$, se choval podobně jako silikagel SGR-70R. U obou těchto adsorbentů byly vyšší hodnoty vnitřního povrchu u metody DFT.

Silikagel WS měl vyšší hodnotu vnitřního povrchu pro metodu BET, ale tento rozdíl činil pouze cca 30 $m^2 \cdot g^{-1}$.

Zeolitické materiály však vykazovaly výrazné rozdíly při určování vnitřního povrchu metodou BET a metodou DFT. Metoda DFT udávala u těchto adsorbentů až dvojnásobné hodnoty vnitřního povrchu než metoda BET, což je pravděpodobně způsobeno nepřesností metody DFT pro určení měrného povrchu u sorpčních materiálů s mikroporézní strukturou.

### 5.6. Silikagel SGR-70R - argon

Další graf (obr. 5) obsahuje výsledky měření vnitřního povrchu silikagelu SGR-70R, tentokrát však za použití argonu jako adsorptivu. Hodnota vnitřního povrchu určená metodou BET činila v průměru 631 $m^2 \cdot g^{-1}$. Hodnota vnitřního povrchu vypočítaná metodou DFT byla 825 $m^2 \cdot g^{-1}$.



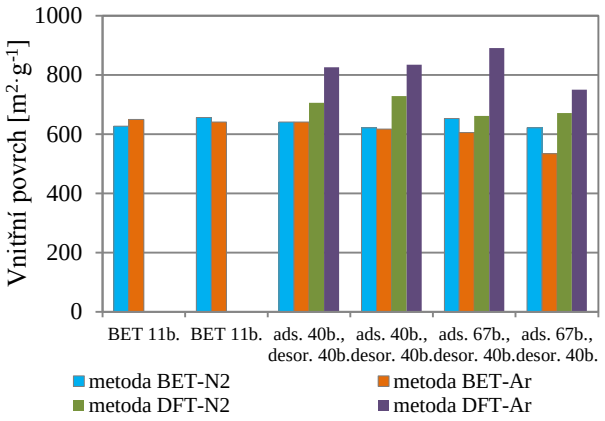

**Obr. 5** Hodnoty vnitřního povrchu vypočítané metodou BET i DFT pro silikagel SGR-70R; použitý adsorptiv – Ar
**Fig. 5** Surface area values calculated using BET and DFT methods – silica material SGR-70R; adsorptiv - Ar

Při použití argonu jako adsorptivu byly hodnoty vnitřního povrchu u silikagelu SGR-70R pro metodu DFT vyšší než pro metodu BET, a to cca o 25%.

### 5.7. Porovnání SGR-70R dusík a argon

Graf na obrázku 6 obsahuje výsledky měření vnitřního povrchu silikagelu SGR-70R. Tento graf porovnává výsledky, kdy byl pro zjištění vnitřního povrchu adsorbentu použit jako adsorptiv dusík a argon.

Z uvedeného grafu vyplývá, že na hodnoty vnitřního povrchu silikagelu SGR-70R vypočítané metodou BET nemá výrazný vliv, zda je jako adsorptiv použit dusík nebo argon. Vliv použitého adsorptivu se projevuje až u hodnot vnitřních povrchů vypočítaných metodou DFT, kdy se tyto hodnoty zvýší o cca 100 $m^2 \cdot g^{-1}$.




**Obr. 6** Hodnoty vnitřního povrchu vypočítané metodou BET a DFT pro silikagel SGR-70R, porovnání použití adsorptivu $N_2$ x Ar
**Fig. 6** Surface area values calculated using BET and DFT methods – silica material SGR-70R; comparison of adsorptive – $N_2$ vs. Ar

## 6. Závěr

Z výsledků naměřených na přístroji Autosorb ASiQ vyplývá, že nejvyšší hodnoty vnitřního povrchu mají adsorbenty na bázi aktivního uhlí (okolo 1000 $m^2 \cdot g^{-1}$).

Při porovnání adsorbentů mezi sebou bylo zjištěno, že aktivní uhlí SC40 mělo nepatrně vyšší hodnotu vnitřního povrchu pro metodu BET než pro metodu DFT. Oproti tomu aktivní uhlí vyrobená z kokosových skořápek (C46 a K48) vykazovala vyšší hodnoty vnitřního povrchu určené metodou DFT.

Kombinovaný adsorbent Envisorb B+, který obsahuje z 85 % $SiO_2$, se choval podobně jako silikagel SGR-70R. U obou těchto adsorbentů byla vyšší hodnota vnitřního povrchu u metody DFT.

Silikagel WS měl vyšší hodnotu vnitřního povrchu pro metodu BET. U silikagelu SGR-70R byly hodnoty vnitřního povrchu, při použití dusíku jako adsorptivu, nepatrně vyšší pro metodu DFT. U obou silikagelů se jednalo pouze o nepatrné rozdíly mezi jednotlivými metodami.

Zeolitické materiály však vykazují výrazné rozdíly při určování vnitřního povrchu metodou BET a metodou DFT. Metoda DFT udává u těchto adsorbentů až dvojnásobné hodnoty vnitřního povrchu než metoda BET, což je pravděpodobně způsobeno chybějícím přesným výpočetním modelem metody DFT pro zeolitické materiály.

Z výsledků dále vyplývá, že u silikagelu SGR-70R nemá na hodnoty vnitřního povrchu určené metodou BET výrazný vliv, zda je jako adsorptiv použit dusík nebo argon.

Vliv použitého adsorptivu se projevuje až u hodnot vnitřních povrchů určených metodou DFT, kdy se tyto hodnoty zvýší o cca 100 $m^2 \cdot g^{-1}$.

Závěrem lze říci, že zkoumaná metoda DFT nekoreluje se standardně používanou metodou BET. Nelze ji

doporučit k používání při stanovení měrného povrchu adsorbentů na bázi aktivního uhlí a molekulových sít, lze ji naopak využít ke stanovení vnitřního povrchu silikagelů (při použití dusíku jako adsorptivu).

**Poděkování**

Financováno z účelové podpory na specifický vysokoškolský výzkum (MŠMT č.20/2014).

## 7. Literatura

1. Ponec, V., Knor, Z., Černý, S. Adsorpce na tuhých látkách. SNTL, 1968.
2. Moore, W. Fyzikální chemie. SNTL, 1979.
3. Barthen, D., Breitbach, M. Adsorptionstechnik. Springer, 2001.
4. Novák, J., et al. Fyzikální chemie pro bakalářský a magisterský kurz. VŠCHT Praha, 2011.
5. Vrbová V., Ciahotný K. Testování adsorpčních materiálů pro odstranění $CO_2$ z bioplynu, Výstavba a provoz bioplynových stanic 2013; Ed.; 2013.
6. Smíšek M., Aktivní uhlí, SNTL, 1964.
7. Ciahotný K., Vlastnosti, výroba a použití uhlíkatých adsorbentů. VŠCHT Praha, 2005.
8. Kirk, R. E., Othmer, D. F., et al. Encyklopedia of chemical technology. 3rd ed. John Wiley & Sons: USA, 1979.
9. Jurová, E. Odstraňování $CO_2$ sorpčními postupy: disertační práce. VŠCHT Praha, 2007.
10. Pechoušek, J.: Měření plochy povrchu pevných látek a určování jejich porozity metodou sorpce plynu. http://fyzika.upol.cz/cs/system/files/download/vujtek/ostatni/BET.pdf, staženo 20. září 2014.
11. Anonym Měření plochy povrchu pevných látek a určování jejich porozity metodou sorpce plynu http://fch.upol.cz/skripta/chs/dft_havlas.pdf, staženo 18. září 2014.
12. Seaton, N. A., Walton, J. P. R. B., Quirke N.: A New Analysis Method for the Determination of the Pore Size Distribution of Porous Carbons from Nitrogen Adsorption Measurements; Carbon, 27, 1989, 853.
13. Lastoskie, C., Gubbins, K. E., Quirke, N.: Pore Size Distribution Analysis of Microporous Carbons: A Density Functional Theory Approach; The Journal of Physical Chemistry, 97, 1993, 4786.
14. Olivier, J. P.: Modeling Physical Adsorption on porous and Nanoporous Solids Using Density Functional Theory; Journal of Porous Materials, 2, 1995, 9.
15. www.quantachrome.com, staženo 20. srpna 2014.

**Summary**

*Lenka Jílková, Veronika Vrbová, Karel Ciahotný*

*University of Chemistry and Technology Prague, Department of Gas, Coke and Air Protection, Technická 5, 166 28 Prague, Czech Republic*

***Determination of Adsorbents Surface Area Using BET and DFT Methods***

This paper is focused on the determination of surface area and pore size distribution for selected sorbents using BET and DFT methods. Adsorption processes are used in various fields, e. g. medicine, environmental protection, pharmaceutical industry. The carbonaceous materials and zeolites belong to most important adsorbents. These sorbents are used to the waste water and waste gas treatment, air drying, e.g. Adsorption process is also used to the biogas treatment very often (removal of sulphur compounds, siloxanes, water or carbon dioxide). Suitable adsorbent is chosen according to the adsorption capacity, selectivity, surface area, pore distribution, regeneration ability and cost. The obtained results showed that adsorbents based on activated carbon had highest surface area for both methods. Sorbents based on activated carbon and the combined adsorbent Envisorb B+ reached higher surface area for DFT method, there was a small difference between methods for silica materials, the activated carbon SC40 reached higher surface area for BET method and zeolites reached double surface area for DFT method. Using argon like adsorptive instead of nitrogen changed surface area for DFT method.