

Толмачев Алексей Михайлович.  
Доктор химических наук. Заслуженный профессор химического факультета московского государственного университета им. М. В. Ломоносова.

Председатель секции теоретических и общих вопросов адсорбции Научного Совета Российской Академии Наук по физической химии.

**А.М. Толмачев**

# **Адсорбция газов, паров и растворов**

ISBN 978-5-94691-503-8



9 785946 915038

**А.М. Толмачев**

**Адсорбция газов, паров и растворов**

**А. М. Толмачев**

**АДСОРБЦИЯ ГАЗОВ, ПАРОВ И РАСТВОРОВ**

Москва. 2012.

## Аннотация

В монографии подробно проанализировано описание адсорбционных равновесий на макро- и микропористых адсорбентах как в рамках «метода избытков Гиббса», так и в рамках «метода полного содержания». В последнем случае рассмотрение проведено на основании разработанной автором термодинамической теории стехиомерической адсорбции индивидуальных веществ и бинарных и многокомпонентных растворов.

Подробно рассмотрены методы теоретического (априорного) расчета адсорбционных равновесий и описание изотерм «абсолютной» и «избыточной» адсорбции газов, паров и компонентов бинарных растворов неэлектролитов различными уравнениями, полученными в рамках феноменологических, решеточных и эмпирических моделей.

Рассмотрены методы количественного описания изотерм адсорбции и топологического анализа супрамолекулярных структур адсорбатов на микропористых активных углях методом молекулярной динамики.

На основании сопоставления численного и физического эксперимента доказана возможность использования уравнений теории объемного заполнения микропор (Дубинина-Радушкевича, Дубинина-Астахова), уравнений решеточных моделей и др. при сверхкритических температурах.

Представлен разработанный под руководством автора компьютерный банк данных по адсорбции.

## Оглавление.

	Стр.
Глава 1. Метод избытков Гиббса.....	4
Глава 2. Метод полного содержания.....	22
Глава 3. Термодинамика адсорбции. Стехиометрическая теория адсорбции.....	52
Глава 4. Термодинамика адсорбированных растворов.....	76
Глава 5. Описание адсорбционных равновесий растворов, газов и паров на макро и микропористых адсорбентах.....	98
Глава 6. Априорные расчеты адсорбционных равновесий смесей веществ.....	153
Глава 7. Исследование адсорбции на микропористых углеродных адсорбентах численными методами. Изотермы адсорбции и молекулярные наноструктуры сорбатов.....	178
Глава 8. Компьютерный банк данных по адсорбции.....	226

# Глава 1. Метод избытков Гиббса. Введение.

Количественное описание изотерм адсорбции индивидуальных веществ и компонентов смесей флюидов на адсорбентах различных типов и априорный расчет адсорбционных равновесий в таких системах, широко применяемых в разнообразных процессах разделения и глубокой очистки веществ в химической технологии, медицине, при решении экологических проблем, является одной из сложных и, одновременно, важных задач теории адсорбции, поскольку экспериментальный поиск соответствующих высокоселективных систем достаточно трудоемок.

Основной трудностью построения строгой термодинамической модели адсорбционных систем является проблема разделения системы на две фазы, точнее определение координат поверхности, разделяющей объемную и адсорбционную фазы. Точное проведение разделяющей поверхности невозможно [1], поэтому в теоретических работах рассматриваются два подхода: термодинамически строгий, но мало информативный метод избытков Гиббса, не разделяющий систему на объемную и адсорбционную фазы и позволяющий анализировать лишь свойства системы в целом, и метод полного содержания Ленгмюра, основанный на выбираемой тем или иным способом модели (размеров, емкости) адсорбционной фазы и использовании реальных (абсолютных) концентраций компонентов в этой фазе. Хотя последний метод менее строг, он существенно более информативен, т. к. рассматривает адсорбционную систему, как двухфазную и позволяет анализировать свойства каждой из фаз в отдельности и, в частности, сопоставлять результаты, полученные термодинамическими и молекулярно-статистическими (или основанными на молекулярных моделях) методами, поскольку последние всегда требуют задания “структуры” адсорбционной фазы. Термин «полное содержание» появился в литературе в

последней четверти прошлого века, однако, по мнению автора его основы были впервые сформулированы именно Ленгмюром, хотя он эту терминологию и не использовал. Действительно, широко известная классическая модель идеальной адсорбции Ленгмюра основывалась на двух определяющих положениях: задании ограниченной монослоем емкости адсорбционной фазы, рассматриваемой именно в качестве отдельной фазы адсорбционной системы, и рассмотрении адсорбента, как компонента этой фазы, концентрация которого изменялась при адсорбции за счет перехода свободных адсорбционных центров поверхности в адсорбционные комплексы адсорбат – адсорбент.

Адсорбция – это сгущение вещества у границы раздела фаз, обусловленное ненасыщенностью связей поверхностных атомов или молекул и, как следствие этого, существованием адсорбционного поля, распространяющегося, строго говоря, до бесконечно удаленных от поверхности адсорбента точек в объемной фазе. Это обстоятельство приводит к необходимости учитывать следующие особенности таких систем:

1. Разделение системы на адсорбционную и объемную фазы не может быть проведено строго [1,2].

2. Адсорбционная фаза, выделенная на основании каких-либо дополнительных (всегда приближенных) соображений, будет энергетически неоднородна (она будет находиться в неоднородном адсорбционном поле) и, поскольку эта неоднородность не может быть учтена в рамках феноменологической термодинамики, описание свойств адсорбционной фазы придется проводить с использованием средних по фазе значений параметров (концентраций, химических потенциалов и т. д.) [3].

Параметры адсорбционной фазы: концентрации –  $c$ ,  $x$ , коэффициенты активности –  $\gamma$ , химические потенциалы –  $\mu$  отмечаются либо чертой над соответствующим символом, либо подстрочным индексом R.

3. Наличие адсорбционного поля необходимо учитывать в выражении для химического потенциала, т. е. использовать **полные химические потенциалы для компонентов адсорбционной фазы** [1,3]:

Для объемной газовой или паровой фазы:

$$\begin{aligned} \mu_i(P_i, T) &= \mu_{i,ид.}^0(T, P_{i,ст.} = 1) + RT \ln \frac{P_i \gamma_i}{P_{i,ст.}} \\ \mu_i(C_i, T) &= \mu_{i,ид.}^0(T, C_{i,ст.} = 1) + RT \ln \frac{C_i \gamma_i}{C_{i,ст.}} \end{aligned} \quad (1.1)$$

$$\mu_{i,ид.}^0(T, P_{i,ст.} = 1) = \mu_{i,ид.}^0(T, C_{i,ст.} = 1) - RT \ln RT$$

Для объемной жидкой фазы:

$$\mu_i(X_i, T, P) = \mu_{i,ид.}^0(T, P, X_{ст.} = 1) + RT \ln X_i \gamma_{i,x} \quad (1.2)$$

$$\mu_i(C_i, T, P) = \mu_{i,ид.}^0(T, P, C_{ст.}) + RT \ln \frac{C_i \gamma_i}{C_{i,ст.}}$$

$$C_{i,ст.} = 1 \text{ или } C_{i,ст.} = C_i^0 \quad (1.2a)$$

Для адсорбционной фазы:

введем новую функцию состояния:

$$\begin{aligned} G^* &= G - \sigma W, \quad dG^* = dG - Wd\sigma - \sigma dW = \\ &- SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i - Wd\sigma \end{aligned}$$

где:  $W$  - поверхность (объем пор) адсорбента,  
 $\sigma$  - поверхностное натяжение (внутреннее давление).

Используя уравнения Максвелла, получим:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial \sigma}\right)_{P,T,n} = -\left(\frac{\partial W}{\partial n_i}\right)_{P,T,\sigma,n_j} = -s_i, \quad \bar{\mu}_i(\sigma) = \mu_i(\sigma = \sigma_0) - s_i(\sigma - \sigma_0)$$

И, соответственно ( $s_i$  - парциальная мольная площадка (объем) адсорбата):

$$\bar{\mu}_i = \mu_{i,\text{ид.}}^0(T, P, \bar{C}_{i,\text{ст.}}) + RT \ln \frac{c_i \bar{\gamma}_i}{c_{i,\text{ст.}}} - s_i(\sigma - \sigma_0) \quad (1.3)$$

$$\bar{\mu}_i = \mu_{i,x,\text{ид.}}^0(T, P, \bar{X}_{i,\text{ст.}} = 1) + RT \ln \bar{X}_i \bar{\gamma}_{i,x} - s_i(\sigma - \sigma_0) \quad (1.4)$$

Стандартные состояния для адсорбатов и отсчетные состояния для  $\gamma_i$ :

$$\bar{C}_{i,\text{ст.}} = \bar{C}_i^0 \quad \bar{\gamma}_{i,c,\text{отсч.}} = 1 \quad \text{при} \quad \bar{C}_i = \bar{C}_i^0 \quad (1.5)$$

$$\bar{X}_{i,\text{ст.}} = 1 \quad \bar{\gamma}_{i,x,\text{отсч.}} = 1 \quad \text{при} \quad \bar{X}_{i,\text{ст.}} = 1$$

Помимо указанных выше вариантов выбора стандартных состояний в качестве альтернативы иногда рассматриваются: давление насыщенного пара и насыщенные растворы. При анализе межфазовых равновесий удобно использовать стандартные состояния компонента в двух фазах равновесные друг другу, например давление насыщенного пара и концентрацию чистой жидкости или адсорбата при полном насыщении адсорбента ( $\bar{C}_{i,\text{ст.}} = \bar{C}_i^0$ ).

При этом:

$$\mu_i = RT \ln \frac{P_i \gamma_i}{P_{i,s}} = \bar{\mu}_i = RT \ln \frac{\bar{C}_i \bar{\gamma}_i}{C_{i,s}} - s_i(\sigma - \sigma_0) \quad (1.6)$$



**Полезно обратить внимание на две формы уравнения Гиббса- Дюгема, широко используемых для адсорбционных растворов в рамках метода полного содержания.** В более старых моделях адсорбент часто не рассматривался в качестве компонента адсорбционного раствора, а только как источник адсорбционного поля (поверхностной энергии). В этом случае, например, при адсорбции однокомпонентного пара уравнение Гиббса-Дюгема имеет вид ( $P, T = \text{const.}$ ):

$$\bar{c}_i d\bar{\mu}_i + Wd\sigma = 0 \quad (1.7)$$

( $W$ - площадь поверхности адсорбента,  $\bar{\mu}_i$  - полный химический потенциал адсорбата).

В современных моделях адсорбент ( $R$ ) является компонентом адсорбционного раствора. Он вводится либо в виде адсорбционных центров (как в моделях Ленгмюра и Толмачева), либо в виде вакансий (свободных пустот определенных размеров в адсорбционном растворе).

В этом случае уравнение Гиббса-Дюгема может быть представлено в двух эквивалентных формах (однокомпонентный пар,  $P, T = \text{const.}$ ):

$$\bar{c}_i d\bar{\mu}_i + c_R d\bar{\mu}_R + Wd\sigma = 0 \quad (1.8)$$

и поскольку  $\bar{\mu} = \mu - s(\sigma - \sigma_{\text{ст.}})$ , то в рамках модели “жесткого” раствора (мольные площадки компонентов -  $s = \text{const.}$ ,  $s_i + s_R = W$ ) (1.8) сводится к виду:

$$\bar{c}_i d\bar{\mu}_i + c_R d\bar{\mu}_R - (s_i + s_R) d\sigma + Wd\sigma = \bar{c}_i d\mu_{iR} + c_R d\mu_R = 0 \quad (1.9)$$

Уравнения (1.7), (1.8) позволяют использовать равенство полных потенциалов в равновесных фазах, а (1.9) более удобно для анализа свойств адсорбционного раствора.

**Указанные выше особенности адсорбционных систем привели к разработке двух вариантов их термодинамического описания:**

1. **Метода избытков Гиббса [1,2]**- термодинамически строгого описания изменения при адсорбции свойств **всей системы в целом** на основе экспериментально определяемых **избыточных величин адсорбции** (см. ниже) без ее разделения на две фазы. Этот метод, очевидно, не позволяет получать какую-либо информацию о свойствах адсорбционной фазы и, поэтому, недостаточно информативен, особенно, при решении практических задач, поскольку не дает информации о емкости адсорбента по отношению к компонентам объемной фазы, о ее структуре, свойствах и т. п..

2. **Метода полного содержания [3-6]**, основанного на разделении системы на две фазы (см. ниже) и описании ее свойств, как гетерогенной системы с использованием абсолютных концентраций компонентов в каждой из равновесных фаз. Термодинамически этот метод менее строг, т.к. он основан на **модельном приближении**, определяющем проведение границы раздела между объемной и адсорбционной фазами, но он, очевидно, значительно более информативен, т.к. позволяет получать характеристики адсорбционной фазы, что исключительно важно с практической точки зрения, и, кроме того, позволяет сопоставлять их с рассчитываемыми на основе различных молекулярных моделей, обязательно связанных с заданием конкретного расположения молекул у поверхности адсорбента.

**В этой связи значительная часть современной информации об адсорбции представляется в рамках метода полного содержания, а метод избытков используется для получения первичной информации и как критериальный (см. ниже) при выборе модели для перехода к методу полного содержания.** Длительное время внимание исследователей было привлечено к изучению адсорбции газов и паров при относительно низких давлениях, при которых

значения избыточной и абсолютной адсорбции практически совпадали, и проблема выбора метода термодинамического анализа адсорбционных явлений активно не обсуждалась. Интерес к этой проблеме вновь проявился в последней четверти прошлого века в связи с активным использованием в промышленности адсорбционных процессов при высоких давлениях. В этот период появилось значительное число работ, посвященных экспериментальному и теоретическому исследованию адсорбционных равновесий в широких интервалах изменения температур и давлений и детальному анализу путей пересчета экспериментально определяемых величин избыточной адсорбции в абсолютные.

Поскольку в нашу задачу не входит подробный анализ различных вариантов термодинамического рассмотрения адсорбционных явлений, мы ограничимся лишь кратким сопоставлением двух отмеченных выше подходов, обратив основное внимание на проблемы метода полного содержания, в рамках которого разработаны практически все методы описания и априорного расчета адсорбционных равновесий.

### Метод избытков Гиббса.

Краткое изложение основ «Метода избытков Гиббса» [1] начнем с двух цитат, достаточно полно излагающих основную идею метода и отражающих два подхода к оценке значения этого метода в современной теории адсорбционных явлений:

«Особенность подхода Гиббса заключается в том, что он сразу отказался от попытки характеризовать адсорбцию какими-либо **абсолютными** величинами, т. е. рассматривать межфазный слой как некоторый физический объект, имеющий естественные границы и, следовательно, содержащий определенное количество вещества в определенном объеме, которое можно было бы приравнять измеряемой величине адсорбции. **Такое рассмотрение противоречило бы принципам измерения адсорбции.** Преимуществом избыточных величин является то, что они непосредственно

измеряются в эксперименте и поэтому не связаны ни с какими моделями. С их помощью можно построить термодинамическую теорию, которая будет включать только экспериментальные величины» [2];

**«Некоторые особенности предложенного в [1,2] термодинамического формализма для описания адсорбционных явлений находятся, как нам кажется, в резком несоответствии с современным состоянием учения об адсорбции. Избыточная величина адсорбции определяется непосредственно из адсорбционного опыта, и в любом уравнении адсорбционной теории Гиббса разрешается пользоваться только этой величиной.**

С нашей точки зрения, использование во всех случаях только избыточной адсорбции поставило метод Гиббса в непримиримое противоречие с адсорбционной наукой конца XX века. В самом деле, в любом уравнении изотермы адсорбции (например, уравнении Ленгмюра) или уравнении состояния адсорбционной фазы, опирающихся на молекулярно-кинетические представления, входит не число избыточных молекул, а полное число реальных молекул в области неоднородности. Определяемые на опыте теплоты адсорбции связаны с изменением энтальпии при попадании всех, а не только избыточных молекул в поле адсорбента. В двумерных фазовых переходах участвуют не только избыточные, а все адсорбированные молекулы. Наконец, применяя для описания адсорбционных явлений метод статистической термодинамики, следует помнить, что в статистической физике вообще нет «избыточных» молекул. Таким образом, практически при любом современном исследовании адсорбции необходимо вводить в рассмотрение все молекулы адсорбата, в то время как в термодинамических уравнениях по Гиббсу во имя эфемерной «строгости» надо учитывать только избыточную адсорбцию» [5].

Разделяя, в основном, точку зрения, изложенную во второй цитате, отметим, что метод Гиббса сохранил свое значение для анализа поверхностных явлений на границах раздела газ-

жидкость и жидкость-жидкость, для которых он и был изначально разработан, поскольку в этих случаях поверхностное натяжение ( $\sigma$ ), входящее в знаменитое адсорбционное уравнение Гиббса, – экспериментально измеряемая величина.

Суть этого метода рассмотрим сначала на примере адсорбции однокомпонентного газа.

Введем в три (I, II, III) одинаковых сосуда (рис. 1.1) с объемами  $V_0$  одинаковые количества молей газа  $n_0$ . Пусть стенки сосуда I абсолютно не адсорбируют данный газ – тогда его давление в сосуде I будет  $P_0$ , молярная плотность  $\rho_0$ , а количество молей  $n_0 = \rho_0 V_0$ . Пусть в сосуде II нижняя стенка будет адсорбирующей поверхностью. Тогда у поверхности плотность газа увеличится, а вдали от поверхности в объеме сосуда уменьшится до  $\rho$ .

I $V_0$ $\rho_0 V_0$	II $V_0$ $\rho V_0$	III $V_0 - \bar{V}$ $(V_0 - \bar{V})\rho$
		$\bar{V}$

Рис. 1.1. Пояснения в тексте.

Поскольку адсорбционная фаза не выделяется, объем сосуда не изменяется, а количество газа в этом объеме уменьшается до  $\rho V_0$ , если считать, что плотность  $\rho$  распространяется вплоть до нижней адсорбирующей поверхности (адсорбционная фаза отождествляется с геометрической поверхностью, расположенной на нижней стенке сосуда II).

Изменение количества газа в объеме сосуда II по сравнению с сосудом I:

$$n^e = V_0 \rho_0 - V_0 \rho \quad (1.10),$$

представляющее избыток газа у поверхности по сравнению с его количеством в одинаковом объеме вдали от поверхности, называется избыточной величиной адсорбции или кратко избыточной адсорбцией данного газа. Очевидно, что только эта величина и может быть измерена в реальном адсорбционном эксперименте. Обычно ее относят к единице веса (или поверхности) адсорбента. Например:

$$\Gamma = \frac{n^e}{g} = \frac{V_0 \rho_0 - V_0 \rho}{g} \quad (1.11)$$

Проведем теперь в сосуде III разделение системы на объемную и адсорбционную фазы, проведя (способ проведения будет рассмотрен ниже) границу раздела фаз на некотором расстоянии от адсорбирующей поверхности. В этом случае мы сможем рассчитать абсолютную величину адсорбции газа в объеме адсорбционной фазы (среднюю по всему объему адсорбционной фазы)  $\bar{V}$ , а объем газовой фазы будет равен:

$$V = V_0 - \bar{V} \quad (1.12)$$

Действительно, абсолютная адсорбция  $\bar{n}$  будет равна:

$$\bar{n} = V_0 \rho_0 - (V_0 - \bar{V}) \rho = n^e + \bar{V} \rho \quad (1.13)$$

Или:

$$\bar{c} = \frac{\bar{n}}{g} = \frac{V_0 \rho_0 - (V_0 - \bar{V}) \rho}{g} = \Gamma + \frac{\bar{V} \rho}{g} \quad (1.14)$$

Поскольку при небольших (до нескольких атмосфер) давлениях последние термы в правых частях уравнений (1.13) и (1.14) исчезающе малы по сравнению с избыточной адсорбцией, при описании адсорбции газов и паров часто не делают различия между абсолютными и избыточными величинами. Только в экспериментах с высокими давлениями адсорбтивов эти различия становятся заметными. Действительно, абсолютные величины адсорбции растут с увеличением давления, стремясь к некоторому пределу:

$$\bar{n} = \frac{\bar{V}}{v} \quad (1.15)$$

где  $\bar{V}$  - мольный объем адсорбата в адсорбционной фазе (обычно его принимают равным мольному объему чистого жидкого адсорбтива). В то же время избыточная адсорбция с ростом давления проходит через максимум, а затем уменьшается до нуля, т. к. плотность объемной фазы становится такой же, как и вблизи поверхности.

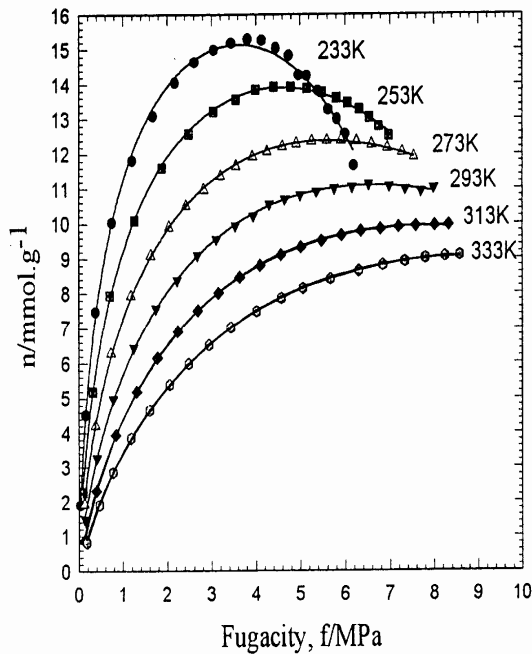


Рис. 1.2. Изотермы избыточной адсорбции метана на активном угле при различных температурах.

В некоторых случаях плотность в объемной фазе может даже превысить плотность у поверхности из-за ограничения подвижности молекул у поверхности и, как следствие этого, меньшую компактность их упаковки (избыточная адсорбция будет при этом отрицательной). Примеры изотерм избыточной

адсорбции приведены на рис. 1.2 [7], а изотерм полного содержания на рис. 1.3 [8]:

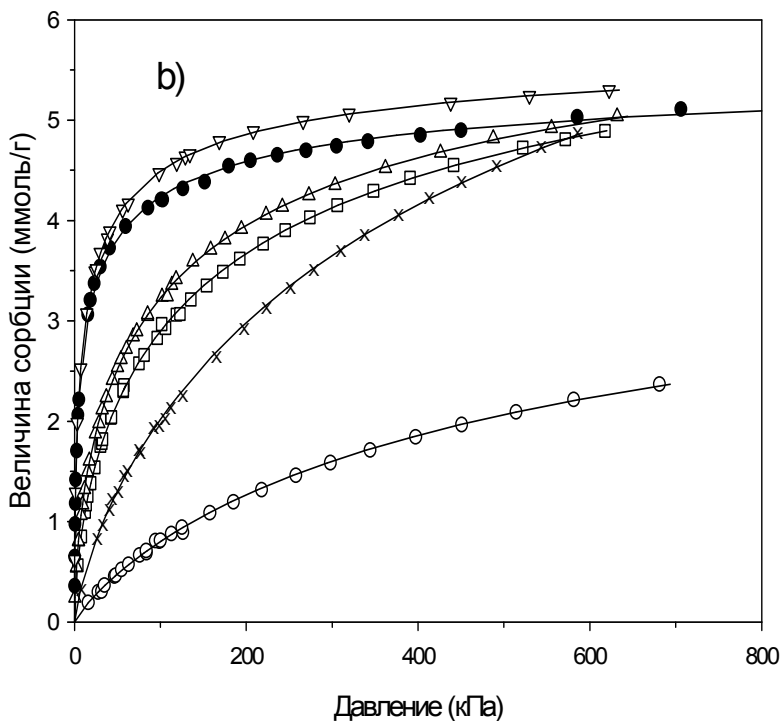


Рис. 1.3. Изотермы адсорбции углеводородов и CO<sub>2</sub> на активном угле Nuxit при 293К. Обозначения: ○ – метан, □ – этилен, Δ - этан, ▽ – пропилен, ● – пропан, × - CO<sub>2</sub>.

**Рассмотрим теперь адсорбцию одного из компонентов бинарного жидкого раствора:**

Если избыточную адсорбцию компонента раствора определять аналогично избыточной адсорбции газа, то необходимо учитывать изменение объема раствора за счет его сжатия в адсорбционном поле (не разделяя при этом объем системы на



две фазы!), поскольку объем системы определяется в этом случае не стенками сосудов I и II, а **собственным объемом жидкой фазы** [2]. Тогда:

$$\Gamma_i^t = \frac{V_0 c_{i0} - V_0^* c_i}{g} \quad (1.16)$$

где:  $V_0^*$  - объем раствора в поле адсорбционных сил,  $c_{i0}$ ,  $c_i$  – исходные и равновесные молярные концентрации.

При таком определении адсорбция однокомпонентной жидкости не равна нулю так же, как и адсорбция однокомпонентного газа или пара. Однако, для расчетов по (1.16) необходимы специальные измерения, которые обычно не проводятся, а избыточную адсорбцию определяют без учета эффекта сжатия по соотношениям:

$$\Gamma_i^x = \frac{n_0 x_{i0} - n_0 x_i}{g} \quad (1.17) \quad \Gamma_i^y = \frac{V_0 c_{i0} - V_0 c_i}{g} \quad (1.18)$$

Где:  $n_0$ ,  $V_0$ ,  $x_{i0}$ ,  $c_{i0}$  – исходные общее число молей, объем раствора и мольная доля или молярная концентрация  $i$ -того компонента раствора,  $x_i$ ,  $c_i$  – соответствующие равновесные величины.

При этом избыточная адсорбция однокомпонентных жидкостей равна нулю, а, кроме того, выполняются очевидные соотношения:

$$\sum_i \Gamma_i^x = 0; \quad (1.19)$$

$$\Gamma_i^t = \Gamma_i^x + \frac{n_0 x_i}{g} - \frac{c_i V_0^*}{g} = \Gamma_i^y + \frac{c_i V_0}{g} - \frac{c_i V_0^*}{g} \quad (1.20)$$

Покажем, что использование (1.17) или (1.18) вместо (1.16) не приводит к ошибкам при термодинамических расчетах. Гиббс показал, что в рамках развитого им метода уравнение Гиббса-Дюгема для границы раздела фаз может быть записано в виде ( $P, T = \text{const.}$ ):

$$\Gamma_1 \bar{d}\mu_1 + \Gamma_2 \bar{d}\mu_2 + Wd\sigma = 0 \quad (1.21)$$

( $W, \sigma$  - площадь поверхности и поверхностное натяжение, соответственно), т.е. с использованием избыточных величин адсорбции и **полных химических потенциалов**.

Действительно, записав уравнение Гиббса-Дюгема сначала для объемной фазы:

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0 \quad (1.22),$$

а затем для границы раздела фаз:

$$\bar{n}_1 \bar{d}\mu_1 + \bar{n}_2 \bar{d}\mu_2 + Wd\sigma = 0 \quad (1.23)$$

и вычитая (1.22) из (1.23), и учитывая, что при равновесии:

$$\mu_i = \bar{\mu}_i$$

получим уравнение (1.21), которое может быть представлено и в виде:

$$\Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2 + Wd\sigma = 0 \quad (1.24)$$

Исходя из (1.24), **адсорбционное уравнение Гиббса**, являющееся основой термодинамического описания адсорбционных систем в рамках **метода избытков**, может быть с учетом (1.17) и (1.18), а также соотношений, очевидно следующих из уравнения Гиббса-Дюгема, записанного для объемного раствора с использованием молярных концентраций или мольных долей:

$$d\ln c_2 \gamma_2 = -\frac{c_1}{c_2} d\ln c_1 \gamma_1 = -\frac{x_1}{x_2} d\ln c_1 \gamma_1$$

представлено для адсорбции из бинарных растворов в следующих эквивалентных формах:

$$\begin{aligned} -(\sigma - \sigma_0)W &= \int_{\alpha_1}^{\ln c_1 \gamma_1} \Gamma_1^t d\ln c_1 \gamma_1 + \int_{\alpha_2}^{\ln c_2 \gamma_2} \Gamma_2^t d\ln c_2 \gamma_2 = \\ &= \int_{\alpha_1}^{\ln c_1 \gamma_1} \left( \Gamma_1^t - \frac{x_1}{x_2} \Gamma_2^t \right) d\ln c_1 \gamma_1 = \\ &= \int_{\alpha_1}^{\ln c_1 \gamma_1} \left( \Gamma_1^y - \frac{x_1}{x_2} \Gamma_2^y \right) d\ln c_1 \gamma_1 = \int_{\alpha_1}^{\ln c_1 \gamma_1} \frac{\Gamma_1^x}{x_2} d\ln c_1 \gamma_1 \end{aligned} \quad (1.25)$$

Очевидно, что при адсорбции однокомпонентного пара адсорбционное уравнение Гиббса будет иметь вид:

$$-(\sigma - \sigma_0)W = \int_{\alpha_1}^{\ln p_1 \gamma_1} \Gamma_1 d\ln p_1 \gamma_1 \quad (1.26)$$

Нижние пределы интегрирования в (1.25) и (1.26) определяются выбором значений адсорбции, при которых поверхностное натяжение принимается равным  $\sigma_0$ . Например, если  $\sigma_0$  относится к чистой поверхности, то  $\alpha_1$  в (1.25) равно  $-\infty$ ; если  $\sigma_0$  относится к поверхности, заполненной чистым компонентом 2, то  $\alpha_1$  в (1.26) равно  $-\infty$  и т. п.

Адсорбционные уравнения Гиббса весьма полезны и широко используются при изучении процессов адсорбции на жидких поверхностях, т.к. в этом случае **поверхностное натяжение - экспериментально измеряемая величина и ее зависимость от адсорбции различных веществ (в том числе**

**поверхностно - активных) является важной характеристикой таких систем.**

Поскольку изменение поверхностного натяжения при адсорбции приводит к изменению полных химических потенциалов адсорбатов и, следовательно, термодинамических функций, из (1.25) и (1.26) можно получить (мы не будем рассматривать соответствующие выводы) соотношения для расчета избыточных термодинамических функций адсорбции ( $\Delta G^e$ ,  $\Delta H^e$ ,  $\Delta S^e$ ), характеризующих изменение соответствующих свойств всей системы в целом в результате процесса адсорбции по сравнению с соответствующей системой сравнения. Важно подчеркнуть, что эти расчеты проводятся с использованием экспериментально определяемых избыточных величин адсорбции и не связаны с выбором какой-либо модели адсорбционной фазы.

Применительно к адсорбции на твердых адсорбентах уравнения (1.25) и (1.26) не находят широкого применения, а метод избытков Гиббса используется, в основном, как критериальный при выборе термодинамически допустимого объема адсорбционной фазы в методе полного содержания. Наиболее полезными в этом смысле оказались уравнения, описывающие зависимости избыточных термодинамических функций для адсорбционной системы в целом от состава двухкомпонентных объемных (в основном жидких) фаз. Если в качестве отчетного состояния выбрать адсорбент, смоченный чистым вторым компонентом, то соответствующее уравнение для изменения избыточного изобарного потенциала Гиббса ( $\Delta G^e$ ) имеет вид [4]:

$$\Delta G^e(x_1) = - \int_0^{\ln x_1 \gamma_1} \frac{\Gamma_1^x}{x_2} d \ln x_1 \gamma_1 + n_0 RT \sum_{x_1=0}^{x_1} x_1^0 \ln \frac{x_1 \gamma_1}{x_1^0 \gamma_1^0} \quad (1.27)$$

Если имеются экспериментальные данные по температурной зависимости адсорбции, то из (1.27) легко могут получены

уравнения для соответствующих зависимостей избыточных энтальпий и энтропий системы.

Попытки представить зависимости соответствующих «изостерических» термодинамических функций от величин избыточной адсорбции наглядно демонстрируют трудности их физической интерпретации, что хорошо видно на примере соответствующей зависимости для дифференциальных изостерических избыточных теплот адсорбции метана на цеолите Rho от заполнения и температуры адсорбции, приведенной на рис. 1.3 [7].

Как следует из рисунка, в «изостерических» условиях с ростом температуры дифференциальные избыточные теплоты адсорбции сначала постоянны (кривые 1,2,3), а затем резко возрастают, расходясь веером вследствие неидеальности газовой фазы. Величина теплот достигает значений, превышающих 150 кДж/моль.

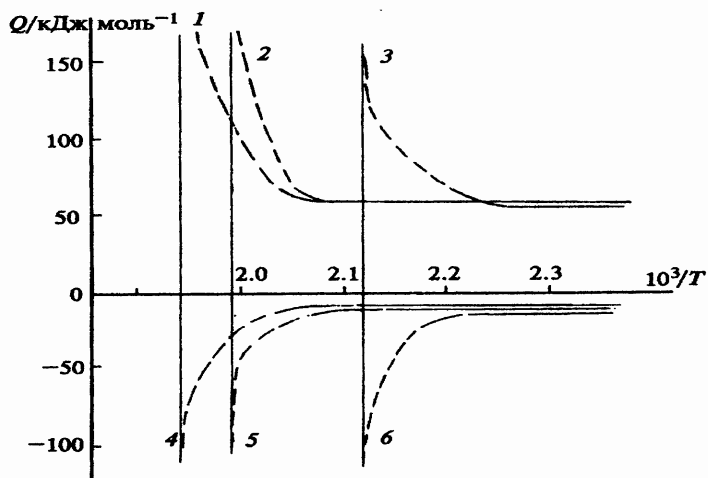


Рис.1.4. Зависимость изостерической избыточной теплоты адсорбции метана на цеолите Rho от температуры при  $\Gamma_1^x$  (ммоль/г): 0.5 (1,4); 0.535 (2,5); 0.645 (3,6).

Дальнейший ход теплот адсорбции обусловлен наличием максимума на изотермах избыточной адсорбции и проявлением  $\pm\infty$  разрыва производной к изостере при переходе через эту точку. Теплоты приобретают отрицательный знак и в области высоких давлений постепенно приближаются к оси абсцисс. Ясно, что сопоставление этих результатов с экспериментально наблюдаемыми калориметрическими теплотами адсорбции, зависящими от полного количества адсорбированных молекул, по меньшей мере, затруднено.

Однако, несмотря на эти трудности, метод избытков Гиббса неоднократно анализировался и уточнялся. «Геометрический» формализм Гиббса был развит Гугенгеймом и Адамом [9,10], позднее Хансен [11] и Гудрич [12] разработали «алгебраический» формализм, который для границы жидкость-жидкость не требовал в явном виде введения геометрической поверхности раздела. Важным этапом развития метода Гиббса явились работы Тикоди [13] и, особенно, Шая [14], в которых была рассмотрена адсорбция на твердых адсорбентах. Итог этим многолетним исследованиям подведен в фундаментальной монографии Лопаткина [2], детально проанализировавшего и уточнившего все проблемы применения «метода избытков» к анализу адсорбционных равновесий на твердых адсорбентах различной структуры.

#### Литература.

1. Гиббс Дж.В. //Термодинамика. Статистическая механика. Наука. Москва, .
2. Лопаткин А.А. //Теоретические основы физической адсорбции, Изд-во МГУ, 1983.
3. Tolmachev A.M.//Langmuir, 1991, № 7, p.1400;  
Толмачев А.М. // Вестн.Моск. Ун-та. Серия 2. Химия, 1990, Т. 31, № 6, с. 529; Толмачев А.М. //Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия, 1994, Т. 35, № 2, с. 115.
4. Ларионов О.Г. /Дис. д-ра. хим. наук. ИФХ АН СССР, Москва, 1975.

5. Серпинский В.В., Якубов Т.С.// Изв. АН СССР. Сер.хим., 1985, с.12.
6. Фомкин А.А. //Дис. д-ра. физ-мат. наук. ИФХ РАН, Москва, 1993.
7. Прибылов А.А., Якубов Т.С., Стекли Г.Ф., Кюрри Л., Калининкова И.А., Шеховцова Л.Г. //Изв. АН. Сер.хим. 1996, с. 568.
8. Szepesy L., Illes V.// Acta Chim. Hung., 1963, vol. 35, pp. 37, 54, 245, 373.
9. Guggenheim E.A.// Modern Thermodynamics Stated According to Gibbs Method), Moscow-Leningrad: GNTI, 1941.
- 10.Guggenheim E.A., Adam N.K. // Proc. Roy. Soc.,1933, vol. A139, p. 218.
11. Hansen R.S. // J. Phys. Chem., 1962, vol. 66, p. 410.
12. Goodrich F.C. // Trans. Faraday Soc., 1968, vol. 64, p. 3403.
13. Tykodi R.J. // J. Chem. Phys., 1954, vol. 22, p. 1647.
14. Shay G.A. // Pure Appl. Chem., 1976, vol. 48, p. 393.

## **Глава 2. Метод полного содержания. Введение.**

Недостаточная информативность метода избытков Гиббса, трудности с интерпретацией получаемых на его основе термодинамических характеристик адсорбционных систем, практическая необходимость анализа свойств области неоднородности (адсорбционной фазы) обусловили появление серии исследований, в которых математическая граница раздела фаз Гиббса заменялась на реальную фазу со своими физическими и термодинамическими характеристиками. Первоначально эти исследования развивались в рамках **метода слоя конечной толщины**, а позднее были развиты в рамках **метода полного содержания**.

Рассмотрение переходной области неоднородности как некоторого слоя конечной толщины, отделенного от гомогенных объемных фаз двумя поверхностями, т. е. как отдельной фазы, имеющей свою энергию, энтропию, массу и

объем, с реальными, «абсолютными» концентрациями компонентов было начато в работах [1,2], а также в [3].

Детальная разработка и подробный анализ этого подхода был проведен в работах А.И. Русанова [4-7], который следуя, в основном, методу Гиббса, вывел все необходимые соотношения для термодинамического анализа поверхностных явлений и свойств слоя конечной толщины (как с плоскими, так и с искривленными поверхностями) с использованием не избыточных, а полных концентраций компонентов в слое. Так для адсорбции бинарного жидкого раствора на плоской поверхности твердого адсорбента было получено строгое термодинамическое уравнение (2.1) [4]:

$$\left( \frac{d\bar{x}_1}{dx_1} \right)_{P,T} = \frac{\left( \frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} \right)_{P,T} - \left( \frac{\partial \mu_2}{\partial x_1} \right)_{P,T}}{\left( \frac{\partial \mu_1}{\partial \bar{x}_1} \right)_{P,T,\sigma} - \left( \frac{\partial \mu_2}{\partial \bar{x}_1} \right)_{P,T,\sigma}} \left[ 1 - \frac{1}{\bar{A}} \left( \frac{\partial \bar{A}}{\partial \bar{x}_1} \right) (\bar{x}_1 - x_1) \right]$$

где:  $\bar{x}_1, x_1$  - равновесные мольные доли первого компонента в слое конечной толщины и в объемном растворе;  $\bar{\mu}_i, \mu_i$  - соответствующие химические потенциалы компонентов в равновесных фазах;  $\bar{A}$  - поверхность раздела, приходящаяся на один моль смеси.

Интегрирование (2.1) для простейшего случая, когда обе фазы принимаются идеальными, а  $\bar{A}$  является аддитивной функцией площадок каждого из компонентов ( $s_{0i}$ ), приводит к уравнению равновесия типа закона действующих масс:

$$K = \frac{\bar{x}_1 (1 - x_1)^{\beta}}{x_1 (1 - \bar{x}_1)^{\beta}} \quad (2.2),$$



где:  $K$  – константа;  $\beta = \frac{s_{01}}{s_{02}}$  - стехиометрический коэффициент

взаимного вытеснения компонентов.

В рамках метода слоя конечной толщины не были разработаны максимально строгие и точные методы определения его толщины (емкости). Кроме того, он был развит, в основном, для бинарных (и многокомпонентных) объемных фаз и анализа свойств поверхностных фаз. Поэтому для анализа собственно адсорбционных равновесий широкое распространение получил **метод полного содержания**, который принципиально не отличается от метода слоя конечной толщины, но опирается на разработанные методы определения «размеров» (емкости) адсорбционной фазы и использование аппарата химических потенциалов, позволяющего более простым путем получать соотношения, аналогичные (2.2), в том числе и для адсорбции из однокомпонентных объемных фаз. В рамках метода полного содержания были получены практически все известные уравнения изотерм адсорбции из одно- и многокомпонентных объемных фаз, поэтому рассмотрим основные особенности этого метода более подробно.

### **Метод полного содержания.**

Первой работой, в которой был введен **метод полного содержания**, является, как уже отмечалось, работа Ленгмюра [8]. Однако рассмотрение задачи в общем виде и термодинамическое обоснование метода было проведено во второй половине прошлого века в серии исследований, в которых был рассмотрены методы определения «размеров» (объема, емкости) адсорбционной фазы и способы пересчета избыточных величин адсорбции в полные (абсолютные), а также термодинамика адсорбции в рамках метода полного содержания.

Для расчетов абсолютных величин адсорбции в методе полного содержания необходимо выбрать объем или предельную емкость адсорбционной фазы.

Сама возможность такого выбора ставилась под сомнение на основании следующих рассуждений [9]:

Поскольку адсорбционный потенциал стремится к нулю при бесконечном удалении от поверхности, полное содержание при адсорбции индивидуальных газов следовало бы определить, как определенный интеграл:

$$\bar{C}_i^0 = \int_0^{\infty} \rho dz \quad (2.3)$$

Этот интеграл расходится, следовательно указать объем (емкость) адсорбционной фазы невозможно.

В то же время интеграл, определяющий избыточную адсорбцию  $\Gamma_i$

$$\Gamma_i = \int_0^{\infty} (\rho - \rho_0) dz \quad (2.4)$$

сходится.

Однако, всегда можно выбрать расстояние от поверхности ( $z_0$ ), на котором увеличение плотности флюида за счет адсорбционного поля **компенсируется равновесной флуктуацией плотности флюида, т.е. адсорбция равна нулю.** С учетом этого обстоятельства полное содержание следует определить в виде сходящегося интеграла

$$\bar{C}_i^0 = \int_0^{z_0} \rho dz \quad (2.5)$$

Поскольку выбор размеров адсорбционной фазы при переходе к методу полного содержания различен для адсорбентов различных типов, рассмотрим основные типы адсорбентов:

### Классификация адсорбентов.

В соответствии с широко используемой классификацией типов адсорбентов, предложенной М.М. Дубининым [10], все адсорбенты разделяются на три группы:

- микропористые адсорбенты с узким распределением микропор по размерам ( $0.5 \leq r \leq 1.5$  нм.): активные угли, цеолиты.
- микропористые адсорбенты с бимодальным распределением микропор по размерам ( $0.5 \leq r \leq 1.5$  и  $1.5 \leq r \leq 2.0$  нм.): некоторые типы активных углей.
- мезопористые адсорбенты ( $2.0 < r \leq 20$  нм.): силикагели, оксиды алюминия, железа и т.п.
- макропористые адсорбенты ( $r \geq 20$  нм.): графитированные сажи, силикагели, поверхности монокристаллов и т.п.
- 

В соответствии с теорией объемного заполнения микропор (ТОЗМ) [10] молекулы адсорбатов в любой точке в микропоре находятся в зоне действия адсорбционного потенциала стенок поры и, поэтому, в отличие от мезопор, в них невозможны фазовые переходы I рода (жидкий адсорбат – пар). В этой связи отметим, что квантово-химические расчеты показывают, что адсорбционный потенциал резко убывает с расстоянием от адсорбирующей поверхности [11] и, как хорошо видно из рис. 2.1, заметно проявляется на расстояниях до 0.8-1нм., что соответствует принятым максимальным размерам микропор 1.6 – 2.0 нм. В классической термодинамике принимают, обычно, что потенциал взаимодействия адсорбат-адсорбент убывает с номером адсорбционного слоя ( $n$ ) в соответствии с формулой:

$$E(n) = E(1) / n^3 \quad (2.6)$$

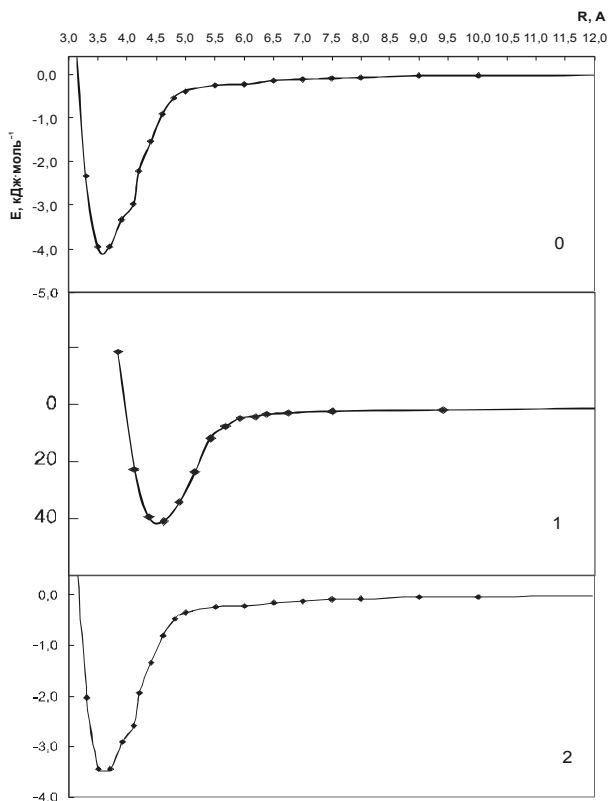


Рис. 2.1. Профили энергии взаимодействия между молекулами пропена (0), бензола (1) и метанола (2) с углеродной поверхностью, рассчитанные квантово-химическим методом (DFT PBE0/6 311G).

Прежде чем рассматривать проблему определения объема адсорбционной фазы получим соотношения, аналогичные (1.13, 1.14) для адсорбции из бинарных жидких растворов.

Соответствующие расчетные формулы легко могут быть получены на основании балансовых соотношений [12, 13].

Действительно, если  $\mathbf{n}_i$  и  $\bar{\mathbf{n}}_i$  - числа молей компонента в равновесных объемной и адсорбционной фазах, то:

$$\mathbf{n}_0 x_{01} = \bar{\mathbf{n}}_1 + \mathbf{n}_1 = \bar{\mathbf{n}}_1 + (\mathbf{n}_0 - \bar{\mathbf{n}}_1 - \bar{\mathbf{n}}_2) x_1 ;$$

$$\bar{\mathbf{n}}_1 = \mathbf{n}_0 x_{01} - \mathbf{n}_0 x_1 + x_1 \sum \bar{\mathbf{n}}_i$$

и после деления на массу адсорбента

$$\bar{\mathbf{c}}_1 = \Gamma_1^x + x_1 \sum \bar{\mathbf{c}}_i$$

Аналогично:

$$\bar{\mathbf{c}}_2 = \Gamma_2^x + x_2 \sum \bar{\mathbf{c}}_i$$

и далее

$$\frac{\Gamma_1^x - \bar{\mathbf{c}}_1}{x_1} = \frac{\Gamma_2^x - \bar{\mathbf{c}}_2}{x_2} \quad (2.7)$$

Уравнения (2.7) недостаточно для решения задачи, поэтому используют дополнительное соотношение:

$$\bar{\mathbf{c}}_1 \bar{\mathbf{v}}_1 + \bar{\mathbf{c}}_2 \bar{\mathbf{v}}_2 = \bar{\mathbf{V}} = \bar{\mathbf{c}}_1 \bar{\mathbf{v}}_{01} = \bar{\mathbf{c}}_2 \bar{\mathbf{v}}_{02} \quad (2.8)$$

При этом из-за отсутствия данных о парциальных мольных объемах компонентов адсорбционного раствора ( $\bar{\mathbf{v}}_i$ ) обычно принимают модель “жесткого” раствора, т.е.

$$\bar{\mathbf{v}}_i = \bar{\mathbf{v}}_{0i} \quad (2.9)$$

Совместное решение (2.7)-(2.9) приводит к соотношениям для расчета абсолютных адсорбций компонентов раствора по данным для избыточных адсорбций:

$$\bar{c}_1 = \frac{\Gamma_1^x + x_1 \bar{c}_2^{-0}}{1 - x_1 (1 - \frac{\bar{c}_2^{-0}}{c_1})}; \quad \bar{c}_2 = \frac{-\Gamma_1^x + x_2 \bar{c}_1^{-0}}{1 - x_2 (1 - \frac{\bar{c}_1^{-0}}{c_2})} \quad (2.10)$$

Соотношения (2.7-2.10) легко могут быть обобщены на случай адсорбции из многокомпонентных растворов [13].

Таким образом, для расчетов абсолютных адсорбций необходимо выбрать значение  $\bar{V}$  или  $\bar{c}_i^{-0}$ .

Различные варианты выбора значений  $\bar{V}$  или  $\bar{c}_i^{-0}$  подробно обсуждены в литературе. Мы кратко рассмотрим наиболее широко применяемые способы, применительно к адсорбции на адсорбентах различной структуры.

#### **Адсорбция на гладких поверхностях (макропористые и мезопористые адсорбенты).**

**В соответствии с (2.6) при адсорбции газов** адсорбционная фаза всегда представляет монослой. Однако, для определения предельной адсорбции (емкости монослоя  $\bar{c}_i^{-0} = a_m$  моль.см<sup>-2</sup>) необходимо знать площадь поверхности адсорбента (A) и площадь, приходящуюся на одну молекулу адсорбата ( $\omega$ ):

$$a_m = A / N_a \omega \quad (2.11)$$

Вместе с тем, уравнение (2.11) используется для определения площади поверхности по «экспериментальным» значениям  $a_m$ , находимым как параметр уравнений, описывающих изотермы полимолекулярной адсорбции паров (эти уравнения мы подробно рассмотрим ниже), в то время как для описания изотерм адсорбции газов удовлетворительных уравнений пока не предложено (классическое уравнение Ленгмюра в реальных системах неприменимо). Далее, на

основании различных оценок (квантово-химические расчеты, Ван-дер-Ваальсовы радиусы и т.п.) с учетом возможных ориентаций молекул у поверхности находят значения  $\omega$  и рассчитывают  $a_m$  для адсорбции газов. Таким образом, при термодинамическом анализе адсорбции газов на макропористых адсорбентах в рамках метода полного содержания следует учитывать трудности точного определения  $a_m$ , а также возможность изменения ориентации молекул при адсорбции смесей газов.

**В случае полимолекулярной адсорбции паров** на макропористых адсорбентах объем сорбционной фазы величина переменная, поскольку конденсация адсорбируемого вещества во втором и последующих слоях из-за наличия адсорбционного поля (хотя и резко убывающего с расстоянием от поверхности) наступает при давлениях, меньших давления насыщенного пара ( $P_s$ ). В этой связи термодинамический анализ в рамках метода полного содержания таких систем затруднен и ограничивается использованием уравнений изотерм избыточной адсорбции (главным образом для определения поверхности адсорбентов) в тех случаях, когда значения  $P_s$  невелики и **избыточная адсорбция может быть приравнена к абсолютной:**

Наиболее широко применяются двухпараметрические уравнения БЭТ [14] и Арановича [15] (подробнее см. главу 5), одним из параметров которых является  $a_m$ . Следует подчеркнуть, что при адсорбции газов определяется не объем адсорбционной фазы - объем монослоя, который при адсорбции смесей газов может быть величиной переменной из-за различия эффективных радиусов молекул, а термодинамически более важная величина - емкость монослоя при постоянной площади поверхности (см. главу 3), т. е. рассматривается двумерная задача.

**В случае адсорбции жидких растворов на макропористых адсорбентах** адсорбционная фаза, как правило, также ограничивается монослоем, значительно реже необходимо ее

рассматривать, как двухслойную. Для определения объема (емкости) адсорбционной фазы в этом случае используются два способа:

**1. Универсальный термодинамический метод О. Г. Ларионова [12],**

**2. Метод, основанный на уравнении Арановича-Толмачева [16].**

Первый из них основан на сопоставлении изменений

$$\Delta G^e(x_1) = -RT \int_0^{x_1} \frac{\Gamma_1}{x_2} d \ln x_1 \gamma_1 + n_0 RT \sum_i x_i^0 \ln \frac{x_i \gamma_i}{x_i^0 \gamma_i^0} \quad (2.12)$$

и, при наличии соответствующих данных для разных температур,  $\Delta H^e$ ,  $\Delta S^e$  при переходе от адсорбента, смоченного чистым компонентом 2 к растворам состава  $x_1$ , для адсорбционной системы в целом, т.е. в рамках метода избытков Гиббса, с аналогичными зависимостями, рассчитанными в рамках метода полного содержания. Поскольку в последнем случае изменение термодинамических функций системы в целом будет зависеть от разделения системы на две фазы (на объем адсорбционной фазы  $\bar{V}$  и объем фазы раствора  $V - \bar{V}$ ):

$$\Delta G(x_1) = (\bar{V} \Delta G_{\text{адс.}} + (V - \bar{V}) \Delta G_{\text{объемн.}})(x_1) \quad (2.13),$$

то варьируя значения  $\bar{V}$ , можно найти объем (емкость) адсорбционной фазы, при которых соответствующие зависимости в методе избытков и в методе полного содержания будут совпадать.

**Анализ большого количества адсорбционных систем этим методом показал, что адсорбционная фаза, как правило, представляет собой монослой и, относительно редко, два слоя (например, в случае спиртов, характеризующихся сильным взаимодействием адсорбат – адсорбат).**

**Второй метод, основанный на использовании решеточной модели Оно-Кондо [17] и полученного в рамках этой модели уравнения Арановича - Толмачева, был предложен в работе [16].**



В этой работе показано, что количественное описание изотерм избыточной адсорбции компонентов растворов неэлектролитов на макропористых адсорбентах с физически достоверными значениями параметров (энергии взаимодействия, емкость монослоя, состав слоев) может быть получено на основании системы уравнений Арановича-Толмачева.

Соответствующие уравнения будут представлены в главе 5.

Параметры уравнений ( $a_{1,m}, \Delta / kT, B$ ) находятся численным методом (минимизацией отклонений рассчитываемых и экспериментальных значений  $\Gamma_1$ ). Далее с помощью специальной программы рассчитывают составы первых двух слоев адсорбата. Результаты представлены в таблице 2.1. Из таблицы видно, что для систем с  $\Delta / kT$ , характеризующих различия в энергиях взаимодействия одинаковых и разных молекул раствора, меньших 0.04 (таких систем большинство!) состав только первого слоя  $X_1(n=1)$  отличается от состава объемной фазы  $X_1(\infty)$ , т.е. адсорбционная фаза монослойна, что согласуется с выводами, полученными методом Ларионова.

Таблица 2.1 Зависимость  $X_1(n)$  от  $X_1(\infty)$  при 303К для систем: I-  $CCl_4$ -изо- $C_8H_{18}$ -графит. сажа ( $\Delta/kT_{теор.}=0.01$ ), II-  $C_6H_5CH_3$ - $C_6H_5Cl$ —силикагель ( $\Delta/kT_{теор.}=0.04$ ), III-  $\alpha$ - $C_6H_{12}$ - $C_6H_5NO_2$ - $Al_2O_3$  ( $\Delta/kT_{теор.}=0.16$ )

I	$X_1(1)$	0.12	0.29	0.39	0.50	0.70	0.87	0.96
	$X_1(2)$	0.10	0.25	0.35	0.45	0.65	0.85	0.95
	$X_1(\infty)$	0.10	0.25	0.35	0.45	0.65	0.85	0.95
II	$X_1(1)$	0.11	0.29	0.40	0.49	0.66	0.74	0.91
	$X_1(2)$	0.07	0.21	0.31	0.41	0.61	0.71	0.89
	$X_1(\infty)$	0.07	0.20	0.29	0.39	0.59	0.69	0.89
III	$X_1(1)$	0.07	0.54	0.45	0.18	0.07	0.08	0.71
	$X_1(2)$	0.02	0.38	0.49	0.34	0.31	0.53	0.97
	$X_1(\infty)$	0.02	0.17	0.32	0.49	0.66	0.85	0.98

**Адсорбция на микропористых адсорбентах** (активных углях, цеолитах) изучалась и продолжает интенсивно изучаться, поскольку широкое применение адсорбционных технологий для разделения и глубокой очистки веществ, защиты окружающей среды, в разнообразных каталитических процессах основано на использовании именно микропористых адсорбентов.

С другой стороны микропористые адсорбенты удобный объект для разнообразных теоретических исследований. Таким образом, интересы фундаментальной науки и практики удачно сочетаются.

**В частности метод полного содержания наиболее строго и успешно применяется именно для исследования адсорбции на микропористых адсорбентах, поскольку объем (емкость) адсорбционной фазы в этом случае определяется достаточно строго.**

**Определение объема (емкости) адсорбционной фазы:**

1. Наиболее просто «предельная» емкость адсорбционной фазы, за которую естественно принять объем микропор, определяется при использовании уравнений, описывающих изотермы адсорбции паров, параметром которых она является. Это, прежде всего, уравнения теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ): Дубинина - Радужкевича (микропористые угли) [10] и Дубинина – Астахова (цеолиты)[18] и уравнения Толмачева-Арановича (микропористые угли и цеолиты)[19], одним из параметров которых является предельная емкость адсорбционной фазы при давлении адсорбтива равного давлению его насыщенного пара ( $P_s$ ). Конечно, необходимо использовать адсорбтивы, имеющие при температуре опыта давления насыщенных паров меньшие одной атмосферы, чтобы избыточная и абсолютная адсорбции совпадали. Подробный анализ этих и других уравнений будет рассмотрен в 5 главе.

2. При адсорбции растворов объем (емкость) адсорбционной фазы может быть определен по методу Ларионова, описанному выше. Применение этого метода во всех случаях приводит к объему (емкости) адсорбционной фазы, практически

совпадающему с объемом (емкостью) микропор, определенному по адсорбции паров.

3. Интересный способ определения абсолютной адсорбции в рамках метода полного содержания был предложен Фомкиным [20,21]. В этом способе, требующем специальной аппаратуры для экспериментального определения избыточной адсорбции жидкости и пара при давлении равном  $P_s$ , показана возможность достаточно точного определения абсолютной адсорбции без определения объема микропор.

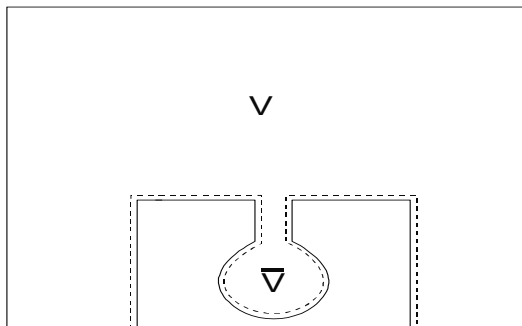


Рис. 2.2. Схема определения абсолютной адсорбции.

На первом этапе в адсорбционный сосуд объема  $V$  помещается навеска микропористого адсорбента (схема представлена на рис. 2.2) и проводится обычная калибровка с использованием гелия при высокой температуре (400-500К), когда его адсорбцией можно пренебречь. При этом определяется не истинный объем адсорбента с микропорами, а несколько больший объем  $\bar{V}$  (на рис. показан пунктирной линией), поскольку атомы гелия имеют собственный объем. На втором этапе проводится определение избыточной адсорбции из насыщенного пара и жидкости. Очевидно, что абсолютная адсорбция в обоих случаях одинакова и поэтому

$$\bar{C}_i^0(p_s) = \Gamma_n + \bar{V}\rho_n = \bar{C}_i^0(l) = \Gamma_1 + \bar{V}\rho_1 \quad (2.14),$$

где  $\bar{V}$  доступный для гелия объем микропор.

Из (2.14) следует:

$$\bar{V} = \frac{\Gamma_n - \Gamma_1}{\rho_1 - \rho_n} \quad (2.15)$$

**Объем газовой фазы в сосуде с адсорбентом с достаточной точностью определяется из соотношения:**

$$V_{\text{газ.}} = V - (\bar{V} + \bar{V}) \quad (2.16),$$

что дает возможность рассчитывать абсолютную адсорбцию без определения истинного объема микропор. Оценки, которые можно сделать в случае цеолитов, для которых геометрический объем микропор может быть рассчитан из данных рентгеноструктурного анализа показывают, что доступный объем микропор на 20-30% меньше геометрического.

**Подчеркнем в связи с рассмотрением этого метода, что в методе полного содержания именно емкость (предельная емкость) адсорбционной фазы, расчет которой может быть проведен достаточно точно, является основной характеристикой, используемой при термодинамическом анализе. Постоянство объема микропор или поверхности в случае макропористых адсорбентов является при этом важным условием, позволяющим охарактеризовать адсорбционную фазу, как фазу ограниченной емкости по отношению к компонентам системы. При этом в точном определении объема микропор или поверхности часто нет необходимости.**

Заметим в заключение, что за предельную емкость или предельное заполнение адсорбционной фазы обычно принимают абсолютную адсорбцию пара или чистой жидкости при давлении насыщенного пара.

Однако, в соответствии с квазихимической моделью Ленгмюра-Толмачева предельное насыщение адсорбционной фазы может быть достигнуто только при давлении, стремящемся к бесконечности. Кроме того, экспериментально

показано, что при увеличении гидростатического давления на жидкость предельная адсорбция в микропорах может увеличиваться на 10-15% за счет перестройки структуры адсорбата [21,22].

**Поэтому, при термодинамическом анализе адсорбционных систем необходимо точно определять понятие предельной емкости адсорбционной фазы.**

Изменение предельной адсорбции с изменением состава адсорбированного раствора при адсорбции жидких растворов рассчитывается с использованием модели «жесткого» раствора. Как уже отмечалось - это вынужденное приближение, поскольку данных о парциальных мольных объемах практически нет.

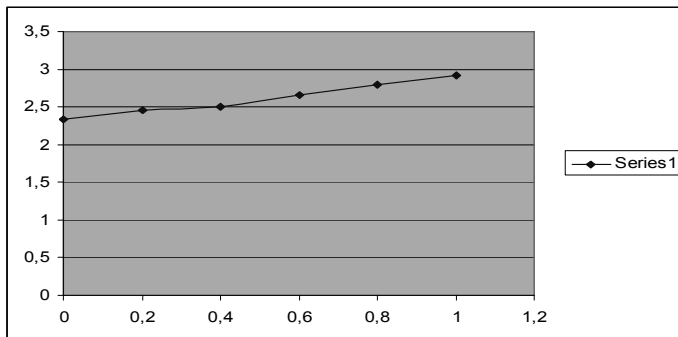
Однако, если принять, что объем адсорбционной фазы при адсорбции на цеолитах равен объему полостей, то «абсолютная» адсорбция в методе полного содержания может быть найдена не расчетом по уравнениям (2.10), а экспериментально при адсорбции из растворов (пикнометрическим методом) как для чистых адсорбтивов, так и для растворов.

Очевидно, что модель жесткого раствора должна приводить к линейной зависимости абсолютной суммарной адсорбции

$$(\bar{C}_{\text{общ}}) \text{ от состава } (\bar{X}_i = \bar{C}_i / \bar{C}_{\text{общ}}).$$

Из пяти изученных к настоящему времени систем [23] соответствующие линейные зависимости с хорошим приближением выполняются для четырех (см. например рис. 2.3а), однако, в одной системе отклонения от линейности заметны (см. рис. 2.3б)

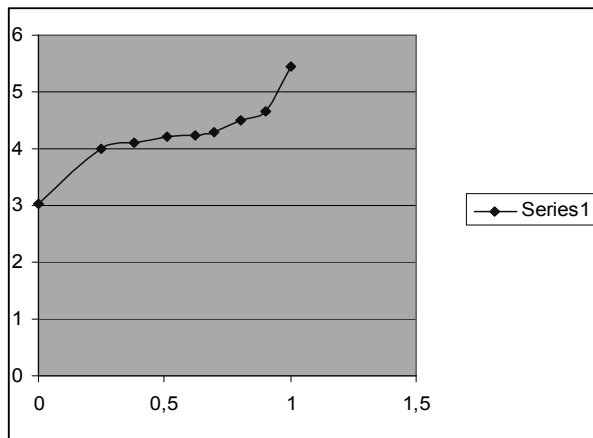
$C_{\text{общ.}}$



$\bar{x}_i$

Рис. 2.3а. Зависимость  $\bar{C}_{\text{общ.}}$  от  $\bar{x}_i = \bar{c}_i / \bar{c}_{\text{общ.}}$  для адсорбции раствора бензол-циклогексан на цеолите NaX.

$C_{\text{общ.}}$



$\bar{x}_i$

Рис. 2.3б. Зависимость  $\bar{C}_{\text{общ.}}$  от  $\bar{x}_i = \bar{c}_i / \bar{c}_{\text{общ.}}$  для адсорбции раствора бензол-этанол на цеолите NaX

При термодинамическом анализе подобные отклонения от модели жесткого раствора формально учитываются в коэффициентах активности компонентов адсорбированного раствора, которые, по меткому выражению В.С. Солдатова, становятся в этом случае «коэффициентами нашего незнания».

Отметим в заключение, что метод полного содержания оказывается необходимым и весьма плодотворным при анализе адсорбции газов, паров и жидкостей на микропористых адсорбентах в широких интервалах температур и давлений.

### **Особенности адсорбции в микропорах.**

Физическая адсорбция газов, паров и жидкостей на микропористых адсорбентах существенно отличается от адсорбции на открытой поверхности. В микропорах адсорбционный потенциал сильно возрастает из-за наложения адсорбционных полей противоположных стенок. Эти особенности микропористой системы адсорбента резко меняют свойства вещества, находящегося в адсорбированном состоянии. Адсорбционное поле микропористого адсорбента навязывает свою структуру и диспергирует вещество так, что в адсорбате **отсутствуют фазовые переходы первого рода** типа конденсации. **Однако с ростом адсорбции в нем становятся возможными процессы перестройки структуры, аналогичные фазовым переходам второго рода.**

Адсорбционное взаимодействие молекул адсорбата с поверхностью твердого тела в общем случае всегда приводит к **изменению состояния самого твердого тела.** Это изменение может быть более или менее значительным, в зависимости от того насколько сильно развита поверхность твердого тела, имеются ли на ней высокоэнергетические адсорбционные центры, проявляющие специфическое взаимодействие, велики ли энергии межмолекулярных связей атомов или молекул, составляющих твердое тело. При адсорбции на микропористых адсорбентах, адсорбент и адсорбат являются равноправными участниками адсорбционного процесса.

**Особенности свойств адсорбционных систем и адсорбата в микропористых адсорбентах особенно заметно проявляются в поведении изотерм и изостер адсорбции, адсорбционной деформации адсорбента и термодинамических функций адсорбционных систем при изучении их в широких интервалах давлений и температур. Подробное изучение этих процессов выполнено в работах А.А. Фомкина и сотр. [20- 22, 24-31]. В этих работах было показано:**

- **Адсорбция** газов, паров и жидкостей в микропористых адсорбентах плавно растет с ростом давления при переходе через критическую температуру и при фазовых переходах в адсорбтиве.

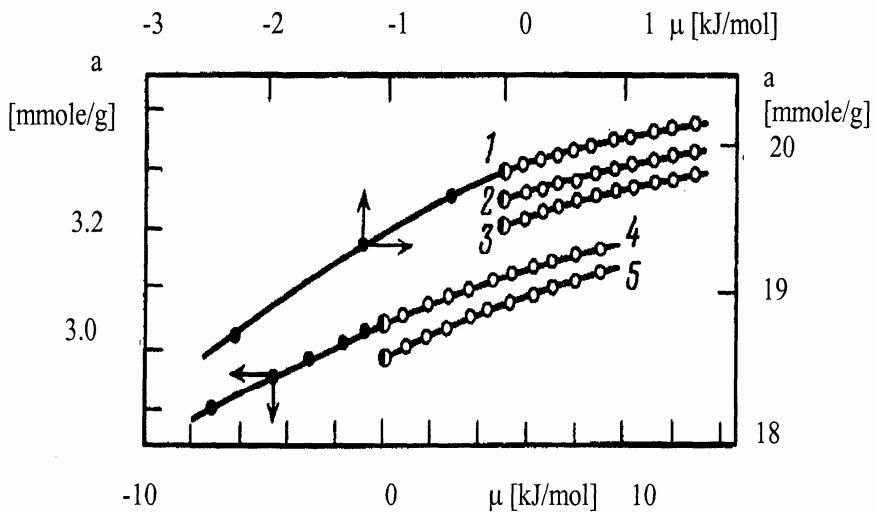


Рис. 2.4. Изотермы адсорбции воды (1-3) и бензола (4,5) на цеолите NaX при T (K): 1-303; 2-313; 3-323; 4-303, 5-323.

В качестве примера на рис. 2.4 в координатах  $\bar{c}_i = a_i = f(\mu_i)_T$ , приведены изотермы адсорбции воды и бензола из пара и жидкости (при увеличении



гидростатического давления до 100 МПа), а на рис. 2.5 изотермы метана при температурах меньших и больших  $T_{кр}$ . Как следует из рис. 2.5, изотермы адсорбции симбатно изменяются с ростом температуры при переходе через температуру критической точки адсорбтива:  $T_{крит.} = 190.55\text{K}$ , что свидетельствует об отсутствии конденсационных эффектов в адсорбате.

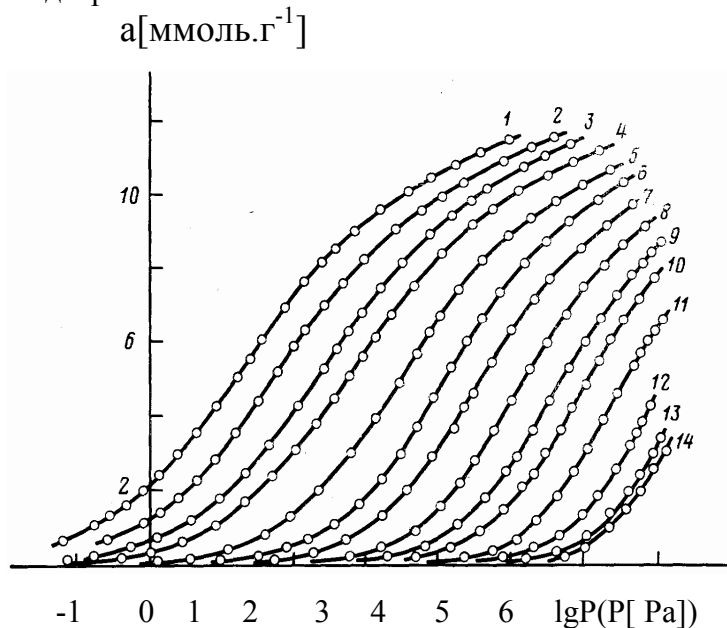


Рис. 2.5. Изотермы адсорбции  $\text{CH}_4$  на микропористом углеродном адсорбенте PAU-10, при  $T$ , К: 1 - 120; 2 - 130; 3 - 140; 4 - 150; 5 - 170; 6 - 190; 7 - 210; 8 - 240; 9 - 273; 10 - 303; 11 - 370; 12 - 450; 13 - 550; 14 - 600.

- **Изостеры адсорбции** в координатах  $\ln P = f(1/T)_a$  остаются линейными в широких интервалах давлений и температур и не изменяют своего наклона при переходе через критическую температуру газовой фазы. Это хорошо видно из данных, приведенных на рис. 2.6.

Из рис. 2.6 видно, что во всем изученном интервале давлений и температур изостеры остаются линейными, причем, что особенно важно, изостеры, прекращающиеся у линии давления насыщенного пара, далее линейно продолжают в закритической области, а изостеры адсорбции, начинающиеся в области пара, линейно продолжают в области состояния сжатой жидкости.

$\lg P, (P [\text{Pa}])$

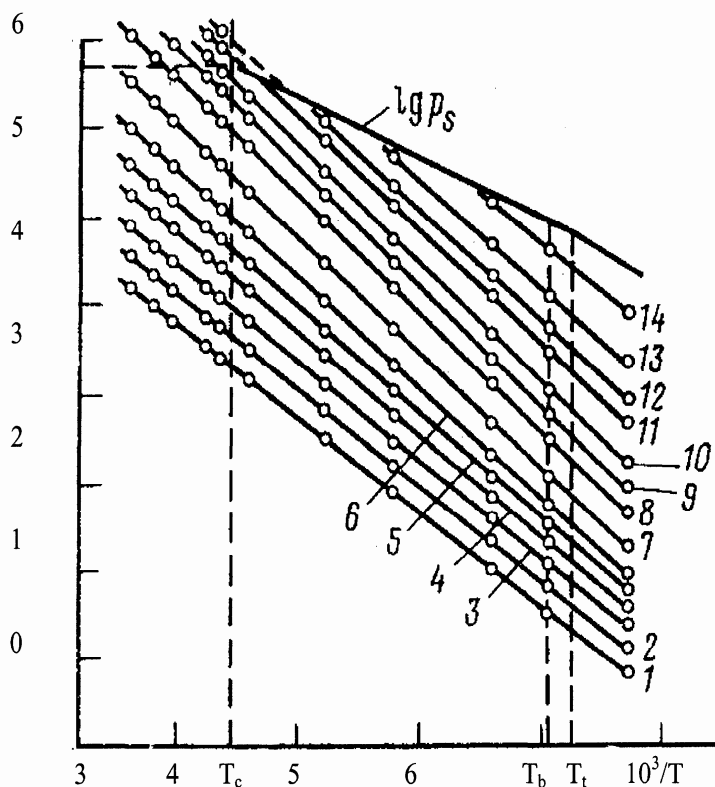


Рис. 2.6. Изостеры адсорбции Хе на цеолите NaX при адсорбции, ммоль/г: 1 – 0.1; 2 - 0.2; 3- 0.4; 4 - 1.0; 5 - 2.5; 6 - 3.5; 7 - 4.0; 8-4.5; 9-4.7; 10-4.9; 11-5.15; 12-5.3; 13 - 5.5; 14 - 5.8.  $\ln P_s$  – линия давления насыщенного пара.

Линейность изостер адсорбции в области, где газы имеют значительные отклонения от идеальности, линейное их продолжение в области жидкого состояния адсорбтива и в закритической области — все это указывает на то, что **адсорбат в микропористом адсорбенте — это особое состояние вещества.**

Это положение подтверждается также исследованиями адсорбции разнообразных жидкостей на цеолите NaX вдоль линии давления насыщенного пара, выполненного М.М.Дубининым и сотр.[32,33]. Основные результаты этих исследований таковы: средняя плотность адсорбированных углеводородов ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{n-C}_4\text{H}_{10}$ ,  $\text{n-C}_5\text{H}_{12}$ ,  $\text{n-C}_9\text{H}_{20}$ ,  $\text{CF}_3\text{Cl}$ ) и инертных газов (Xe, Kr, Ar) в области низких температур — меньше, а вблизи критической температуры — больше плотности жидкого адсорбтива. Температура, при которой они равны между собой, составляет примерно  $\sim 0,8 T_{\text{кр}}$ . Средние плотности адсорбированных полярных веществ ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) в изученном интервале температур  $273 \div 473$  К больше плотности жидкости и значительно медленнее меняются с температурой. Показательно, что для адсорбированной воды кривая плотности не имеет максимума при  $277.15$  К, свойственного обычной воде.

**Дифференциальная мольная изостерическая теплота адсорбции** при высоких давлениях зависит от температуры как вследствие неидеальности газовой фазы, так и неинертности адсорбента, т.е. интенсивности его температурной и адсорбционной деформации (рис. 2.7.) [24]. Аналогичные результаты были получены и для других систем [20, 21].

**Дифференциальные мольные изостерические теплоемкости** адсорбционных систем (рис. 2.8.) при высоких величинах адсорбции имеют максимумы, свидетельствующие о наличии процессов перестройки структуры (фазовых переходов второго рода) в адсорбате.

Аналогичные зависимости изостерической теплоемкости получены и для других адсорбционных систем. Основной

причиной, вызывающей появление максимумов на кривых изостерической теплоемкости, по-видимому, являются особенности свойств адсорбированного вещества в микропорах адсорбентов. На это указывают, прежде всего, температурные интервалы, в которых развиваются экстремальные явления. Из рис. 2.8 следует, что максимумы начинают возникать в интервале температур примерно на 100 - 200К превышающих критическую температуру сорбирующегося газа. Аналогичные зависимости получены и для других исследованных систем. С ростом адсорбции, а следовательно, и среднего количества молекул в полостях микропористых адсорбентов максимумы изостерической теплоемкости становятся все более резко выраженными и сдвигаются в область низких температур.

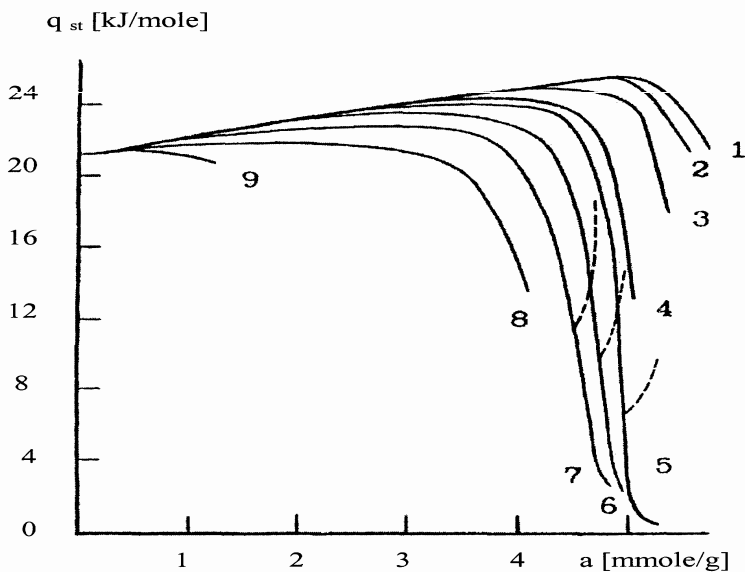


Рис. 2.7. Зависимость дифференциальной мольной теплоты адсорбции Xe на цеолите NaX с учетом адсорбционной деформации от величины адсорбции при T(K): 1- 150; 2-210;3-240; 4- 280; 5- 295; 6- 310; 7- 330; 8- 420; 9- 600. (Штрихами показан вид кривых без учета адсорбционной деформации).

$C_1$  [J/(K\*mole)]

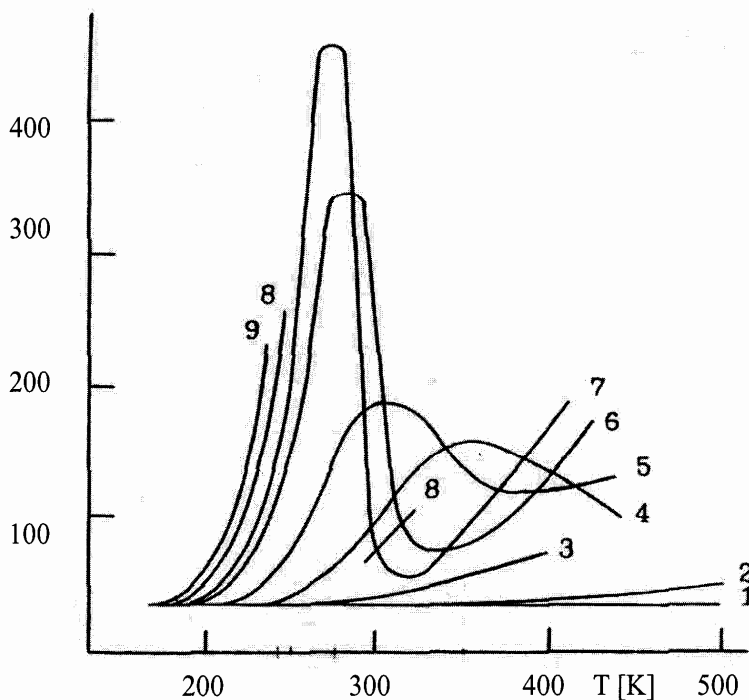
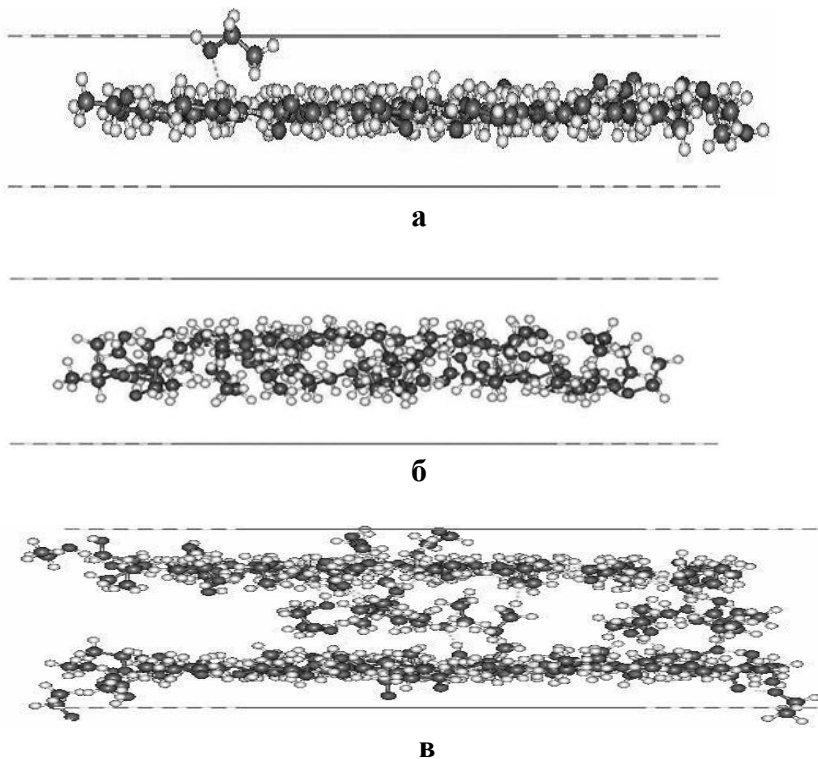


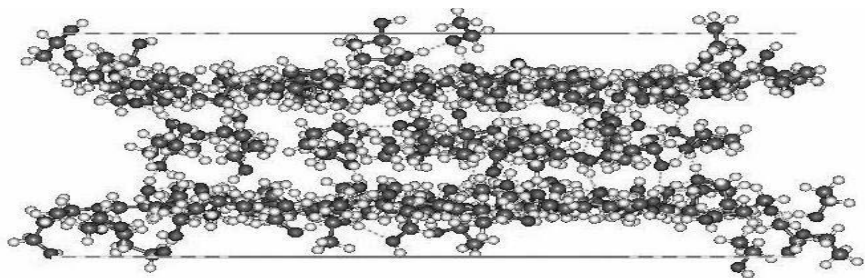
Рис.2.8. Температурные зависимости дифференциальной мольной изостерической теплоемкости адсорбционной системы «Xe – цеолит NaX» при различных величинах адсорбции, ммоль/г: 1-1.0; 2 – 2.0; 3 – 4.0; 4 – 4.5; 5 – 4.7; 6 – 4.9; 7 – 5.0; 8 – 5.15; 9 – 5.30.

При малых заполнениях, согласно расчетам карт потенциальной энергии взаимодействия в порах адсорбента молекулы находятся в глубоких потенциальных "ямах". Однако с ростом температуры в изостерических условиях при средних и высоких заполнениях, из-за роста кинетической энергии молекул все более вероятным становится процесс перехода молекул с центров адсорбции в объем микропор с образованием ассоциатов. В частности, такой механизм

адсорбции, то есть переход от частично локализованной адсорбции к делокализованной, был обнаружен А.А.Фомкиным и сотр. при анализе адсорбции гелия в цеолите NaX [34].

Подтверждение структурных перестроек адсорбатов в микропорах активного угля было недавно получено при анализе адсорбции этанола и метанола методом молекулярной динамики (см. главу 7) [35] и при исследованиях термодинамики адсорбции при температурах выше критических [36]. Например, мгновенные снимки этанола, адсорбированного в порах шириной 0.7, 1.0 и 1.6 нм. ясно показывают переход типа порядок/беспорядок с увеличением ширины поры (см. рис. 2.9)





Г

Рис. 2.9. Структуры этанола, адсорбированного в порах: (а) 30 молекул, пора 0.7 нм; (б) 50 молекул, пора 1.0 нм ; (в) 120 and (г) 140 молекул в поре 1.6 нм.

**Адсорбционная деформация микропористого адсорбента** в общем случае может вносить существенные поправки при расчете самой величины адсорбции и термодинамических функций адсорбционной системы (рис. 2.10).

Корректный учет всех этих поправок возможен только при наличии данных об адсорбционной деформации в широких интервалах давлений и температур.

Сжатие адсорбента является следствием взаимодействия адсорбированных молекул с противоположными стенками микропор. Возможной причиной смены начального сжатия адсорбента при низких температурах на расширение при высоких, является уменьшение энергии связи с температурой между углеродными гексагональными сетками, образующими микропоры. Известно, что в графите энергия связи между углеродными гексагональными сетками значительно меньше, чем в самих сетках. При высоких температурах взаимодействие поверхностных углеродных сеток с адсорбированными молекулами в микропорах приводит к их смещению внутрь объема микропор, что нарушает баланс сил твердого тела, удерживающих пористую структуру. В результате пористое твердое тело расширяется.

$\Delta l/l \cdot 10^4$  [rel. unit]

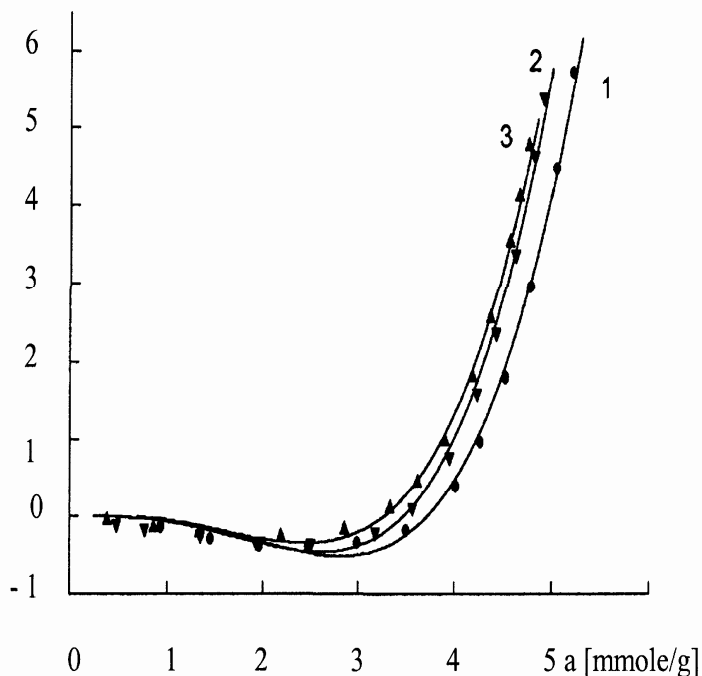


Рис. 2.10. Зависимость относительной линейной деформации кристаллического цеолита NaX от величины адсорбции Xe при T(K): 1 – 273; 2 – 303; 3 – 333.

**Из приведенных данных следует общий вывод**, что адсорбционная деформация активных углей и цеолитов невелика, и ею можно пренебречь при измерении адсорбции. Однако в реальных процессах адсорбции например, в процессах PSA, деформация адсорбента может быть фактором определяющим продолжительность работы гранул адсорбента из-за их истирания и разрушения. Кроме того, от величины адсорбционной деформации в некоторых случаях может зависеть эффективность молекулярно-ситового разделения веществ. Кроме того, учет адсорбционной деформации



адсорбента очень важен при расчете термодинамических характеристик адсорбционных систем при высоких давлениях. Подробный обзор и теоретический анализ процессов адсорбционной деформации микропористых адсорбентов приведен в работах [31,37-48].

Очевидно, что описанные выше и другие особенности адсорбции в микропорах могут быть исследованы только в рамках **метода полного содержания**, который, как уже отмечалось, является в настоящее время основным методом исследования адсорбционных равновесий.

### Литература

1. Ван-дер-Ваальс И.Д., Ф.Констамм Ф.// Курс термодинамики, I, ОНТИ, Москва, 1936.
2. Guggenheim E.A. // Trans. Faraday Soc., 1940, vol. 36, p. 397.
3. Флад Э.// В кн. Межфазовая граница газ- твердое тело, Москва, 1970, с. 18.
4. Русанов А.И.// Термодинамика поверхностных явлений, Изд-во ЛГУ, 1960.
5. Русанов А.И.// Фазовые равновесия и поверхностные явления, Химия, Л.,1967.
6. Русанов А.И. // В сб. Физическая адсорбция из многокомпонентных объемных фаз, Наука, Москва, 1972, с. 74.
7. Русанов А.И., Левичев С.А., Жаров В.Т.// Поверхностное разделение веществ, Ленинград, 1981.
8. Langmuir I. // J. Am. Chem. Soc., 1918, vol. 40, p. 1361.
9. Серпинский В.В., Якубов Т.С.// Изв. АН СССР, Сер.хим., 1985, с. 12.
10. Dubinin M.M. // Progress in Surface and Membrane Science, N.Y.: Acad. Press, 1975, vol. 9, p. 1.
11. Толмачев А.М., Фирсов Д.А., Анучин К.М., Кузнецова Т.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов, 2009, Т. 45, № 2, с. 177.

12. Ларионов О.Г. // Дис д-ра. хим. наук. ИФХ АН СССР. Москва. 1975.
13. Толмачев А.М., Рахлевская М.Н., Рябухова Т.О.// Журн. физ. химии, 1994, Т. 68, с. 190.
14. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. //J. Am. Chem. Soc., 1938, vol. 60, p. 309.
15. Аранович Г.Л.// Журн. физич. химии, 1988, Т. 62, №11, с. 3000.
16. Толмачев А.М., Трубников О.И., Бородулина М.В.// Журн. физич. химии, 2000, Т. 74, № 2, с. 357.
17. Оно С., Кондо С.// Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях. Пер. с англ. М.:МИР, 1963. С. 262.
18. Дубинин М.М., Астахов В.А.//Изв. АН СССР. Сер.хим., 1971, с. 5,11,17.
19. Толмачев А.М., Годовиков И.А., Кузнецова Т.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов, 2012, Т. 48, № 2, с. 1.
20. Фомкин А.А.// Дисс. д-ра. физ-мат. наук, ИФХ РАН, Москва, 1993.
21. Fomkin A.A.// Adsorption, 2005, vol. 11, no. 3, p. 425.
22. Фомкин А.А., Серпинский В.В.// Изв. АН СССР. Серия хим., 1974, с. 2108.
23. Э.С. Якубов. //Дис. канд. хим. наук, ИФХ РАН, Москва, 2001.
24. Фомкин А.А, Серпинский В.В., Беринг Б.П.// Изв. АН СССР. Серия хим., 1975, с. 1244.
25. Фомкин А.А., Селиверстова И.И., Серпинский В.В., Беринг Б.П.// В кн. Адсорбенты, их получение, свойства и применение, Наука, Ленинград, 1978, с. 109. АН СССР. Серия хим., 1978, с. 201.
27. Фомкин А.А.// В кн. Адсорбция в микропорах, Наука, Москва, 1983. с. 98.
28. Чхайдзе Е.В., Фомкин А.А, Серпинский В.В.,

- Цицишвили Г.В.// Изв. АН СССР. Серия хим., 1985, с. 974.
29. Фомкин А.А., Авраменко В.А., Селиверстова И.И., Серпинский В.В.// Докл. АН СССР, 1986, Т. 288, № 3, с. 678.
  30. Kharitonov A.B., Fomkin A.A., Pribiylov A.A., Sinitsyn V.A.// Russian Chemical Bulletin, International Edition, 2001, vol. 50, no.4, p. 591.
  31. Fomkin A.A., Pulin A.L.// Russian Chemical Bulletin, International Edition, 1996, vol. 45, no. 2. p. 321.
  32. Dubinin M.M., Fomkin A.A., Seliverstova I.I., Serpinsky V.V. // Proceedings of the 5-th International conference on zeolites. Elsvier, Naples, 1980, p. 468.
  33. Seliverstova I.I., Fomkin A.A., Serpinsky V.V.// Preprints of the Workshop "Adsorption of hydrocarbons in microporous adsorbents-II," ZIFC, Eberswalde, GDR, 1982, p. 39.
  34. Фомкин А.А., Твардовский А.В., Селиверстова И.И., Серпинский В.В.// Изв. АН СССР, Серия хим., 1987, с. 1469.
  35. Толмачев А.М., Фирсов Д.А., Анучин К.М., Фомкин А.А.// Коллоидный журнал, 2008, Т. 70, № 4, с. 528.
  36. Толмачев А.М., Годовиков И.А., Кузнецова Т.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов, 2011, Т. 47, № 3, с. 281.
  37. Красильникова О.К., Сарахов А.И., Дубинин М.М.// Изв. АН СССР, Серия хим., 1979, с. 1479.
  38. Tvardovski A.V., Fomkin A.A., Tarasevich Yu.I., Zhukova A.I.//J.Coll. and Interface.Sci., 1997, vol. 191, p. 117.
  39. Tvardovski A., Fomkin A.A., Tarasevich Yu.I., Zhukova A.I.// J.Coll. and Interface Sci., 1999, vol. 212, p. 426.
  40. Tvardovski A.V., Fomkin A.A., Tarasevich Yu.I., Zhukova A.I.//J.Coll. and Interface Sci., 2001, vol. 241, p. 297.
  41. Dolino G., Bellet D., Faivre C.// Phys. Rev.Ser. B., 1996, vol. 54, no. 24, p.17919.
  42. Fomkin A.A., Regent N.I., Sinitsyn V.A.// Russian Chemical Bulletin, International Edition, 2000, vol. 49,no 6, p. 1012.
  43. Yakovlev V.Yu., Fomkin A.A., Tvardovski A.V.//J. Colloid

- and Interface Sci., 2003, vol. 268, p. 33.
44. Bangham D.H., Fakhoury W., and Mohamed A.F., //Proc. Roy. Soc., 1934, vol. A147, p. 152.
  45. Yates D.J.C. // Proc. Roy. Soc., 1952, vol. 65, p. 84.
  46. Кононюк В.Ф., Сарахов А.И., Дубинин М.М.// Изв. АН СССР. Серия хим., 1972, с. 1691.
  47. Березин Г.И., Козлов А.А.// Докл. АН СССР, 1980, Т. 253, № 2, с. 373.
  48. Беринг Б.П., Красильникова О.К., Серпинский В.В.// Докл. АН СССР, 1976, Т. 231, № 2, с. 373.

### Глава 3.

## Термодинамика адсорбции. Стехиометрическая теория адсорбции.

Для решения одной из важнейших задач современной теории адсорбции, заключающейся в расчете равновесных характеристик адсорбции в одно- и многокомпонентных системах, необходимо построение в качестве исходной базы возможно более общей термодинамической теории, позволяющей на едином термодинамическом языке, при использовании одних и тех же стандартных и отсчетных состояний описывать адсорбционные равновесия в таких системах.

При этом потребности адсорбционной технологии и решение фундаментальной задачи описания свойств веществ в адсорбированном состоянии делают необходимым разделение системы на две фазы: объемную и адсорбционную, поскольку последняя должна быть охарактеризована соответствующими параметрами состояния, и прежде всего величиной адсорбционной емкости по отношению к компонентам объемной фазы.

В этой связи использование «метода избытков» Гиббса [1,2], позволяющего получать информацию об изменении термодинамических свойств адсорбционной системы в целом, оказывается малоперспективным и приходится применять методы «полного содержания», основанные на той или иной модели адсорбционной фазы [3].

Способы термодинамического корректного выбора размеров адсорбционной фазы при адсорбции газов, паров и жидких смесей подробно рассмотрены выше. В случае микропористых адсорбентов объем адсорбционной фазы в любых системах хорошо аппроксимируется объемом микропор, а в случае макропористых — монослоем (газы, жидкости) и в некоторых системах двумя-тремя слоями (жидкости).

**Во всех перечисленных выше случаях адсорбционная фаза имеет ограниченную емкость по отношению к компонентам системы.** Только адсорбция паров в макропорах осложняется процессами полимолекулярной адсорбции и капиллярной конденсации и требует специального термодинамического анализа.

При формировании модели адсорбционной фазы задача состоит в том, чтобы в рамках, допускаемых термодинамикой, осуществить выбор компонентов адсорбционного раствора, обеспечивающий наиболее простой путь получения необходимых термодинамических соотношений для различных одно- и многокомпонентных адсорбционных систем.

С учетом сформулированных требований А.М. Толмачевым в 1972 г. в рамках метода «полного содержания» была предложена достаточно общая модель адсорбционного раствора, на основе которой была затем развита термодинамическая теория стехиометрической адсорбции (СТА) [3-8].

Эта теория основана на анализе большого количества литературного материала, посвященного разработке методов термодинамического описания адсорбционных процессов [1,2,9,10,11-22].

В СТА в развитие идей Ленгмюра в качестве компонентов **адсорбционного раствора, являющегося фазой ограниченной емкости по отношению к компонентам системы,** выбираются комплексы молекул адсорбатов (**A, B...**) с адсорбционными центрами (**R**) адсорбента (**AR<sub>1/β<sub>A</sub></sub>, BR<sub>1/β<sub>B</sub></sub>...**) и свободные адсорбционные центры адсорбента (**R**), вся масса которого разбита на определенное число «молей» (**n<sub>R</sub>**) и с каждым молем соотносится определенная площадка или объем микропор (**s<sub>R</sub>**) соответственно. Адсорбаты с эффективными (учитывающими число слоев в адсорбционной фазе в случае макропористых адсорбентов) парциальными мольными площадками или объемами (при адсорбции в микропорах) могут занимать некоторую часть поверхности или объема адсорбционной фазы

( $s_{AR}$ ,  $s_{BR}$  ...) с образованием соответствующих комплексов по одновременно протекающим квазихимическим реакциям присоединения:



и конкурентной адсорбции:



Причем:

$$\beta_i = \frac{s_R}{s_{iR}}, \quad \beta = \frac{\beta_B}{\beta_A} = \frac{s_{AR}}{s_{BR}}. \quad (3.4)$$

При этом энергия связи в адсорбционных комплексах может изменяться в широких пределах: от энергий, соответствующих процессам хемосорбции, до весьма малых энергий дисперсионных взаимодействий, а адсорбция может быть как локализованной, так и нелокализованной. В последнем случае стехиометрия комплекса определяется среднестатистической поверхностью (или объемом), приходящейся на моль данного компонента адсорбционной фазы.

Величина  $s_R$  выбирается произвольно (см. ниже), но она сохраняется неизменной для данного адсорбента, независимо от природы адсорбатов и соответствующих значений  $s_{iR}$ .

Это важное условие теории позволяет при рассмотрении адсорбции любых адсорбтивов или их смесей иметь дело с однозначно термодинамически определенным адсорбентом, что существенно упрощает взаимные пересчеты адсорбционных равновесий.

В отличие от других, часто встречающихся вариантов выбора компонентов адсорбционного раствора [9,11,14,20,21], в СТА адсорбент является компонентом адсорбционной фазы, причем в силу этого последняя всегда насыщена суммой компонентов

$$\sum_i s_{iR} n_{iR} + s_R n_R = \bar{V} \quad (3.5)$$

где  $\bar{V}$  — поверхность или объем,  $n_{iR}$ ,  $n_R$  — числа молей компонентов адсорбционной фазы, соответственно.

Поскольку в принятой в СТА модели адсорбционная фаза как минимум двухкомпонентна ( $[AR_{1/\beta_A}]$  и  $R$ ), ее свойства можно анализировать как с использованием хорошо разработанного аппарата химической термодинамики (см. (3.1)–(3.3)), так и с привлечением последних достижений теории растворов с молекулами неодинаковых размеров. При этом под объемом адсорбционного раствора понимается объем  $\bar{V}$  и, несмотря на условие  $\bar{V} = \text{const}$ , значения парциальных мольных величин ( $s_{iR}$ ,  $s_R$ ) постоянны (и отличны от нуля) в рамках принятой модели «жесткого» раствора, поскольку,

например, производные  $s_{iR} = \left( \frac{\partial \bar{V}}{\partial n_{iR}} \right)_{P, n_R}$  необходимо брать при

$n_R = \text{const}$ , т. е. при добавлении к системе объема адсорбента ( $d\bar{V} = s_R dn_R$ ), соответствующего его  $dn_R$  молям, прореагировавшим с  $dn_{iR}$  молями адсорбтива по (3.1) или (3.2).

**Здесь необходимо отметить два упрощающих разработки аппарата теории допущения принятой в СТА модели адсорбционного раствора:**

- неоднородная по координатам адсорбционная фаза рассматривается как однородная с усредненными (по слоям или объему) значениями соответствующих параметров;
- значения парциальных мольных площадок или объемов ( $s_{iR}$ ,  $s_R$ ) принимаются независимыми от состава адсорбционного раствора как в случае «жестких» адсорбентов (сажи, силикагели, активированные угли, цеолиты и т. п.), практически не изменяющих свою поверхность или объем пор при адсорбции, так и в случае «набухающих» адсорбентов (нерастворимые полимерные адсорбенты и т. п.), объем которых заметно изменяется при адсорбции. В последнем случае энергетические затраты на изменение адсорбционного объема включаются в соответствующие энергетические характеристики процессов (3.1)–(3.3). Эти допущения,



неизбежные при современном состоянии наших знаний о физическом состоянии адсорбированных веществ, не нарушают термодинамическую строгость рассмотрения, так как все отклонения от принятой модели (возможные изменения  $\bar{V}$ ,  $s_{iR}$ ,  $s_R$ ) формально учитываются в рамках метода активностей, поскольку соответствующие коэффициенты активности ( $\gamma_{iR}$ ,  $\gamma_R$ ) включают в себя указанные выше отклонения от принятой модели «жесткого» адсорбционного раствора. По мере накопления экспериментальных данных вклад этих отклонений в значения  $\gamma_{iR}$ ,  $\gamma_R$  может быть специально исследован.

При термодинамическом анализе адсорбционных систем иногда различают адсорбцию на поверхности и в объеме микропор [21]. Такой подход может быть полезным, если адсорбент не рассматривается как компонент системы. Заметим, что в этом случае межфазовые равновесия описываются на основании равенства полных химических потенциалов компонентов в равновесных фазах ( $\bar{\mu}_i$ ):

$$\begin{aligned} \bar{\mu}_i &= \mu_i^0(T, P_{ct.}) + RT \ln \frac{P_i}{P_{i,ct.}} \\ &= \mu_i^0(T, P, \bar{C}_{i,ct.}) + RT \ln \frac{\bar{c}_i \bar{\gamma}_i}{c_{i,ct.}} - s_i(\sigma - \sigma_{ct.}) \end{aligned}$$

что в случае однокомпонентной адсорбции приводит к появлению множителя:

$$e^{-s_i(\sigma - \sigma_{ct.})}$$

в выражении для константы равновесия, который приходится включать в коэффициент активности.

В рамках общей квазихимической модели такое разделение становится ненужным, поскольку во всех случаях необходимо учитывать дополнительную работу против сил поверхностного натяжения ( $\sigma$ , Дж·см<sup>-2</sup>) или внутреннего давления ( $\sigma$ , Дж·см<sup>-3</sup>) соответственно.

В рамках квазихимической модели СТА фундаментальное уравнение и уравнение для адсорбционного раствора Гиббса могут быть при  $P, T = \text{const}$  представлены в двух эквивалентных формах:

$$\begin{aligned} dG &= \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i \bar{\mu}_{iR} dn_{iR} + \bar{\mu}_R dn_R + \sigma d\bar{V} = \\ &= \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i \mu_{iR} dn_{iR} + \mu_R dn_R \end{aligned} \quad (3.6)$$

$$\sum_i n_{iR} d\bar{\mu}_{iR} + n_R d\bar{\mu}_R + \bar{V} d\sigma = \sum_i n_{iR} d\mu_{iR} + n_R d\mu_R = 0. \quad (3.7)$$

Поскольку «полные» ( $\bar{\mu}_{i,R}$ ) и «внутренние» ( $\mu_{iR}$ ) химические потенциалы компонентов адсорбционного раствора (аналогично  $\bar{\mu}_R$  и  $\mu_R$ ) связаны соотношениями [1,3,5,22]:

$$\begin{aligned} \bar{\mu}_{iR} &= \mu_{iR}^\circ + RT \ln z_{iR} \gamma_{iR} - s_{iR} (\sigma - \sigma_{iR,ct}) = \\ &= \mu_{iR}^\circ + s_{iR} \sigma_{iR,ct} + RT \ln z_{iR} \gamma_{iR} - s_{iR} \sigma = \\ &= \mu_{iR}^{\circ 8} + RT \ln z_{iR} \gamma_{iR} - s_{iR} \sigma = \mu_{iR} - s_{iR} \sigma \end{aligned} \quad (3.8)$$

и, следовательно, с учетом (3.5):

$$\sigma \left( \sum_i s_{iR} dn_{iR} + s_R dn_R \right) = \sigma d\bar{V}, \quad (3.9)$$

$$\left( \sum_i s_{iR} n_{iR} + s_R n_R \right) d\sigma = \bar{V} d\sigma. \quad (3.10)$$

Здесь и далее:  $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln z_i \gamma_i$  — химические потенциалы компонентов объемной фазы (в случае жидких растворов  $\bar{\mu}_i$  и т. п.);  $z_i = c_i / (c_{i,ct.}, z_{iR} = c_{iR} / c_{iR,ct.}, z_R = c_R / c_{R,ct.}$  — безразмерные концентрации компонентов объемного и адсорбционного растворов,  $c_i, c_{i,ct.}, c_{iR}, c_{iR,ct.}, c_R, c_{R,ct.}, \gamma_i, \gamma_{iR}, \gamma_R$  — концентрации (моль·л<sup>-1</sup>, моль·кг<sup>-1</sup>) и соответствующие коэффициенты активности компонентов в равновесных фазах и в выбранных

стандартных состояниях (при одновременном описании адсорбции из одно- и многокомпонентных объемных фаз все обозначения для однокомпонентных систем используются с индексом «штрих», например  $z'_{iR}$ ,  $\gamma'_{R(i)}$  и т. д.);  $\sigma_{iR, ст}$ ,  $\sigma_{R, ст}$  — поверхностное натяжение или внутреннее давление в адсорбционной фазе в выбранных для данных компонентов стандартных состояниях.

Для рассматриваемых закрытых систем при любых постоянных  $P$ ,  $T$ ,  $\bar{V}$  (3.6) при равновесии равно нулю, а из (3.5) получим

$$\sum_i s_{iR} dn_{iR} + s_R dn_R = 0, \quad (3.11)$$

Совместное решение (3.6) и (3.11) приводит к исходным условиям межфазового равновесия в СТА [3-5]:

$$\frac{\bar{\mu}_{AR} - \mu_A}{s_{AR}} = \frac{\bar{\mu}_{BR} - \mu_B}{s_{BR}} = \dots = \frac{\mu_R}{s_R}, \quad (3.12)$$

и, соответственно,

$$\frac{\mu_{AR} - \mu_A}{s_{AR}} = \frac{\mu_{BR} - \mu_B}{s_{BR}} = \dots = \frac{\mu_R}{s_R}, \quad (3.13)$$

Соотношения (3.12) и (3.13) подтверждают возможность рассмотрения адсорбционных процессов как соответствующих квазихимических реакций, позволяют исключить из конечных уравнений экспериментально не измеряемые величины  $\sigma$  и в сочетании с (3.8) приводят к уравнениям типа закона действующих масс, отличающихся от классического варианта последних лишь тем, что  $\beta_i$ ,  $\beta$  зависят в общем случае от температуры (см. ниже).

Так, при однокомпонентной адсорбции

$$\bar{K}_i = \frac{z_{iR} \gamma_{iR}}{z_i \gamma_i (z_R \gamma_R)^{1/\beta_i}} = K_i \frac{\gamma_{iR}}{\gamma_R^{1/\beta_i}} \quad (3.14)$$

При адсорбции из двухкомпонентных объемных фаз записываются два уравнения (14) для компонентов А и В, а кроме того условие равновесия процесса (3):

$$\bar{K} = \frac{z_{AR} \gamma_{AR} (z_B \gamma_B)^\beta}{z_A \gamma_A (z_{BR} \gamma_{BR})^\beta} = K \frac{\gamma_{AR}}{\gamma_{BR}^\beta} \quad (3.15)$$

При многокомпонентной адсорбции добавляются соответствующие уравнения (3.14) и (3.15). Здесь и далее  $\bar{K}_i(T)$ ,  $\bar{K}(T)$ ,  $K_i(T, z_{iR})$ ,  $K(T, z_{AR}, z_{BR})$  — термодинамические константы и коэффициенты равновесия процессов (3.1), (3.2) и (3.3) соответственно.

Очевидно, что численные значения  $\bar{K}_i$ ,  $\bar{K}$ ,  $K_i$ ,  $K$  и соответствующих изменений термодинамических функций, характеризующих процессы (3.1)–(3.3), зависят от способа выбора значений  $c_R$ ,  $\beta_i$ ,  $\beta$  и стандартных состояний компонентов в каждой из фаз. Неизменность такого выбора всех перечисленных величин обеспечивает термодинамическую согласованность данных по одно- и многокомпонентной адсорбции различных адсорбтивов на данном адсорбенте.

Рассмотрим эти способы стандартизации применительно к различным адсорбционным системам. Представим себе изотерму адсорбции при  $T < T_{кр}$  какого-либо вещества (А) на микропористом адсорбенте. При достижении концентрации насыщенного пара ( $c_{A,s}$ ) или при контакте с чистой жидкостью ( $\tilde{c}_A^\circ$ ) величина адсорбции достигает значений  $c_{AR}^\circ$ , которую часто считают «предельной». Однако, в этом случае адсорбционная фаза двухкомпонентна ( $AR_{1/\beta_A}$  с концентрацией  $c_{AR}^\circ$  и R с концентрацией  $c_R^*$ ). Измерить экспериментально значения  $c_{AR,макс}$ , т. е. ( $c_R=0$ ), необходимые для определения  $\beta_i$  по (3.4), практически невозможно, поэтому введем некоторый коэффициент  $k < 1$ , определяемый соотношением  $kc_{AR,макс} = c_{AR}^\circ$ . Очевидно, что выбор численного значения  $k$  (например  $k=0,999$ ) определит величину исходной

концентрации адсорбционных центров адсорбента в вакууме ( $c_R^\circ$ ) или значение ( $s_R$ ) и далее  $\beta_i$  и  $c_R$ .

Действительно, если  $M$  - некоторый адсорбтив, принятый за «стандартный», для которого  $\beta_M=1$  при температуре  $T_0$ , то

$$c_R^\circ = c_{MR}^\circ(T_0)/k_M(T_0) = c_{AR}^\circ(T_0)/k_A(T_0)\beta_A(T_0) = \dots \quad (3.16)$$

В соответствии с (3.16) значение  $c_R^\circ$  (и далее  $c_R$ ) определяется произвольно, но однозначно для данного адсорбента выбором стандартного адсорбтива и значениями  $c_{MR}^\circ$  и  $k_M$  при  $T_0$ . В рамках строгой теории необходимо учитывать, что  $k_M=f(T)$  и  $k_M \neq k_A \neq k_B \neq k_i \neq \dots$ .

Имеющийся прецизионный экспериментальный материал показывает, однако, что при современном уровне адсорбционных измерений можно с весьма хорошим приближением принять, что

$$k_M = k_A = k_B = k_i \neq f(T) \quad (3.17)$$

Таким образом, на основе выбора стандартного пара, значения  $T_0$  и  $k_M$ , т. е., по сути дела, стандартного состояния адсорбента, можно однозначно определить все необходимые параметры при адсорбции любых одно- и многокомпонентных систем на данном адсорбенте, поскольку из (3.4), (3.16), (3.17) следует:

$$\beta_i(T) = \frac{s_R}{s_{iR}} = \frac{c_{iR}^\circ(T)}{k c_R^\circ} = \beta_M(T) \frac{c_{iR}^\circ(T)}{c_{MR}^\circ(T)} = \beta_j \frac{c_{iR}^\circ(T)}{c_{jR}^\circ(T)}, \quad (3.18)$$

$$\beta(T) = \frac{c_{jR}^\circ(T)}{c_{iR}^\circ(T)}, \quad (3.19)$$

$$c_R = c_R^\circ - c_{iR}/\beta_i = (c_{iR}^\circ - k c_{iR}/\beta_i)/k\beta_i, \quad (3.20)$$

$$c_R^* = c_{iR}^\circ \frac{1-k}{k\beta_i} \quad (3.21)$$

Значения  $c_{iR}^\circ=f(T)$  определяются экспериментально при адсорбции чистых жидкостей или как параметры соответствующих уравнений теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ) [23](см. главу 5).

Экспериментальные исследования показали, что  $c_{iR}^{\circ}=f(T)$  с хорошей точностью описывается линейным уравнением:

$$\ln c_{iR}^{\circ}(T) = \ln c_{iR}^{\circ}(T_0) - \alpha_{iR}(T - T_0) \quad (3.22),$$

Поскольку (см. (3.18)) зависимостью  $s_R$  (т. е.  $c_R^{\circ}$ ) от температуры можно пренебречь, то изменение  $\beta_i=f(T)$  определяется зависимостью  $c_{iR}^{\circ}=f(T)$  и может быть рассчитана по (3.22). Поскольку для многих адсорбатов значения термических коэффициентов расширения ( $\alpha_{iR}$ ) близки, соответствующая зависимость  $\beta=f(T)$  выражена весьма слабо (1–3% при  $\Delta T \approx 100^{\circ}$ ) и во многих случаях можно принимать, что  $\beta \neq f(T)$ .

Поскольку, далее,  $T_{кр}$  для чистых адсорбтивов значительно меньше  $T_{кр}$  для бинарной системы адсорбат–адсорбент, возможна линейная экстраполяция (3.22) в область  $T > T_{кр}$  (подробнее см. лекцию 7). Это позволяет рассчитывать значения  $c_{iR}$  в закритической области и, следовательно, определять все необходимые параметры по (3.18)–(3.21) для случая адсорбции газов на микропористых адсорбентах.

При выборе стандартных состояний компонентов в равновесных фазах можно ввести традиционные для химической термодинамики стандартные состояния:

$$c_{iR,ст.} = 1 \neq f(T); c_{R,ст.} = 1 \neq f(T); c_{i,ст.} = 1 \neq f(T) \quad (3.23)$$

В этом случае  $\bar{K}_i = \bar{K}_i'$ ,  $K_i = K_i'$ ,  $\bar{K} = \bar{K}'$ ,  $K = K'$ ,  $z_{iR} = c_{iR}$ ,  $z_R = c_R$ ,  $z_i = c_i$ , (все концентрации и константы безразмерны!). Такой выбор стандартных состояний удобен при анализе температурной зависимости адсорбции, поскольку энтальпии адсорбции, рассчитываемые из температурной зависимости  $\bar{K}_i'$ ,  $\bar{K}'$ ,  $K_i'$ ,  $K'$  могут быть сопоставлены с соответствующими величинами теплот адсорбции, определяемыми калориметрически (см. ниже).

Однако, при анализе адсорбционных равновесий и особенно при разработке методов априорного расчета

последних удобно использовать **равновесно согласованные** и в силу этого изменяющиеся с температурой стандартные состояния компонентов в фазах ( $c_{iR}^{\circ}$  равновесно  $c_{i,s}$  (или  $\tilde{c}_i^{\circ}$ )). В отличие от (3.23) такие условия реально достижимы в эксперименте:

$$c_{iR,ст.} = c_{iR}^{\circ} = f(T); c_{R,ст.} = c_R^{\circ} = f(T); c_{i,ст.} = c_{i,s} = f(T) \quad (3.24)$$

При этом естественно дополнительно принять, что отсчетные состояния для  $\gamma_{iR}$  и  $\gamma_R$  совпадают с выбранными стандартными состояниями компонентов, т. е.  $\gamma_{iR,ст.} = 1$ ,  $\gamma_{R,ст.} = 1$ . Следует подчеркнуть, что в отличие от компонентов объемной фазы и **R**, для которых стандартные состояния соответствуют чистым веществам при  $c_i = c_{i,s}$  ( $\tilde{c}_i = \tilde{c}_i^{\circ}$ ) и  $c_R = c_R^{\circ}$ , стандартное состояние для адсорбционных комплексов соответствует двухкомпонентному адсорбционному раствору, в котором  $c_{iR} = c_{iR}$ , а концентрация  $c_R = c_R^*$  (см. (3.21)). В этом случае  $\bar{K}_i = \bar{K}_i$ ,  $K_i = K_i$ ,  $\bar{K} = \bar{K}$ ,  $K = K$  и на основе их температурной зависимости могут быть рассчитаны энтальпии, соответствующие «чистым» теплотам процессов (3.1)–(3.3). Использование равновесно согласованных стандартных состояний компонентов ставит вопрос о способе определения  $c_{i,ст.} = c_{i,s}^*$  при температурах, больших критических ( $T_{кр}$ ) для чистых индивидуальных адсорбтивов. Детальный анализ этого вопроса (см. лекцию 7) показал [24], что значения  $c_{iR}^{\circ}$  и  $c_{i,s}^*$  оказываются равновесно согласованными, если  $c_{iR}$  ( $T > T_{кр}$ ) находятся по (3.22), а значения  $c_{i,s}^*$  при  $T > T_{кр}$  рассчитываются по соотношению:

$$\ln c_{i,s}^* = \bar{A} - \bar{B}/T \quad (3.25),$$

где константы  $\bar{A}$  и  $\bar{B}$  определяются из зависимости  $\ln c_{i,s} = f(T)$  в области температур  $T_{кр} > T > T_{пл}$ . При этом весь аппарат ТОЗМ может быть распространен на область  $T > T_{кр}$  и  $c_i \leq c_{i,s}^*$ .

В случае ограниченно «набухающих» адсорбентов значения  $k_i$  могут заметно различаться из-за энергетических затруднений проникновения молекул адсорбтивов в

адсорбционную фазу, связанных с «созданием» адсорбционного пространства. Однако при этом плотности адсорбатов (в рамках рассматриваемой модели) постоянны и близки к плотностям чистых жидкостей ( $T_{кр} \gg T > T_{пл}$ ). В рамках этого допущения, которое нуждается в дополнительной прецизионной экспериментальной проверке, можно принять, что

$$\beta_i(T) = \frac{s_R}{s_{iR}} = \frac{s_R}{\tilde{v}_i^\circ(T)}, \quad \beta(T) = \frac{\tilde{v}_i^\circ(T)}{\tilde{v}_j^\circ(T)}, \quad (3.26)$$

где  $\tilde{v}_i^\circ$  — мольные объемы чистых жидких адсорбтивов, а значения  $s_R$  и  $s_{iR}$  выбрать произвольно, но так, чтобы для любых адсорбатов  $c_R s_R > c_{iR} s_{iR}$ .

Более детальный анализ таких систем требует накопления экспериментального материала, особенно в случае адсорбции двух- и многокомпонентных флюидов.

Необходимо подчеркнуть, что при адсорбции на жестких микропористых или ограниченно «набухающих» адсорбентах возможно проявление молекулярно-ситовых («геометрических» или «энергетических») эффектов.

Ясно, конечно, что проведенное выше рассмотрение относится к случаю, когда такие эффекты отсутствуют. Если же, например, при адсорбции веществ (А и В) первый из них может заполнить все адсорбционное пространство ( $\bar{V}$ ), а для В доступен только объем  $\bar{V}_B$ , то адсорбция смеси должна рассматриваться в объеме  $\bar{V}_B$ , а в объеме  $\bar{V} - \bar{V}_B$  только однокомпонентная адсорбция А. Соответственно должно быть учтено разделение  $s_R$  на  $s_R(\bar{V}_B)$  и  $s_R(\bar{V} - \bar{V}_B)$  и т. д.

Рассмотрим более подробно применение СТА к описанию равновесия адсорбции из однокомпонентных объемных фаз.

### **Адсорбция однокомпонентных флюидов на «жестких» адсорбентах.**

Исходя из (3.14) и (3.20) или вытекающих из (3.20) соотношений



$$kz_{iR} + z_R = 1, \quad c_{iR}^0 = k\beta c_R^0 \quad (3.27)$$

легко получить с учетом различия в выборе стандартных состояний (3.23) или (3.24) уравнения

$$\bar{K}_i' / (k\beta_i)^{1/\beta_i} = \bar{K}_i'' = \frac{c_{iR} \gamma_{iR}}{c_i \gamma_i [(c_{iR}^0 - k c_{iR}) \gamma_R]^{1/\beta_i}} = K_i'' \frac{\gamma_{iR}}{\gamma_R^{1/\beta_i}} \quad (3.28)$$

$$\bar{K}_i = \frac{z_{iR} \gamma_{iR}}{z_i \gamma_i [(1 - k z_{iR}) \gamma_R]^{1/\beta_i}} = K_i \frac{\gamma_{iR}}{\gamma_R^{1/\beta_i}}. \quad (3.29)$$

представляющие в обобщенном виде уравнения изотерм адсорбции. Преобразуя (3.7) к виду

$$\sum_i c_{iR} d \ln \gamma_{iR} + c_R d \ln \gamma_R + \sum_i d c_{iR} + d c_R = 0 \quad (3.30)$$

и учитывая, что  $d c_R = -\beta_i d c_{iR}$ , можно представить (3.28) (и аналогично (3.29)) в другой форме:

$$\tilde{K}_i = \frac{\bar{K}_i'}{(k\beta_i)^{1/\beta_i} c_{iR}^{c_{iR}^0(1-1/\beta_i)}} = \frac{c_{iR}}{c_i \gamma_i (c_{iR}^0 - k c_{iR})} e^u, \quad (3.31)$$

$$u = \int_{\ln \gamma_{iR}(c_{iR}=0)}^{\ln \gamma_{iR}(c_{iR})} \frac{c_{iR}}{c_R^0 - k c_{iR}} d \ln \gamma_{iR}$$

Интересно рассмотреть некоторые частные случаи:

1. При «идеальной» адсорбции, т. е.  $\gamma_{iR}, \gamma_R, \gamma_i = 1$  и, следовательно,  $\beta_i = 1$ , уравнение (3.28) сводится к уравнению типа Ленгмюра (при переходе от модели СТА к модели Ленгмюра ( $k \rightarrow 1$ )):

$$c_{iR} = \frac{K_i c_{iR}^0 c_i}{1 + K c_i} \quad (3.31a)$$

2. Раствор, образованный молекулами разных размеров ( $\beta_i \neq 1$ ), не может быть идеальным ( $\gamma_{iR} = 1$  и одновременно  $\gamma_R = 1$

при всех  $c_{iR}$ ), однако если  $\gamma_{iR}=1$ , а  $\gamma_R=f(c_{iR})$  изменяется в соответствии с (3.30), то (3.31) также формально сводится к уравнению типа Ленгмюра (при  $\gamma_i=1$ ), но для неидеального адсорбционного раствора.

3. При адсорбции на микропористых адсорбентах зависимости  $\gamma_{iR}=f(c_{iR})$ ,  $\gamma_R=f(c_R)$  могут быть представлены для большой группы адсорбтивов в виде:

$$\gamma_{iR} = c_{iR}^{g_i-1}, \quad (3.32)$$

причем  $g_i$ ,  $g_R$  сохраняют постоянные значения в широком интервале изменения  $c_{iR} > c_{iR}^0 > 0$ , а при  $c_{iR} \rightarrow c_{iR}^0$ ,  $g_i \rightarrow 1$  (при  $c_{iR} \rightarrow 0$ , т. е.  $c_R \rightarrow c_R^0$ ,  $g_R \rightarrow 1$ ). Поскольку из (3.30) следует, что  $g_R = \beta_i g_i$ , то при подстановке (3.32) в (3.28) (при  $\gamma_i=1$ ) могут быть получены соотношения, аналогичные по форме уравнениям Кисарова-Коена и осмотической теории адсорбции [25-27]:

$$c_{iR} = \frac{\tilde{K}'_i c_{iR}^0 c_i^{1/g_i}}{1 + k \tilde{K}'_i c_i^{1/g_i}}, \quad \tilde{K}'_i = \frac{\bar{K}'_i^{1/g_i}}{(\beta_i k)^{(1-1/\beta_i g_i)}} \quad (3.33)$$

которые удовлетворительно описывают изотермы адсорбции на микропористых адсорбентах. Следует подчеркнуть, что уравнение вида (3.33) было получено авторами для частного случая  $\beta_i=1$ . Приведенный вывод показывает, что уравнения Кисарова—Коена и ОТА соответствуют общему случаю адсорбционных растворов с молекулами неодинаковых размеров ( $\beta_i \neq 1$ ).

При выборе других видов зависимости  $\gamma_{iR}$ ,  $\gamma_R$ , от состава адсорбционного раствора могут быть получены уравнения Хилла, Фаулера-Гугпенгейма и т. п.

4. Если адсорбционный раствор образован невзаимодействующими молекулами различных размеров, то (3.28) может быть представлено в линейной форме ( $\gamma_i=1$ ), поскольку в этом случае  $\gamma_{iR} \neq \text{const}$ ,  $\gamma_R \neq \text{const}$ , но  $\gamma_{iR} / \gamma_R^{1/\beta_i} = \text{const}$ :

$$\ln \overline{K}_i^n = \ln \frac{c_{iR}}{c_i} + 1/\beta_i \ln(c_{iR}^\circ - kc_{iR}) \quad (3.34),$$

позволяющей находить  $\beta_i$  из экспериментальных данных. Интересно отметить, что координаты уравнения (3.34) более чувствительны по сравнению с обычно применяемыми координатами линейной формы уравнения Ленгмюра и обработка по (3.34) литературных данных, считавшихся хорошо соответствующими изотермам Ленгмюра ( $\beta_i=1$ ), показала, что для всех систем  $\beta_i \neq 1$ , причем в соответствии со СТА при адсорбции на одном и том же адсорбенте

$$\beta_A : \beta_B : \beta_i : \dots = c_{AR}^\circ : c_{BR}^\circ : c_{iR}^\circ : \dots \quad (3.35),$$

что является дополнительным подтверждением принятой в СТА стехиометрической квазихимической модели.

Если ни одна из частных форм (3.28) (и соответственно (3.29)) не описывает удовлетворительно экспериментальные данные, то необходимо осуществить расчет  $\gamma_{iR}$ ,  $\gamma_R$  и  $\overline{K}_i$ . Соответствующие соотношения могут быть получены при совместном решении (3.14) и (3.30):

$$\beta_i \ln \gamma_{iR} = -\beta_i \int_{\ln K_i^*(z_{iR}=1)}^{\ln K_i^*(z_{iR})} (1 - kz_{iR}) d \ln K_i^* - k(1 - \beta_i)(1 - z_{iR}) \quad (3.36)$$

$$\ln \gamma_R = -\beta_i k \int_{\ln K_i^*(z_{iR}=0)}^{\ln K_i^*(z_{iR})} z_{iR} d \ln K_i^* + k(1 - \beta_i)z_{iR} \quad (3.37)$$

$$\ln \overline{K}_i^* = k \int_0^1 \ln K_i^* dz_{iR} + (1 - k) \ln K_i^*(z_{iR} = 1) - \frac{1}{\beta_i} (1 - \beta_i) \quad (3.38)$$

Ясно, конечно, что значения  $\gamma_{iR}$ ,  $\gamma_R$  не зависят от выбора стандартных состояний компонентов в фазах (3.23) или (3.24), а значение  $\overline{K}_i$  определяется этим выбором.

Помимо строгих соотношений (3.36)–(3.38) значения  $\gamma_{iR}$ ,  $\gamma_R$ ,  $\bar{K}_i$  могут быть оценены в случае микропористых адсорбентов по экспериментальным данным для некоторого «стандартного» (М) пара с использованием свойства «подобия» характеристических кривых (ХК) адсорбции, обоснованных в ТОЗМ (см. главу 5). В этом случае удобно использовать равновесно согласованные стандартные состояния (3.24):

$$K_i = \frac{z_{iR}}{I_i(M)z_M\gamma_M(1 - kz_{iR})^{1/\beta_i}} \quad \text{при всех } z_{iR}=z_M \quad (3.39)$$

$$\ln \gamma_{iR} = I_{i(M)}\gamma_{MR} + (I_{i(M)} - 1)\ln z_{iR}, \quad (3.40)$$

$$\ln \gamma_{R(i)} = \frac{1}{\beta_M} I_{i(M)}\beta_i \ln \gamma_{R(M)} + \ln(1 - kz_{iR}) \left( \frac{1}{\beta_M} I_{i(M)}\beta_i - 1 \right) \quad (3.41)$$

Здесь  $I_{i(M)}$  — коэффициент подобия ХК  $i$ -го адсорбтива по ХК стандартного пара М. Для дальнейшего важно отметить, что, как правило,  $I_{i(M)}\beta_i/\beta_M$  не сильно отличается от единицы и, следовательно,  $\gamma_{R(i)}$ ,  $\gamma_{R(i)}$ ,  $\gamma_{R(M)}$  и т. д. имеют близкие значения. Конечно, уравнения (3.39)–(3.41) верны лишь в том интервале изменения  $z_{iR}$ , в котором выполняется условие  $I_{i(M)} = \text{const} \neq f(z_{iR})$ . По значениям  $\bar{K}'_i(T)$ ,  $\bar{K}_i(T)$  могут быть далее рассчитаны изменения стандартных термодинамических функций процессов (3.1) или (3.2) для двух наборов стандартных состояний компонентов в фазах:

$$\Delta G_i^{\circ'} = \Delta H_i^{\circ'} - T\Delta S_i^{\circ'} = -RT \ln \bar{K}'_i, \quad \frac{d \ln \bar{K}'_i}{dT} = \frac{\Delta H_i^{\circ'}}{RT^2} \quad (3.42)$$

$$\Delta G_i^{\circ} = \Delta H_i^{\circ} - T\Delta S_i^{\circ} = -RT \ln \bar{K}_i, \quad \frac{d \ln \bar{K}_i}{dT} = \frac{\Delta H_i^{\circ}}{RT^2} \quad (3.43)$$

Соотношения (3.42) дают «полные» значения изменений термодинамических функций, а (3.43) — «чистые» значения, отличающиеся от «полных» на соответствующие изменения

термодинамических функций в процессе конденсации пара в жидкость («закритического» пара (газа) при  $T > T_{кр}$  — в «закритическую» жидкость).

Полезно отметить, что при использовании (3.24)  $\Delta G_i^\circ = \Delta G_{R(i)}^\circ$ , т. е. стандартному изменению изобарного потенциала Гиббса для адсорбента, соответствующему его переходу из чистого состояния в раствор с  $c_R = c_R^*$ . Действительно, из (3.13) для адсорбции при  $c_i = c_{i,s}$  следует:

$$\mu_{iR}^\circ - \mu_i^\circ = 1/\beta_i \mu_{R(i)}^* \quad (3.44),$$

где  $\mu_{R(i)}^*$  — химический потенциал адсорбента в адсорбционном растворе при  $c_R = c_R^*$  (см. (3.21)).

Используя (3.44), получим

$$\begin{aligned} \Delta G_i^\circ &= -RT \ln \bar{K}_i = \mu_i^\circ - \mu_{iR}^\circ - \frac{1}{\beta_i} \mu_R^\circ \\ &= \frac{1}{\beta_i} (\mu_{R(i)}^* - \mu_R^\circ) = \Delta G_{R(i)}^\circ \end{aligned} \quad (3.45)$$

Поскольку значения  $\Delta H_i^\circ$  как правило, велики, а изменения энтропии адсорбента (жесткие адсорбенты!) малы, можно с хорошим приближением принять, что

$$RT \ln \bar{K}_i \approx -\Delta H_i \neq f(T) \quad (3.46)$$

Более полная информация о процессах (3.1) или (3.2) может быть получена из анализа зависимостей  $\gamma_{iR}$ ,  $\gamma_R$ , или  $K_i^*$  и дифференциальных мольных термодинамических функций процессов (3.1) или (3.2) от  $z_{iR}$  и температуры.

Соответствующие соотношения легко получить из (3.14), учитывая, что в двухкомпонентном адсорбционном растворе ( $A R_{1/\beta_A}$  и R):

$$RT \ln \gamma_{iR} = \mu_{iR} - \mu_{iR,ид}, \quad RT \ln \gamma_R = \mu_R - \mu_{R,ид}, \quad \mu_i = h_i - TS_i;$$

$$\mathbf{h}_{iR,ид} = \mathbf{h}_{iR,ст} = \mathbf{h}_{iR}^{\circ}, \quad \mathbf{h}_{R,ид} = \mathbf{h}_{R,ст} = \mathbf{h}_{R}^{\circ},$$

$$S_{iR,ид} = S_{iR}^{\circ} - R \ln z_{iR}, \quad S_{R,ид} = S_{R}^{\circ} - R \ln z_R \quad (3.47)$$

Подставляя (3.47) в (3.14), получим (3.48):

$$\begin{aligned} RT \ln K_i &= RT \ln \bar{K}_i - RT \ln \gamma_{iR} + \frac{1}{\beta_i} RT \ln \gamma_R = \\ &= -\Delta H_i^0 + T \Delta S_i^0 - (\mu_{iR} - \mu_{iR,ид.}) + \frac{1}{\beta_i} (\mu_R - \mu_{R,ид.}) = \\ &= -h_{iR}^{\circ} + h_i^{\circ} + \frac{1}{\beta_i} h_R^{\circ} - h_{iR} + h_{iR}^{\circ} + \frac{1}{\beta_i} h_R - \frac{1}{\beta_i} h_R^{\circ} - \\ &+ T(S_{iR}^0 - S_R^0 - S_i^0 + S_{iR} - \frac{1}{\beta_i} S_R - S_{iR}^0 + S_{iR}^0) + RT \ln \frac{z_{iR}}{z_R^{1/\beta_i}} = \\ &= -\Delta H_{i,z}^0 + T \Delta S_{i,z}^{0*} + RT \ln \frac{z_{iR}}{z_R^{1/\beta_i}} = -\Delta H_{i,z}^0 + T \Delta S_{i,z}^0 = -\Delta G_{i,z}^0 \end{aligned}$$

Здесь и далее:  $h_{iR}, h_R, S_{iR}, h_i^{\circ}, h_{iR}^{\circ}, h_R^{\circ}, S_i^{\circ}, S_{iR}^{\circ}, S_R^{\circ}$  — парциальные энтальпии и энтропии компонентов в растворе состава  $z_{iR}$  и значения этих функций в стандартном состоянии (3.24),  $\Delta H_{i,z}^0, \Delta S_{i,z}^0, \Delta G_{i,z}^0$  — дифференциальные мольные изменения термодинамических функций процесса (1) или (2). Из (3.48) следует (аналогично можно получить и соотношения для случая (3.23), см., например, (3.49)):

$$\left( \frac{\partial \ln K_i}{\partial T} \right)_{z_{iR}} = \frac{\Delta H_{i,z}^0}{RT^2}, \quad \left( \frac{\partial \ln K'_i}{\partial T} \right)_{c_{iR}} = \frac{\Delta H_{i,c}^0}{RT^2}, \quad (3.49)$$

$$\Delta G_i^0 = \int_0^1 \Delta G_{i,z}^0 dz_{iR} + (1-k)\Delta G_{i,z}^0 (z_{iR} = 1) + \frac{1}{\beta_i} k(1-\beta_i)RT \quad (3.50)$$

$$\Delta H_i^0 = \int_0^1 \Delta H_{i,z}^0 dz_{iR} + (1-k)\Delta H_{i,z}^0 (z_{iR} = 1) \quad (3.51)$$

$$\Delta S_i^0 = \int_0^1 \Delta S_{i,z}^0 dz_{iR} + (1-k)\Delta S_{i,z}^0 (z_{iR} = 1) - \frac{1}{\beta_i} k(1-\beta_i)R \quad (3.52)$$

Важно подчеркнуть, что при расчете  $K_i'$ ,  $K$  и т. п. при различных температурах необходимо учитывать зависимость  $\beta_i = f(T)$ .

Очевидно, что вид уравнений (3.50) — (3.52) отражает тот факт, что стандартное состояние для  $AR_{1/\beta_A} (z_{AR} = 1)$  представляет собой двухкомпонентный раствор, состав которого  $c_R^*$  зависит от выбора  $k$ .

Интересно отметить, что из (3.48) следует также:

$$RT \ln z_i \gamma_i = RT \ln \frac{c_i \gamma_i}{c_i} = \Delta H_{i,z}^0 - \Delta S_{i,z}^{0*}$$

Таким образом, термодинамическое обоснование идей Поляни-Дубинина о температурной инвариантности ХК, т. е.

$$RT \ln z_i \gamma_i = f(z_{iR}) \neq f(T)$$

заключается в том, что термическая часть энтропии

$$\Delta S_{i,z}^{0*} = 0.$$

## Адсорбция бинарных смесей флюидов на «жестких» адсорбентах.

Прежде всего следует отметить, что уравнение ((3.15) описывает равновесие процесса конкурентной адсорбции (3.3) любой пары (А,В) из многокомпонентной смеси флюидов при любых суммарных величинах адсорбции данных компонентов и в этом смысле является более общим по сравнению с аналогичными уравнениями, полученными различными авторами при описании адсорбции бинарных жидких растворов [9,10,11,19,20].

Аппроксимация  $\gamma_{iR} = f(z_{iR}, z_{jR})$  различными уравнениями, вытекающими из теории жидких растворов, позволяет получить различные частные формы (3.15). Определенный интерес представляют два случая:

1. Если  $\frac{\gamma_{AR}}{\gamma_{BR}^\beta} = \text{const.}$  достаточно широком интервале изменения  $z_{AR}$ ,  $z_{BR}$  или вдоль линии  $z_{AR} + z_{BR} = \text{const.}$ , то, представляя (3.15) в линейной форме ( $\gamma_A, \gamma_B = 1$ ):

$$\ln \frac{z_{AR}}{z_A} = \ln \bar{K}_{AB} - \beta \ln \frac{z_{BR}}{z_B} - \ln(\text{const.}) \quad (3.55)$$

можно определить  $\beta$  из экспериментальных данных и сравнить с  $\beta = \frac{c_{BR}^0}{c_{AR}^0}$ , рассчитанным по (3.19). Во всех возможных случаях значения  $\beta$  по (3.55) и по (3.19) [3]) совпали практически точно.

2. Если, как и в случае однокомпонентной адсорбции,  $\frac{\gamma_{iR}}{\lambda_{R(A,B)}^{1/\beta_i}} = \text{const.}$ , то общее уравнение парциальной изотермы адсорбции какого-либо компонента (А) при использовании условий (3.23)



$$\bar{K}_{A(B)} = \frac{c_{AR} \gamma_{AR}}{c_A \gamma_A [c_{R(A,B)} \gamma_{R(A,B)}]^{1/\beta_A}} \quad (3.56)$$

переходит в уравнение, аналогичное уравнению Ленгмюра, но для нелокализованной адсорбции смеси флюидов с молекулами разных размеров

$$\bar{K}_{A(B)} = \frac{c_{AR}}{c_A \gamma_A \left[ \frac{c_{AR}^0}{\beta_A k} - (1/\beta_A) c_{AR} - (1/\beta_B) c_{BR} \right]^{1/\beta_A}} \quad (3.57)$$

И точно соответствует ему, если  $\beta_i, \gamma_A, k=1$ .

Как уже отмечалось, термодинамический анализ процессов конкурентной адсорбции целесообразно проводить вдоль сечения  $z_{AR} + z_{BR} = \text{const}$ , т. е.  $z_R = \text{const}$ . В этом случае по экспериментальным значениям  $c_i, c_{iR}, z_i, z_{iR}$  рассчитывают  $K, N_{iR}, \theta$ , и анализируют зависимость  $K$  от  $N_{AR}$ , ( $1 \geq N_{AR} \geq 0$ ) вдоль различных постоянных сечений  $1/k > \theta > 0$ . Из соображений баланса следует, что:

$$z_R + k z_{BR} + k z_{AR} = 1, \quad z_R = 1 - k\theta, \quad \beta c_{AR}^0 = c_{BR}^0$$

$$\theta = \frac{\beta c_{AR} + c_{BR}}{\beta c_{AR}^0} = z_{BR} + z_{AR} = \frac{1 - z_R}{k} \quad (3.58)$$

$$N_{AR} = \frac{\beta c_{AR}}{\beta c_{AR} + c_{BR}} = \frac{z_{AR}}{\theta}, \quad N_{BR} = \frac{z_{BR}}{\theta}, \quad N_{AR} + N_{BR} = 1$$

Здесь  $\theta$  - суммарная доля заполнения адсорбционного объема ( $\bar{V}$ ) суммой адсорбатов (A+B) по отношению к заполнению при стандартных условиях ( $\theta=1$ ). Очевидно, что значения  $\theta > 1$  ( $\theta_{\text{max}} = 1/k$ ) могут достигаться при

адсорбции жидкостей при дополнительном гидростатическом давлении;  $N_{iR}$  -объемная доля i-го компонента от объема, занятого смесью адсорбатов (A+ B).

Расчет значений  $K$ ,  $\gamma_{AR}$ ,  $\gamma_{BR}$ , и  $\gamma_{R(A,B)}$  при адсорбции двухкомпонентных флюидов при  $T_1$  может быть проведен по соотношениям (3.59)-(3.64), которые получаются при совместном решении (3.14), записанных для каждого компонента, и (3.30). Так, если имеются экспериментальные зависимости  $\ln K_{A(B)}$ ,  $\ln K_{B(A)}$  и соответственно  $\ln K$  от  $N_{AR}$  при  $\theta = \text{const.}$  и соответствующие изотермы адсорбции паров A и B, то расчетные уравнения имеют вид :

$$\ln \gamma_{AR}(N_{AR}, \theta) = \ln \gamma_{AR}(\theta_A = \theta) - k\theta(1 - N_{AR}) \ln K(N_{AR}, \theta) - \int_{N_{AR}}^1 \ln K dN_{AR} - [(1 - N_{AR})(1 - \beta)] - (1 - k\theta) [\ln K_{A(B)}(N_{AR}, \theta) - \ln K_{A(B)}(N_{AR} = 1, \theta)] \quad (3.59)$$

$$\beta \ln \gamma_{BR}(N_{AR}, \theta) = \ln \gamma_{BR}(\theta_B = 0) + k\theta [N_{AR} \ln K(N_{AR}, \theta) - \int_0^{N_{AR}} \ln K dN_{AR} - N_{AR}(1 - \beta)] - \beta(1 - k\theta) [\ln K_{B(A)}(N_{AR}, \theta) - \ln K_{B(A)}(N_{AR} = 0, \theta)] \quad (3.60)$$

$$\ln \gamma_{R(A,B)}(N_{AR}, \theta) = \ln \gamma_{R(A)}(\theta_A = 0) + k\beta\theta [N_{AR} \ln K_{A(B)}(N_{AR}, \theta) - \ln K_{A(B)}(N_{AR} = 1, \theta) + \int_{N_{AR}}^1 \ln K_{A(B)} dN_{AR} + (1 - N_{AR})(1 - \beta)] + k\beta\theta [(1 - N_{AR}) \ln K_{B(A)}(N_{AR}, \theta) - \int_{N_{AR}}^1 \ln K_{B(A)} dN_{AR}] \quad (3.61)$$

$$\ln \bar{K} = \int_0^1 \ln K dN_{AR} + 1 - \beta + \ln M_{AB}(\theta) \quad (3.62)$$

$$\ln \bar{K}_{A(B)} = \ln \bar{K}_A; \ln \bar{K}_{B(A)} = \ln \bar{K}_B \quad (3.63)$$

$$\begin{aligned} \ln M_{AB} = \ln \gamma_{AR}(\theta_A = \theta) - \beta \ln \gamma_{BR}(\theta_B = \theta) - \\ - \frac{1 - k\theta}{k\beta_A \theta} [\ln \gamma_{R(B)}(\theta_B = \theta) - \ln \gamma_A(\theta_A = \theta)] \end{aligned} \quad (3.64)$$

Ясно, конечно, что значения  $\ln M_{AB}$  не зависят от  $N_{AR}$  и могут быть рассчитаны по изотермам адсорбции компонентов А и В для любых значений  $\theta$ . Важно подчеркнуть, что в результате одинакового выбора адсорбента как компонента системы при адсорбции одно- и многокомпонентных флюидов значения  $\bar{K}$  могут быть рассчитаны только по изотермам адсорбции компонентов (А и В), поскольку из (3.1)-(3.3) следует, что

$$\ln \bar{K} = \ln \bar{K}_A - \beta \ln \bar{K}_B \quad (3.65)$$

Сопоставление значений  $\bar{K}$  (3.62) и  $\bar{K}$  (3.65) служит хорошим критерием термодинамической согласованности (т. е. экспериментальной корректности) данных по адсорбции из одно- и двухкомпонентных флюидов. Как и в случае однокомпонентной адсорбции, использование (3.23) и (3.24) приводит к двум наборам («полным» и «чистым») значений изменений стандартных термодинамических функций, характеризующих процесс (3):

$$\Delta G^{\circ'} = \Delta H^{\circ'} - T\Delta S^{\circ'} = -RT \ln \bar{K}, \quad \frac{d \ln \bar{K}}{dT} = \frac{\Delta H^{\circ'}}{RT^2} \quad (3.66)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -RT \ln \bar{K}, \quad \frac{d \ln \bar{K}}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (3.67)$$

Поскольку состояние адсорбционной фазы в микропорах практически не зависит от агрегатного состояния флюидной фазы (жидкость или пар), то при использовании (3.24)

$$K(\text{ж})=K(\text{пар}) \quad (3.68)$$

При наличии зависимости  $\ln K=f(N_{AR})$  при адсорбции жидких растворов и данных о  $\gamma_i$ - можно рассчитать ( $\gamma_i(\text{пар})=1$ ) аналогичную зависимость для адсорбции из паровой фазы при любых  $\theta > 0,2$  [8, 23].

### Литература.

1. Гиббс Дж.В.// Термодинамика. Статистическая механика. Наука, Москва,1982.
2. Лопаткин А.А.// Теоретические основы физической адсорбции. Изд-во МГУ, 1983.
3. Tolmachev A.M. // Langmuir, 1991, no. 7, p. 1400.
4. Толмачев А. М. // Журн. физич. химии, 1973, Т. 47, с. 2629.
5. Толмачев А. М. // Журн. физич. химии, 1973, Т. 52, с. 1050.
6. Толмачев А. М. // Журн. физич. химии, 1985, Т. 59, с. 2764.
7. Толмачев А. М., Белоусова М. Е.// Вестн. Моск. Ун-та, Серия 2, Химия, 1988, Т. 29, № 4, с. 257
8. Артюшина Г.Г., Толмачев А. М. // Вестн. Моск. Ун-та, Серия 2, Химия, 1988, Т. 29, № 6, с. 571.
9. Ларионов О.Г.// Дис. д-ра. хим. наук, ИФХ АН СССР, Москва, 1975.
10. Ларионов О.Г. , Якубов Э.С. // Журн. физич. химии, 1982, Т. 56, С. 1523
11. Butler J.A.V. //Proc. R. Soc. London, A 1932, 135A (2), p. 348
12. Hill T. L. //Adv. Catal. Related Subj., 1952, 4, p. 211.
13. Hansen R. S. // J. Phys. Chem., 1962, vol. 66, p. 410.
14. Everett D. H. //Trant. Faraday Soc., 1964, vol. 60, pp. 1083 and

- 1966; vol. 61, p. 2478.
15. Shay J., Nagy L. G. // J. Colloid Interface Sci., 1972, vol. 38, p. 302.
  16. Shay J. //Pure Appl. Chem., 1976, vol. 48, p. 393.
  17. Sircar S., Myers A. L. //Adsorpt. Sci. Technol., 1985, vol. 2, p. 69.
  18. Sircar S., Myers A. L. //Sep. Sci. Technol., 1986, vol. 21, p. 635.
  19. Everett D. H., Podoll R. T. // Colloid Sci., 1979, vol. 3, p. 63.
  20. Davin J., Everett D. H. //Colloid Sci., 1983, vol. 4, p. 84.
  21. Bering B.P., Maiers A.L., Serpinsky V.V. //Докл. АН СССР, 1970, Т. 193, p. 119.
  22. Русанов А.И.// Фазовые равновесия и поверхностные явления. Химия, Л, 1967.
  23. Dubinin M.M. //Prog. Surf. Membr.Sci., 1975, vol. 9, p.1
  24. Толмачев А.М., Анучин К.М., Бибин А.В., Крюченкова Н.Г., Фомкин А.А./Коллоидный журнал, 2012, Т. 74, № 1, с. 1.
  25. Cohen G. // These Doct. Sci. Appl., Fac. Sci.Univ., Grenoble, 1967.
  26. Кисаров В.М.// Журн. физич. химии, 1969, Т. 43, №4. с. 1037.
  27. Якубов Т.С.// Дис. канд. хим. наук, ИФХ АН СССР, Москва, 1979.

#### Глава 4.

#### Термодинамика адсорбированных растворов.

Математический аппарат стехиометрической теории адсорбции (СТА) был развит с использованием шкалы молярных концентраций компонентов адсорбированных растворов. Однако практически все термодинамические и

молекулярные модели объемных растворов развиты с использованием шкалы мольных долей. Поэтому для сравнения свойств объемных и адсорбированных растворов и распространения на последние моделей, успешно используемых при описании свойств объемных растворов неэлектролитов, удобно перейти к использованию этой концентрационной шкалы и в рамках СТА.[1-5].

В этой главе будут рассмотрены соотношения для расчетов коэффициентов активности компонентов адсорбированных растворов при адсорбции индивидуальных паров, т. е. для двухкомпонентных адсорбированных растворов (адсорбционные комплексы – свободные адсорбционные центры), и для адсорбции бинарных паровых или жидких смесей, т.е. для соответствующих трехкомпонентных растворов.

При практических расчетах возникает неопределенность, связанная с тем, что в рамках строгой теории значения  $C'_{iR}$  могут быть экспериментально получены лишь при давлениях паров соответствующих компонентов, стремящихся к бесконечности, а реально определяются (по теории объемного заполнения микропор ТОЗМ) значения  $C^0_{iR} = kC'_{iR}$ , соответствующие адсорбции при давлении насыщенного пара компонента ( $P_{i,s}$ ). Оценки, полученные при расчетах фазовых диаграмм, показали, что для любых адсорбатов и температур можно приближенно принять постоянное значение  $k=0.999$  (можно показать, что варьирование значения  $k$  в интервале  $0.995 < k < 0.999$  практически не влияет на результаты расчетов). Поскольку значения  $C^0_{iR}$  и  $C'_{iR}$  мало отличаются, при выборе стандартных состояний компонентов адсорбированного раствора и отсчетных состояний для соответствующих коэффициентов активности используются значения  $C^0_{iR}$  и, соответственно,  $X_{iR} \cong 1$  [1].

С учетом сказанного выше уравнения для термодинамических констант равновесия адсорбции (см. уравнение 3.14),

компонентов бинарной смеси ( $\bar{K}_{i(j)}$ ) и взаимного вытеснения (см. 3.15) ( $\bar{K}_{ij}$ ) и соответствующих коэффициентов равновесия ( $K_{i(j)}$ ,  $K_{ij}$ ) с использованием шкалы мольных долей могут быть представлены в виде:

$$\bar{K}_{i(j)} = \frac{x_{iR} \gamma_{iR}}{z_i \gamma_i (x_R \lambda_R)^{1/\beta_i}} = K_{i(j)} \frac{\gamma_{iR}}{(\gamma_R)^{1/\beta_i}} \quad (4.1)$$

$$\bar{K}_{ij} = \frac{x_{iR} \gamma_{iR} (z_j \gamma_j)^\beta}{z_i \gamma_i (x_{jR} \lambda_{jR})^\beta} = K_{i(j)} \frac{\gamma_{iR}}{(\gamma_{jR})^\beta} \quad (4.2)$$

где:  $z_i = \frac{P_i}{p_{i,s}}$  - относительные давления паров компонентов при адсорбции смесей паров или  $z_i = x_i$  - мольные доли компонентов в объемном жидком растворе,

$$x_{iR} = \frac{c_{iR}}{c_{AR} + c_{BR} + c_R}, \quad c_R = \frac{c_{AR}^0}{k\beta_A} - \frac{c_{AR}}{\beta_A} - \frac{c_{BR}}{\beta_B} \quad (4.3)$$

$\gamma_i, \gamma_{iR}, \gamma_R$  - соответствующие коэффициенты активности, отнесенные к шкале мольных долей,  $c_{iR}, c_R$  - концентрации компонентов адсорбированного раствора (моль.кг.<sup>-1</sup>).

Для расчета коэффициентов активности компонентов адсорбированного раствора по экспериментальным значениям  $K_{i(j)}$  при адсорбции бинарных смесей два уравнения (4) для компонентов А и В после их логарифмирования и дифференцирования по составу раствора решаются совместно с уравнением Гиббса-Дюгема, которое при постоянных Р,Т может быть для адсорбционной фазы представлено в виде:

$$\begin{aligned}
 & x_{AR} d \ln \bar{\mu}_{AR} + x_{BR} d \ln \bar{\mu}_{BR} + x_R d \ln \bar{\mu}_R + \bar{V} d \sigma = \\
 & x_{AR} d \ln \mu_{AR} + x_{BR} d \ln \mu_{BR} + \mu_R d \ln \mu_R = \quad (4.4), \\
 & x_{AR} d \ln \lambda_{AR} + x_{BR} d \ln \gamma_{BR} + x_R d \ln \gamma_R = 0
 \end{aligned}$$

поскольку полные ( $\bar{\mu}_{iR}$ ) и внутренние ( $\mu_{iR}$ ) (по терминологии Гиббса) химические потенциалы компонентов адсорбционного раствора связаны соотношением, учитывающим наличие внутреннего давления ( $\sigma$ ) в порах адсорбента (см. главу 3). Полученные после несложных преобразований дифференциальные уравнения для соответствующих коэффициентов активности:

$$\begin{aligned}
 d \ln \gamma_{AR} = & - \frac{1 - x_{AR} - x_R(1 - \beta_B)}{1 - x_R(1 - \beta_B) - x_{AR}(1 - \beta)} d \ln K_{A(B)} + \\
 & \frac{\beta(1 - x_{AR} - x_R)}{1 - x_R(1 - \beta_B) - x_{AR}(1 - \beta)} d \ln K_{B(A)} \quad (4.5)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 d \ln \gamma_{BR} = & \frac{x_{AR}}{1 - x_R(1 - \beta_B) - x_{AR}(1 - \beta)} d \ln K_{A(B)} - \\
 & \frac{\beta x_{AR} + \beta_B x_{RR}}{1 - x_R(1 - \beta_B) - x_{AR}(1 - \beta)} d \ln K_{B(A)} \quad (4.6)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 d \ln \gamma_R = & \frac{\beta_B x_{AR}}{1 - x_R(1 - \beta_B) - x_{AR}(1 - \beta)} d \ln K_{A(B)} + \\
 & \frac{\beta_B(1 - x_{AR} - x_R)}{1 - x_R(1 - \beta_B) - x_{AR}(1 - \beta)} d \ln K_{B(A)} \quad (4.7)
 \end{aligned}$$

удобно интегрировать вдоль сечений, соответствующих произвольным, но постоянным значениям  $x_R$ . Однако, при адсорбции из паровой фазы равновесные соотношения получаются, обычно, при несколько изменяющихся значениях суммарной адсорбции компонентов А и В и  $c_R$ ,  $x_R$ . Они легко



пересчитываются к средним постоянным значениям  $c_R$  с использованием «свойства подобия» [4,5,6] (см. главу 6).

При этом значения  $X_R$  изменяются с изменением состава адсорбированного раствора, поскольку (см. соотношения (4.3) при постоянном значении  $c_R$  суммарные концентрации компонентов А и В в ограниченном объеме адсорбированного раствора изменяются из-за различий их молярных объемов.

По этой же причине при адсорбции жидких смесей  $x_R$  (в отличие от  $c_R$ )-переменная величина. В этой связи уравнения (4.5-4.7) можно преобразовать к более удобному для практического использования виду, используя (4.3) и очевидные балансовые соотношения:

$$z_{iR} = \frac{c_{iR}}{c_{iR}^0}, \theta_{AB} = \frac{\beta c_{AR}}{\beta c_{AR} + c_{BR}}, N_{AR} = \frac{\beta c_{AR}}{\beta c_{AR} + c_{BR}} = \frac{z_{AR}}{\theta_{AB}},$$

$$\left[ \ln K = \frac{\ln K_{A(B)}}{\beta \ln K_{B(A)}} \right]_{\theta_{AB}=\text{const.}} \quad (4.8)$$

где:  $\theta_{AB}$  - степень заполнения объема микропор суммой адсорбатов (А,В),  $N_{AR}$  - доля суммарно занятого объема микропор, соответствующая компоненту А.

После соответствующих преобразований и замены переменных при интегрировании получим зависимости соответствующих коэффициентов активности (в шкале молярных долей) от  $N_{AR}$  для любых постоянных значений  $\theta_{AB}$ :

$$\ln \gamma_{AR}(N_{AR}) = \ln \gamma_{AR}(N_{AR} = 1) - k\theta_{AB}(1 - N_{AR}) \ln K_{AB}(N_{AR}) + \quad (4.9)$$

$$+ (1 - k\theta_{AB}) \left[ \ln K_{A(B)}(N_{AR}) - \ln K_{A(B)}(N_{AR} = 1) \right] - k\theta_{AB} \int_{N_{AR}=1}^{N_{AR}} \ln K_{AB}(N_{AR}) dN_{AR}$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{BR}(N_{AR}) = \ln \gamma_{BR}(N_{AR} = 0) + \frac{k\theta_{AB}}{\beta} N_{AR} \ln K_{AB}(N_{AR}) - \\ - (1 - k\theta_{AB}) \left[ \ln K_{B(A)}(N_{AR}) - \ln K_{B(A)}(N_{AR} = 0) \right] - \\ \frac{k\theta_{AB}}{\beta} \int_{N_{AR}=0}^{N_{AR}} \ln K_{AB}(N_{AR}) dN_{AR} \end{aligned} \quad (4.10)$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_R(N_{AR}) = \ln \gamma_R(N_{AR} = 0) + k\theta_{AB} \beta_A N_{AR} \ln K_{AB}(N_{AR}) + \\ + k\beta_B \theta_{AB} \left[ \ln K_{B(A)}(N_{AR}) - \ln K_{B(A)}(N_{AR} = 0) \right] - \\ k\theta_{AB} \beta_A \int_{N_{AR}=0}^{N_{AR}} \ln K_{AB}(N_{AR}) dN_{AR} \end{aligned} \quad (4.11)$$

Очевидно, что полученные зависимости легко пересчитать в соответствующие зависимости от  $x_{AR}$  (при постоянных  $\theta_{AB}$ ,  $c_{AR}$ , но не  $x_R$ ), поскольку значения  $x_{AR}$  и  $N_{AR}$  связаны соотношениями (4.3) и (4.8).

При адсорбции из паровой фазы значения первых членов правых частей уравнений (4.5-4.7) и (4.9-4.11) находятся из данных по адсорбции индивидуальных адсорбтивов для соответствующих значений  $\theta_{AB} = z_{iR}$ , а при адсорбции из растворов ( $\theta_{AB} = 1$ ) в (4.5, 4.6 и 4.9, 4.10) они равны нулю, т.к. соответствуют отсчетным состояниям ( $x_{iR} \cong 1$ ) для коэффициентов активности.

Для адсорбции индивидуальных паров ( $z_{AR} \equiv N_{AR}$ ) после аналогичного вывода получим в дополнение к уравнениям (3.36, 3.37):

$$\ln \gamma_{AR}(z_{AR}) = \ln \gamma_{AR}(z_{AR} = 1) - \ln K_A(z_{AR}) + \ln K_A(z_{AR} = 1) + k[z_{AR} \ln K_A(z_{AR}) - \ln K_A(z_{AR} = 1)] - k \int_{z_{AR}=1}^{z_{AR}} \ln K_A(z_{AR}) dz_{AR} \quad (4.12)$$

$$\ln \gamma_R(z_{AR}) = \ln \gamma_R(z_{AR} = 0) + k\beta_A z_{AR} \ln K_A(z_{AR}) - k\beta_A \int_{z_{AR}=0}^{z_{AR}} \ln K_A(z_{AR}) dz_{AR} \quad (4.13)$$

Важно подчеркнуть, что в этом случае концентрационные зависимости коэффициентов активности будут зависеть от принятых значений  $\beta_i$  (см. выше).

Отметим в заключение, что в большинстве работ по термодинамике адсорбции жидких растворов используется приближенная модель адсорбированного в микропорах раствора, основанная на рассмотрении таких растворов, как двухкомпонентных, т.е. на допущении о полном насыщении адсорбционных центров суммой адсорбатов ( $c_R = 0, k=1$ ) [7-9].

Равновесия процессов (3.1, 3.2), коэффициенты равновесия которых стремятся к бесконечности при  $X_{iR}$ , стремящихся к единице (см.(4.1)), при этом не рассматриваются. В этом случае совместное решение уравнения (4.2) для константы равновесия процесса (3.3) и уравнения Гиббса-Дюгема приводит к следующим уравнениям для коэффициентов активности адсорбатов: ( $\gamma'_{AR}, \gamma'_{BR}$ ):

$$\ln \gamma'_{AR}(N_{AR}) = \ln \gamma'_{AR}(N_{AR} = 1) - (1 - N_{AR}) \ln K_{AB}(N_{AR}) - \int_{N_{AR}=1}^{N_{AR}} \ln K_{AB}(N_{AR}) dN_{AR} \quad (4.14)$$

$$\ln \gamma'_{BR}(N_{AR}) = \ln \gamma'_{BR}(N_{AR} = 0) + \frac{1}{\beta} N_{AR} \ln K_{AB}(N_{AR}) -$$

$$\frac{1}{\beta} \int_{N_{AR}=0}^{N_{AR}} \ln K_{AB}(N_{AR}) dN_{AR}$$

(4.15)

Таблица 4.1. Концентрационные зависимости коэффициентов активности компонентов ( $C_6H_6$ ,  $CCl_4$ ) адсорбированного раствора, рассчитанные по уравнениям (4.9-4.10) ( $\ln \gamma_{iR}$ ) и (4.14-4.15) ( $\ln \gamma'_{iR}$ ) для адсорбции на АУ при 303К.

$X_{C_6H_6R}$	$N_{C_6H_6R}$	$\ln \gamma_{C_6H_6R}$	$\ln \gamma_{CCl_4R}$	$\ln \gamma'_{C_6H_6R}$	$\ln \gamma'_{CCl_4R}$
0	0	-6,92*	0	-6,93*	0
0,12	0,10	-2,46	-0,25	-2,47	-0,25
0,18	0,16	-1,45	-0,42	-1,45	-0,42
0,23	0,20	-0,96	-0,55	-0,97	-0,55
0,29	0,25	-0,59	-0,67	-0,60	-0,67
0,37	0,33	-0,34	-0,79	-0,35	-0,79
0,43	0,39	-0,23	-0,87	-0,23	-0,87
0,60	0,56	-0,089	-1,02	-0,09	-1,02
0,69	0,65	-0,054	-1,08	-0,055	-1,08
0,79	0,76	-0,037	-1,13	-0,037	-1,13
0,86	0,84	-0,024	-1,19	-0,024	-1,19
0,910	0,895	-0,014	-1,27	-0,014	-1,28
0,933	0,922	-0,009	-1,34	-0,009	-1,34
0,962	0,956	-0,003	-1,44	-0,003	-1,45
0,985	0,984	-0,0005	-1,55	-0,0005	-1,55
0,999	1	0	-1,62*	0	-1,63*

В таблице 4.1 приведены значения соответствующих коэффициентов активности, рассчитанные по экспериментальным данным для адсорбции раствора  $C_6H_6$ - $CCl_4$  [7] по соотношениям (4.9, 4.10) и (4.14, 4.15). Как и следовало

ожидать (малые значения  $c^*_r$ , принятые в строгой модели), различия в полученных значениях коэффициентов активности не превышают нескольких процентов, однако, использование строгой модели позволяет согласовывать данные по адсорбции индивидуальных паров и соответствующих растворов, а приближенная модель нет. При этом ограниченность объема адсорбированного в микропорах раствора приводит к необходимости прямого учета стехиометрии взаимного вытеснения компонентов и не позволяет построить полностью аналогичные модели для объемных и адсорбированных растворов.

Микропористые адсорбенты (активные угли, цеолиты) являются микрогетерогенными системами (ячейки в цеолитах, поры в микрокристаллах активных углей). Однако в рамках феноменологической термодинамики учесть локальные концентрации адсорбатов (и их распределение) не удастся, и все исследования проводятся с использованием экспериментально определяемых «средних» концентраций. При этом, как было показано в многочисленных работах, адсорбционную фазу можно рассматривать как условно «гомогенную», применяя для описания ее свойств аппарат теории гомогенных растворов. Так, в наших работах было показано, что модель Оно-Кондо, первоначально предложенная для описания равновесия жидкие растворы – пар, количественно описывает равновесия адсорбции индивидуальных паров и бинарных жидких растворов на микропористых активных углях с физически достоверными значениями параметров, а затем была установлена возможность количественно описания концентрационных зависимостей коэффициентов активности компонентов адсорбированных растворов с использованием модели НРТЛ, разработанной для гомогенных объемных растворов. Рассмотрим кратко результаты этих работ [2-5].

Уравнения модели НРТЛ, применительно к описанию концентрационных зависимостей коэффициентов активности  $(\gamma_i, \gamma_{iR})$  компонентов объемных (4.16) и адсорбированных (4.17) растворов от их мольного состава  $(x_i, x_{iR})$  имеют вид:

$$\ln \gamma_i = x_j^2 \left[ \tau_{ji} \frac{\exp(-2\alpha\tau_{ji})}{(x_i + x_j \exp(-\alpha\tau_{ji}))^2} + \tau_{ij} \frac{\exp(-\alpha\tau_{ij})}{(x_j + x_i \exp(-\alpha\tau_{ij}))^2} \right] \quad (4.16)$$

$$\ln \gamma_{iR} = x_{jR}^2 \left[ \bar{\tau}_{ji} \frac{\exp(-2\bar{\alpha}\bar{\tau}_{ji})}{(x_{iR} + x_{jR} \exp(-\bar{\alpha}\bar{\tau}_{ji}))^2} + \bar{\tau}_{ij} \frac{\exp(-\bar{\alpha}\bar{\tau}_{ij})}{(x_{jR} + x_{iR} \exp(-\bar{\alpha}\bar{\tau}_{ij}))^2} \right] \quad (4.17)$$

В соответствии с моделью «локального состава» [10] параметры

$$\tau_{ij} = \frac{(\varepsilon_{ij} - \varepsilon_{jj})}{kT}, \quad \tau_{ji} = \frac{(\varepsilon_{ij} - \varepsilon_{ii})}{kT} \quad (4.18)$$

определяют соотношения одинаковых и разных молекул в ближайшем окружении молекул объемного раствора, выбранных в качестве центральных.

При этом энергии взаимодействия одинаковых молекул  $(\varepsilon_{ii}, \varepsilon_{jj})$  находятся из теплот испарения чистых жидкостей, а для разных молекул рассчитываются по соотношению:

$$\varepsilon_{ij} = -(1-t)(\varepsilon_{ii} \times \varepsilon_{jj})^{1/2} \quad (4.19)$$

(все  $\varepsilon$  отрицательны). В случае растворов, адсорбированных в микропорах, ближайшее окружение молекул, выбранных в качестве центральных, будет в значительной степени определяться различием в локальных энергиях взаимодействия

молекул с адсорбционными центрами адсорбента ( $\bar{\varepsilon}_{0i}, \bar{\varepsilon}_{0j}$ ).

Соответственно:

$$\bar{\tau}_{ij} = \frac{(\bar{\varepsilon}_j - \bar{\varepsilon}_{jj} + \bar{\varepsilon}_{01} - \bar{\varepsilon}_{02})}{kT}, \quad \bar{\tau}_{ji} = \frac{(\bar{\varepsilon}_j - \bar{\varepsilon}_{ji} + \bar{\varepsilon}_{02} - \bar{\varepsilon}_{01})}{kT} \quad (4.20)$$

При этом значения локальных энергий взаимодействия молекул с адсорбентом могут, вообще говоря, зависеть от локальной неоднородности поверхности пор даже в случае активных углей, поверхность пор которых «в среднем» часто приближенно рассматривается как однородная, и, вследствие этого, абсолютные значения разностей локальных энергий в (4.20) могут различаться.

Значения соответствующих энергий межмолекулярного взаимодействия в объемных и адсорбированных растворах ( $\bar{\varepsilon}, \bar{\varepsilon}$ ) также могут различаться из-за различий во взаимной ориентации молекул [4].

Для анализа возможности использования уравнений (4.16) и (4.17) для описания концентрационных зависимостей коэффициентов активности объемных и адсорбированных растворов соответствующие «экспериментальные» зависимости находились следующим образом: для объемных растворов они рассчитывались по экспериментальным данным для равновесий жидкость-пар или теплот смешения, а при отсутствии данных - по модели Unifak [11].

В случае адсорбированных растворов экспериментальные изотермы избыточной адсорбции компонентов растворов пересчитывались в изотермы полного содержания по уравнениям, проанализированным ранее (см. уравнения (2.10)), а затем по уравнениям стехиометрической теории адсорбции находились зависимости коэффициентов активности от мольных долей компонентов в адсорбированных растворах для адсорбции индивидуальных паров (4.12, 4.13) и компонентов растворов (9,10).

Параметры уравнений (4.16) и (4.17) находились на основе минимизации отклонений «экспериментальных» и рассчитываемых значений  $\gamma_i, \gamma_{iR}$ .

При этом для всех исследованных 29 объемных и адсорбированных растворов [4], характеризующихся значительными различиями в размерах молекул и в энергиях межмолекулярных взаимодействий ( $\epsilon_{ii}, \epsilon_{jj}, \bar{\epsilon}_{ii}, \bar{\epsilon}_{jj}, \bar{\epsilon}_{0i}, \bar{\epsilon}_{0j}$ ), максимальные относительные отклонения рассчитанных и «экспериментальных» значений коэффициентов активности в интервале составов ( $x_1, x_{iR}$ ) растворов 0.1-0.9 не превышали 3-5%, т.е. возможных экспериментальных ошибок.

Некоторые типичные примеры приведены в табл. 4.2 и 4.3 и на рис. 4.1- 4.3. Аналогичные результаты получены для всех исследованных систем и, таким образом, можно утверждать, что в рамках модели НРТЛ достигается количественное описание концентрационных зависимостей коэффициентов активности, как для объемных, так и для адсорбированных растворов.

Сложнее обстоит дело с анализом физической достоверности параметров уравнений и, прежде всего,  $\tau_{ij}, \tau_{ji}, \bar{\tau}_{ij}, \bar{\tau}_{ji}$ , приведенных в таблицах 4.4 и 4.5.

Хотя модель НРТЛ основана на исходных эмпирических допущениях, оценка допустимых интервалов значений параметров может быть проведена.

Так из данных по теплотам испарения следует, что при  $t$ , близких или равных нулю  $\tau_{ij}$  и  $\tau_{ji}$  должны иметь разные знаки и изменяться в пределах  $|0 \leq \tau \leq 1|$ , что и имеет место для большой группы систем (см. табл. 4.4).



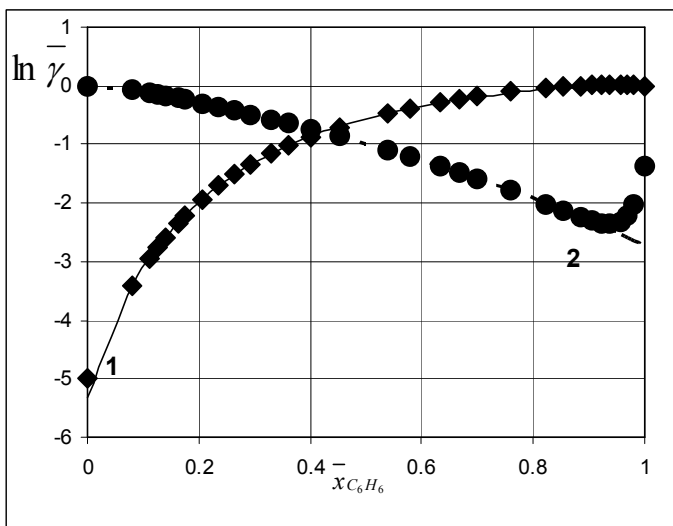


Рис.4.1. Описание экспериментальных зависимостей коэффициентов активности уравнением (4.17): система  $C_6H_6(1)-R(2)$  при 318 К [2].

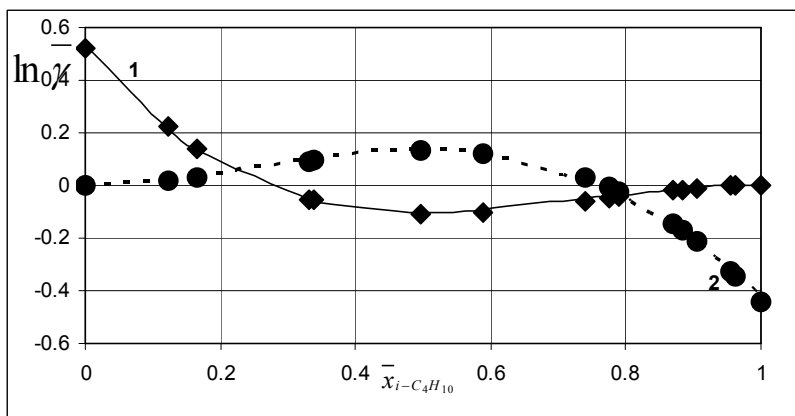


Рис. 4.2. Описание экспериментальных зависимостей коэффициентов активности уравнением (4.17): система изо- $C_4H_{10}-NaX$  при 373К [2].

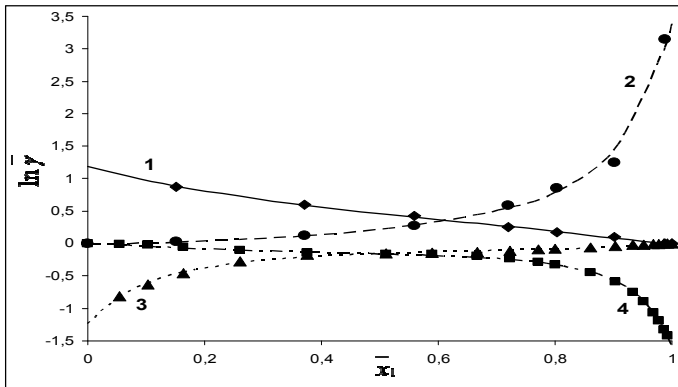


Рис. 4.3. Описание экспериментальных зависимостей коэффициентов активности уравнением (4.17): Системы н-С<sub>14</sub>H<sub>30</sub>(1)-н-С<sub>6</sub>H<sub>14</sub>(2)-ТА95-293К (◆,●) [12] и ССl<sub>4</sub>(3)-изо-С<sub>8</sub>H<sub>18</sub>(4)-АУ-1-303К (■,▲) [7].

Таблица 4.2а. Относительные ошибки ( $\Delta_i\%$ ) описания уравнениями (4.16) концентрационных зависимостей коэффициентов активности компонентов объемного раствора.

<b>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH - изо-C<sub>8</sub>H<sub>18</sub> - 298K</b>				
<b>x<sub>1</sub></b>	<b>ln γ<sub>1</sub></b>	<b>Δ<sub>1</sub> %</b>	<b>ln γ<sub>2</sub></b>	<b>Δ<sub>2</sub> %</b>
<b>0</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>0</b>	<b>0</b>
<b>0,06</b>	<b>2,445</b>	<b>0,91</b>	<b>0,034</b>	<b>19,74</b>
<b>0,12</b>	<b>1,835</b>	<b>-2,39</b>	<b>0,101</b>	<b>17,51</b>
<b>0,27</b>	<b>1,091</b>	<b>0,97</b>	<b>0,272</b>	<b>-3,89</b>
<b>0,38</b>	<b>0,796</b>	<b>1,94</b>	<b>0,414</b>	<b>-3,03</b>
<b>0,54</b>	<b>0,463</b>	<b>1,27</b>	<b>0,696</b>	<b>0,15</b>
<b>0,72</b>	<b>0,206</b>	<b>-0,73</b>	<b>1,142</b>	<b>1,75</b>
<b>0,85</b>	<b>0,088</b>	<b>14,71</b>	<b>1,608</b>	<b>-0,68</b>
<b>0,98</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>2,452</b>	<b>0,89</b>
<b>1,0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>-</b>	<b>-</b>

Таблица 4.2б. Относительные ошибки ( $\Delta_i \%$ ) описания уравнениями (4.17) концентрационных зависимостей коэффициентов активности компонентов адсорбированного на активном угле WS раствора.

<b>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH - изо-C<sub>8</sub>H<sub>18</sub> – WS - 298K</b>				
<b>x<sub>1R</sub></b>	<b>ln <math>\gamma_{1R}</math></b>	<b><math>\Delta_1 \%</math></b>	<b>ln <math>\gamma_{2R}</math></b>	<b><math>\Delta_2 \%</math></b>
<b>0</b>	<b>0,547</b>	<b>0,02</b>	<b>0</b>	<b>0</b>
<b>0,60</b>	<b>0,231</b>	<b>-0,13</b>	<b>0,190</b>	<b>0,69</b>
<b>0,71</b>	<b>0,154</b>	<b>-0,02</b>	<b>0,340</b>	<b>0,15</b>
<b>0,72</b>	<b>0,147</b>	<b>0,00</b>	<b>0,358</b>	<b>0,12</b>
<b>0,77</b>	<b>0,116</b>	<b>0,07</b>	<b>0,451</b>	<b>-0,02</b>
<b>0,79</b>	<b>0,100</b>	<b>0,07</b>	<b>0,508</b>	<b>-0,03</b>
<b>0,85</b>	<b>0,061</b>	<b>0,11</b>	<b>0,684</b>	<b>-0,07</b>
<b>0,86</b>	<b>0,055</b>	<b>0,06</b>	<b>0,720</b>	<b>-0,02</b>
<b>0,89</b>	<b>0,038</b>	<b>0,26</b>	<b>0,837</b>	<b>-0,14</b>
<b>0,92</b>	<b>0,023</b>	<b>0,24</b>	<b>0,977</b>	<b>-0,14</b>
<b>0,92</b>	<b>0,021</b>	<b>0,45</b>	<b>1,006</b>	<b>-0,09</b>
<b>0,95</b>	<b>0,008</b>	<b>0,34</b>	<b>1,189</b>	<b>-0,13</b>
<b>1</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>1,549</b>	<b>-0,10</b>

Однако, если  $1 > t > 0,1$ , что имеет место в растворах с сильными межмолекулярными взаимодействиями (см. табл. 4.5), то и  $\tau_{ij}$ , и  $\tau_{ji}$  будут положительны и могут изменяться в интервале  $0.1 \leq \tau \leq 1 \div 2$ .

При переходе к адсорбированным растворам численные значения и знаки  $\tau_{ij}$  и  $\tau_{ji}$  будут, в основном, определяться различием в энергиях взаимодействия компонентов с адсорбентом и, поэтому, они должны, как правило, иметь разные знаки и могут изменяться (с учетом данных по теплотам адсорбции) в интервале  $|0 \leq \tau \leq 10|$ .

Количественное описание экспериментальных зависимостей для коэффициентов активности возможно и в случае адсорбированных растворов, причем для большинства систем  $\bar{\tau}_{ij}, \bar{\tau}_{ji}$  имеют разные знаки и их значения находятся в физически допустимых пределах. Дополнительное подтверждение физической достоверности параметров  $\bar{\tau}_{ij}, \bar{\tau}_{ji}$  можно получить, сравнивая их значения со значениями, рассчитанными по соотношениям (4.20) из данных ( $\bar{\epsilon}_{ii}, \bar{\epsilon}_{jj}, \bar{\epsilon}_{0i}, \bar{\epsilon}_{0j}$ ), полученных независимо при обработке индивидуальных изотерм адсорбции соответствующих паров на том же адсорбенте в рамках решеточной модели Оно-Кондо (см. ниже)[14].

Таблица 4.3а. Относительные ошибки ( $\Delta_i \%$ ) описания уравнением (4.17) концентрационных зависимостей коэффициентов активности компонентов растворов, адсорбированных на активном угле ТА95 [12,13].

<b>n-C<sub>8</sub>H<sub>18</sub> - n-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> - ТА95-293К</b>				
<b>x<sub>1R</sub></b>	<b>ln γ<sub>1R</sub></b>	<b>Δ<sub>1</sub> %</b>	<b>ln γ<sub>2R</sub></b>	<b>Δ<sub>2</sub> %</b>
<b>0</b>	<b>-0,503</b>	<b>-5,8</b>	<b>0</b>	<b>0</b>
<b>0,09</b>	<b>-0,248</b>	<b>-1,0</b>	<b>-0,01</b>	<b>-8,8</b>
<b>0,26</b>	<b>-0,023</b>	<b>7,49</b>	<b>-0,05</b>	<b>-2,4</b>
<b>0,31</b>	<b>0,011</b>	<b>-3,4</b>	<b>-0,07</b>	<b>-1,0</b>
<b>0,37</b>	<b>0,031</b>	<b>2,66</b>	<b>-0,08</b>	<b>0,06</b>
<b>0,45</b>	<b>0,044</b>	<b>4,05</b>	<b>-0,09</b>	<b>1,05</b>
<b>0,57</b>	<b>0,039</b>	<b>3,78</b>	<b>-0,08</b>	<b>1,12</b>
<b>0,61</b>	<b>0,034</b>	<b>3,29</b>	<b>-0,07</b>	<b>0,73</b>
<b>0,67</b>	<b>0,026</b>	<b>2,26</b>	<b>-0,06</b>	<b>-0,3</b>
<b>0,72</b>	<b>0,020</b>	<b>1,19</b>	<b>-0,04</b>	<b>-1,8</b>
<b>0,76</b>	<b>0,015</b>	<b>0,11</b>	<b>-0,03</b>	<b>-4,2</b>
<b>0,91</b>	<b>0,0023</b>	<b>-5,5</b>	<b>0,034</b>	<b>3,50</b>
<b>1</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0,082</b>	<b>-2,8</b>

Таблица 4.3б. Относительные ошибки ( $\Delta_i$  %) описания уравнением (4.17) концентрационных зависимостей коэффициентов активности компонентов растворов, адсорбированных на активном угле ROTH.

<b>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH-и-C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>- ROTH-298K</b>				
<b>x<sub>1R</sub></b>	<b>ln γ<sub>1R</sub></b>	<b>Δ<sub>1</sub> %</b>	<b>ln γ<sub>2R</sub></b>	<b>Δ<sub>2</sub> %</b>
<b>0</b>	<b>0,239</b>	<b>-0,06</b>	<b>0</b>	<b>0</b>
<b>0,20</b>	<b>0,173</b>	<b>-0,01</b>	<b>0,008</b>	<b>-0,1</b>
<b>0,27</b>	<b>0,152</b>	<b>0,00</b>	<b>0,014</b>	<b>-0,1</b>
<b>0,28</b>	<b>0,147</b>	<b>0,00</b>	<b>0,016</b>	<b>-0,1</b>
<b>0,36</b>	<b>0,123</b>	<b>0,01</b>	<b>0,027</b>	<b>-0,0</b>
<b>0,41</b>	<b>0,110</b>	<b>0,01</b>	<b>0,036</b>	<b>-0,0</b>
<b>0,42</b>	<b>0,105</b>	<b>0,01</b>	<b>0,039</b>	<b>-0,0</b>
<b>0,53</b>	<b>0,076</b>	<b>0,00</b>	<b>0,065</b>	<b>0,00</b>
<b>0,67</b>	<b>0,040</b>	<b>-0,03</b>	<b>0,120</b>	<b>0,01</b>
<b>0,72</b>	<b>0,031</b>	<b>-0,04</b>	<b>0,142</b>	<b>0,01</b>
<b>0,80</b>	<b>0,017</b>	<b>-0,07</b>	<b>0,184</b>	<b>0,00</b>
<b>0,85</b>	<b>0,010</b>	<b>-0,10</b>	<b>0,219</b>	<b>-0,0</b>
<b>1</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0,345</b>	<b>-0,0</b>

Оказалось, например, что для систем I (табл. 4.4), XIV, XVI, XVII (табл. 4.5) значения  $\bar{\tau}_{12}$  равны: -1.3, 3.4, -1.2, -1.3, а  $\bar{\tau}_{21}$ , соответственно: 1.3, -9.7, 1.3, 2.5 и удовлетворительно согласуются с соответствующими значениями, приведенными в таблицах 4.4, 4.5 [5].

Таким образом, можно констатировать, что уравнения модели НРТЛ со значениями параметров, находящимися в физически допустимых интервалах, количественно описывают концентрационные зависимости коэффициентов активности компонентов объемных и адсорбированных растворов.

С другой стороны, отдельные примеры показывают, что уравнения (4.16) и, особенно, (4.17) количественно описывают соответствующие экспериментальные зависимости и в тех случаях, когда значения параметров заведомо не соответствуют физически допустимым, т.е. могут рассматриваться при этом, как хорошие эмпирические аппроксимационные уравнения.

Таблица 4.4. Параметры уравнений (4.16) и (4.17) для объемных и адсорбированных различными активными углями растворов неполярных веществ ( $T=298K$ ): I- $CCl_4$  - изо- $C_8H_{18}$  - АУ, II-  $C_6H_5CH_3$  - $CCl_4$  – БАУ, III-  $C_6H_5CH_3$  – н- $C_6H_{14}$  – R23, IV- н- $C_8H_{18}$  – н- $C_6H_{14}$  – ТА95, V-  $C_6H_5CH_3$  -изо- $C_8H_{18}$  – БАУ, VI- н- $C_6H_{14}$  –изо- $C_8H_{18}$  – ROTH, VII - н- $C_6H_{14}$  – изо- $C_8H_{18}$  – WS, VIII- н- $C_6H_{14}$ -ц- $C_6H_{11}CH_3$ -ROTH, IX- н- $C_6H_{14}$ -ц- $C_6H_{11}CH_3$ -ROTH, X- н- $C_{14}H_{30}$ -н- $C_6H_{14}$ -ТА95, XI- н- $C_{14}H_{30}$ -н- $C_8H_{18}$ -ТА95.

Системы	Параметры					
	$\tau_{12}$	$\tau_{21}$	$\alpha$	$\bar{\tau}_{12}$	$\bar{\tau}_{21}$	$\bar{\alpha}$
I	0,00	0,00	0,00	-1,9	1,10	-1,4
II	0,31	-0,4	-0,4	1,27	-3,61	0,27
III	-0,04	0,57	0,12	8,72	-12,0	-0,1
IV	-0,17	0,17	1,02	1,60	-2,81	-0,2
V	0,85	-0,31	0,16	1,49	-1,28	0,91
VI	0,19	-0,19	0,84	-1,42	0,47	0,65
VII	0,19	-0,19	0,84	-2,51	0,60	0,61
VIII	0,89	-0,86	0,03	-0,71	0,25	1,34
IX	0,89	-0,86	0,02	-1,15	1,15	1,54
X	-0,56	0,54	0,87	2,96	0,71	0,61
XI	-0,36	0,33	0,78	1,72	0,40	1,26

Интересно сравнить свойства объемных и, соответствующих адсорбированных растворов. Если первые характеризуются, как правило, монотонными (положительными или отрицательными) изменениями коэффициентов активности с изменением состава раствора и положительными (и

Таблица 4.5. Параметры уравнений (4.16) и (4.17) для объемных и адсорбированных различными активными углями растворов (298K): XII-  $n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{OH-n-C}_6\text{H}_{14}\text{-R23}$ , XIII-  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3\text{-n-C}_6\text{H}_{13}\text{OH-R23}$ , XIV-  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH-изо-C}_8\text{H}_{18}\text{-AU}$ , XV-  $\text{C}_6\text{H}_6\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH-AU}$ , XVI-  $\text{C}_6\text{H}_6\text{-CCl}_4\text{-AU}$ , XVII-  $\text{C}_6\text{H}_6\text{-изо-C}_8\text{H}_{18}\text{-AU}$ , XVIII-  $\text{C}_6\text{H}_6\text{-CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5\text{-BPL}$ , XIX-  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5\text{-C}_6\text{H}_6\text{-CKT}$ , XX-  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5\text{-ц-C}_6\text{H}_{12}\text{-BPL}$ , XXI-  $\text{C}_4\text{H}_9\text{CH(C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_2\text{OH-ц-C}_6\text{H}_{12}\text{-ROTH}$ , XXII-  $\text{C}_4\text{H}_9\text{CH(C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_2\text{OH-ц-C}_6\text{H}_{12}\text{-ROTH}$ , XXIII-  $\text{n-C}_3\text{H}_7\text{OH-ц-C}_6\text{H}_{12}\text{-ROTH}$ , XXIV-  $\text{n-C}_3\text{H}_7\text{OH - ц-C}_6\text{H}_{12}\text{-WS}$ , XXV-  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH- изо-C}_8\text{H}_{18}\text{-WS}$

Систе- мы	Параметры					
	$\tau_{12}$	$\tau_{21}$	$\alpha$	$\bar{\tau}_{12}$	$\bar{\tau}_{21}$	$\bar{\alpha}$
XII	0,43	2,44	0,57	-3,15	1,32	-0,42
XIII	1,52	0,31	0,59	5,34	-3,02	0,12
XIV	1,85	2,37	0,47	1,92	-11,3	-0,16
XV	2,55	0,95	0,53	18,0	-23,8	-0,01
XVI	0,20	-0,01	0,36	-1,50	3,64	1,29
XVII	0,86	0,012	0,79	-2,25	4,29	0,59
XVIII	0,201	-0,05	0,64	-0,51	0,51	1,77
XIX	-0,04	0,18	0,73	6,45	-8,36	-0,03
XX	0,46	0,70	0,31	1,55	-3,49	-0,28
XXI	0,14	2,07	0,72	0,53	-0,17	0,49
XXII	0,14	2,07	0,72	0,33	0,0	2,40
XXIII	0,89	2,60	0,46	-1,14	3,148	0,06
XXIV	0,9	2,58	0,47	-4,47	6,56	0,02
XXV	1,85	2,36	0,47	1,54	0,0	0,67

изменяющимися от нуля до единицы) значениями  $\alpha$ , то в адсорбированных растворах наблюдается заметный сдвиг в сторону более отрицательных отклонений (часто со сменой знака отклонений) от идеальности и переход от монотонных концентрационных зависимостей коэффициентов активности к зависимостям с экстремумами (системы I,III,IV,XII,1XIV,

XV, XIX, XX) (иногда с переходом от отрицательных отклонений к положительным в экстремумах, см. рис. 4.2). При этом значения  $\bar{\alpha}$  становятся отрицательными.

Такое изменение в концентрационных зависимостях коэффициентов активности и значениях  $\bar{\alpha}$  связано, по-видимому, с заметным вкладом энтропийной составляющей в значения коэффициентов активности. Поскольку энтальпийные и энтропийные составляющие с изменением состава растворов изменяются, как правило, в противоположных направлениях, на концентрационных зависимостях коэффициентов активности могут появляться экстремумы, что и наблюдается для многих систем, указанных выше.

Интересно отметить, что именно для таких систем  $\bar{\alpha}$  принимает отрицательные значения.

Таблица 4.6а . Описание уравнением (4.17) концентрационных зависимостей коэффициентов активности компонентов адсорбированных на цеолитах растворов.

<b>Параксилол - n-C<sub>8</sub>H<sub>18</sub> - NaX- 338K</b>				
<b>x<sub>1R</sub></b>	<b>ln γ<sub>1R</sub></b>	<b>Δ<sub>1</sub>, %</b>	<b>ln γ<sub>2R</sub></b>	<b>Δ<sub>2</sub>, %</b>
<b>0</b>	<b>-2,42</b>	<b>-9,07</b>	<b>0</b>	<b>0</b>
<b>0,30</b>	<b>-2,03</b>	<b>2,09</b>	<b>-0,1</b>	<b>25,1</b>
<b>0,41</b>	<b>-1,73</b>	<b>2,61</b>	<b>-0,26</b>	<b>11,5</b>
<b>0,52</b>	<b>-1,38</b>	<b>1,40</b>	<b>-0,57</b>	<b>2,88</b>
<b>0,59</b>	<b>-1,12</b>	<b>-0,43</b>	<b>-0,89</b>	<b>-0,34</b>
<b>0,65</b>	<b>-0,91</b>	<b>-2,52</b>	<b>-1,23</b>	<b>-1,50</b>
<b>0,74</b>	<b>-0,56</b>	<b>-7,60</b>	<b>-2,03</b>	<b>-0,80</b>
<b>0,80</b>	<b>-0,35</b>	<b>-12,2</b>	<b>-2,74</b>	<b>1,42</b>
<b>1</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>-6,30</b>	<b>11,3</b>



Таблица 4.6б. Описание уравнением (4.17) концентрационных зависимостей коэффициентов активности компонентов адсорбированных на цеолитах растворов.

<b>C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>- ц-C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>-NaX-338K</b>				
<b>x<sub>1R</sub></b>	<b>ln γ<sub>1R</sub></b>	<b>Δ<sub>1</sub>, %</b>	<b>ln γ<sub>2R</sub></b>	<b>Δ<sub>2</sub>, %</b>
<b>0</b>	<b>-0,88</b>	<b>-13</b>	<b>0</b>	<b>0</b>
<b>0,20</b>	<b>-0,64</b>	<b>-6,0</b>	<b>-0,03</b>	<b>-28,5</b>
<b>0,27</b>	<b>-0,57</b>	<b>1,00</b>	<b>-0,05</b>	<b>-21,6</b>
<b>0,79</b>	<b>-0,1</b>	<b>-2,9</b>	<b>-0,61</b>	<b>3,18</b>
<b>0,85</b>	<b>-0,09</b>	<b>1,71</b>	<b>-0,79</b>	<b>0,15</b>
<b>0,92</b>	<b>-0,04</b>	<b>8,09</b>	<b>-1,20</b>	<b>-0,93</b>
<b>0,96</b>	<b>-0,01</b>	<b>9,61</b>	<b>-1,6</b>	<b>0,22</b>
<b>0,97</b>	<b>-0,01</b>	<b>9,47</b>	<b>-1,84</b>	<b>0,40</b>
<b>1</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>-2,46</b>	<b>-0,06</b>

Таблица 4.7. Параметры уравнений (4.16) и (4.17) для объемных и адсорбированных различными цеолитами растворов (303K): I- параксилон- н-C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>-NaX, II- ортоксилон- н-C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>-NaX, III- C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>- ц-C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>-NaX, IV-кумол- н-C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>-NaX, V- псевдокум.-н-C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>-NaX

<b>Систе- мы</b>	<b>Параметры</b>					
	<b>τ<sub>12</sub></b>	<b>τ<sub>21</sub></b>	<b>α</b>	<b>τ̄<sub>12</sub></b>	<b>τ̄<sub>21</sub></b>	<b>ᾱ</b>
<b>I</b>	<b>0,93</b>	<b>-0,47</b>	<b>0,13</b>	<b>1,71</b>	<b>-4,50</b>	<b>0,17</b>
<b>II</b>	<b>1,0</b>	<b>-0,43</b>	<b>0,14</b>	<b>1,30</b>	<b>-6,5</b>	<b>-0,16</b>
<b>III</b>	<b>2,08</b>	<b>-1,51</b>	<b>0,04</b>	<b>-3,47</b>	<b>0,37</b>	<b>-0,41</b>
<b>IV</b>	<b>0,75</b>	<b>-0,75</b>	<b>0,28</b>	<b>2,71</b>	<b>-1,40</b>	<b>1,24</b>
<b>V</b>	<b>0,59</b>	<b>-0,94</b>	<b>0,12</b>	<b>0,66</b>	<b>-5,57</b>	<b>0,04</b>

Это, с нашей точки зрения, подтверждает сделанное выше предположение о том, что этот параметр как бы «исправляет»

модель, построенную без учета различий в размерах молекул компонентов растворов.

Аналогичные результаты получены и при адсорбции на цеолитах (см. таблицы 4.6 и 4.7)[15].

**Возможность использования гомогенной модели микропористых адсорбентов в рамках феноменологической теродинамики может быть продемонстрирована и на примере использования решеточной модели Оно-Кондо, предложенной ими для описания межфазовых равновесий жидкость-пар для двухкомпонентных систем с молекулами одинаковых размеров. Вывод соответствующих уравнений и их применение в различных адсорбционных системах будет рассмотрен в следующей главе.**

### Литература.

1. Толмачев А.М. // Вестн. Моск. Ун-та. Серия 2. Химия, 1991, Т. 32, № 1, с. 10.
2. Толмачев А.М., Годовикова М.И., Егоров Е.Н.. //Журн. физич. химии, 2003, Т. 77, № 9, с. 1721.
3. Толмачев А.М., Годовикова М.И.// Журн. физич. химии, 2003, Т. 77, № 8, С. 1504.
4. Толмачев А.М., Годовикова М.И.// Журн. физич. химии, 2004, Т. 78, № 11, с. 2071.
5. Толмачев А.М., Годовикова М.И, Егорова Т.С. //Журн. физич. химии, 2005, Т. 79, № 1, с. 1.
5. Dubinin M.M.// Progress in Surface and Membrane Sci., New York: Academic, 1975, vol. 9, p. 1.
7. Ларионов О.Г.// Дис. д-ра. хим. наук, ИФХ АН СССР, Москва, 1975.
8. Everett D.H.// Trans. Faradax Soc., 1964, vol. 60, p. 1083.
9. Everett D.H.// Trans. Faraday Soc., 1965, vol. 61, p. 2478.
10. Renon H., Prausnitz J.M. // AIChE Journal, 1968, vol. 14, p. 135.
11. Fredenslund A., Jones R. L., Prausnitz J. M. // AIChE Journal, 1975, vol. 21, p. 1086.

12. Kalies G., Brauer P., Messow U. //J. Colloid Interface Sci., 1999, vol. 214, p. 344.
13. Messow U., Herden H., Brauer P., et al. // Chem. Technol., 1990, vol. 42 (6), p. 255.
14. Толмачев А.М., Трубников О.И. // Журн. физич. химии, 1998, Т.72, № 7, с.1278.
15. Толмачев А.М., Годовикова М.И. // Вестн. Моск. Ун-та. Серия 2. Химия, 2004, Т. 45, № 5, с. 267.

## Глава 5.

### **Описание адсорбционных равновесий растворов, газов и паров на макро и микропористых адсорбентах.**

Описание адсорбционных равновесий, т. е. изотерм адсорбции индивидуальных газов и паров или компонентов бинарных (в общем случае многокомпонентных) смесей (газовых, паровых, жидких) может быть проведено с использованием термодинамических уравнений, рассмотренных в 3 и 4 главах. Однако, необходимость рассчитывать при этом концентрационные зависимости коэффициентов активности, а также определять емкость адсорбционной фазы в рамках метода полного содержания привели к тому, что многие исследователи пытались найти уравнения, позволяющие описывать изотермы адсорбции для возможно более разнообразных типов адсорбционных равновесий. Предлагаемые при этом модели не всегда были термодинамически корректными, но позволяли выводить уравнения хорошо описывающие изотермы адсорбции в определенных системах и (или) получать важные характеристики соответствующих адсорбционных систем. **Очевидно, что наличие уравнений, описывающих**

**экспериментальные данные по равновесию адсорбции, существенно сокращает объем экспериментальных исследований и позволяет получать важные характеристики адсорбционных систем. В этой связи рассмотрим кратко наиболее важные и широко применяющиеся уравнения, полученные как в рамках метода полного содержания, так и метода избытков Гиббса.**

### **Макро- и микропористые адсорбенты. Адсорбция растворов.**

Изотермы избыточной адсорбции компонентов объемных растворов, получаемые при экспериментальном изучении адсорбции из бинарных растворов неэлектролитов, долгое время не удавалось описывать количественно с применением различных эмпирических уравнений [1,2]. Несколько неожиданно хорошие результаты были получены в работах Толмачева и сотр.[3-6] при использовании уравнений, полученных в рамках модели Оно – Кондо [7].

**Дело в том, что модель разработана для регулярных растворов с молекулами одинаковых размеров, а при изучении адсорбции из растворов мы практически всегда имеем дело с молекулами различных размеров.**

**Исключение составляет лишь адсорбция индивидуальных паров на микропористых адсорбентах, когда в качестве «второго» компонента формально используются вакансии, размеры которых всегда равны размерам молекул адсорбата (подробнее см. ниже).**

Вывод уравнений применительно к адсорбционным системам основан на расчете изменения энтропии и энтальпии системы при обмене местами (объемный –адсорбированный растворы) **одинаковых по размерам молекул** компонентов. В этом случае изменение энтропии ( $\Delta S$ ) легко рассчитывается,

а при равновесии изменения  $T\Delta S$  и энтальпии ( $\Delta H$ ) системы равны.

С другой стороны изменение энтальпии системы определяется разницей энергий взаимодействия молекул компонентов в равновесных объемном и адсорбированном растворах [9]. В рамках решеточной модели она также может быть найдена.

При этом в отличие от вывода для **трехпараметрической модели**, приведенного Арановичем, при расчетах изменения энтальпии будем учитывать различие в энергиях взаимообмена  $\Delta$  (для объемного) и  $\bar{\Delta}$  (для адсорбированного растворов):

$$\Delta = 2\varepsilon_{12} - \varepsilon_{11} - \varepsilon_{22}, \quad \bar{\Delta} = 2\bar{\varepsilon}_{12} - \bar{\varepsilon}_{11} - \bar{\varepsilon}_{22} \quad (5.1)$$

Соответствующий этому отличию вывод для двухслойной модели поры приведен ниже с использованием следующих обозначений [6]:

$\Gamma_1$ -избыточная адсорбция 1-го компонента (моль.кг.<sup>-1</sup>);  $a_{i,m}$  - емкость монослоя;  $Y_{0i}$ ,  $Y_i$ , and  $X_i(n)$  - мольные доли первого компонента в исходном и равновесном растворах и в соответствующем адсорбционном слое;  $\varepsilon_{ij}$ ,  $\bar{\varepsilon}_{ij}$ ,  $\varepsilon_{oi}$  - энергии взаимодействия адсорбат-адсорбат в объемном и адсорбированном растворах и адсорбат-адсорбент;  $m_0$ -общее количество молей в исходном растворе;  $g$ - навеска адсорбента (кг.);  $L(n)$  - коэффициент, зависящей от числа слоев адсорбата в щелевидной поре.

Поскольку энергия взаимодействия молекул адсорбата с поверхностью поры убывает с номером слоя, как  $n^3$  [8],  $L(n)=1.12$  для двухслойной модели,  $Z$ ,  $Z_r$ ,  $Z_b$ - общее координационное число, равное 12 и координационные числа, характеризующие взаимодействия молекулы в адсорбционном слое - 6 и с молекулами в соседних слоях - 3:

$$\begin{aligned}
\Delta S/k &= \ln \frac{X_1(1)(1-Y_1)}{Y_1(1-X_1(1))} = -\frac{\Delta H}{kT} = \\
&= \frac{-\bar{\epsilon}_{01} - \bar{\epsilon}_{11}Z_{\Gamma}X_1(1) - \bar{\epsilon}_{11}Z_{\text{B}}X_1(2) - \bar{\epsilon}_{12}Z_{\Gamma}}{kT} + \\
&= \frac{\bar{\epsilon}_{12}Z_{\Gamma}X_1(1) - \bar{\epsilon}_{12}Z_{\text{B}} + \bar{\epsilon}_{12}Z_{\text{B}}X_1(2) - \bar{\epsilon}_{12}ZY_1}{kT} + \\
&= \frac{-\bar{\epsilon}_{22}Z + \bar{\epsilon}_{22}ZY_1 + \bar{\epsilon}_{02} + \bar{\epsilon}_{12}Z_{\Gamma}X_1(1)}{kT} + \\
&= \frac{\bar{\epsilon}_{12}Z_{\text{B}}X_1(2) + \bar{\epsilon}_{22}Z_{\Gamma} - \bar{\epsilon}_{22}Z_{\Gamma}X_1(1)}{kT} + \\
&= \frac{\bar{\epsilon}_{22}Z_{\text{B}}X_1(2) + \bar{\epsilon}_{11}ZY_1 + \bar{\epsilon}_{12}Z - \bar{\epsilon}_{12}ZY_1}{kT} = \\
&= \frac{\bar{\epsilon}_{02} - \bar{\epsilon}_{01}}{kT} - \frac{\Delta}{kT}Y_1 + \frac{\Delta}{kT}X_1(1)Z_{\Gamma} + \\
&= \frac{\Delta}{kT}X_1(2)Z_{\text{B}} + \frac{Z_{\text{B}}(\bar{\epsilon}_{22} - \bar{\epsilon}_{12})}{kT} + \\
&+ \frac{-\bar{\epsilon}_{12}Z_{\Gamma} - \bar{\epsilon}_{22}Z + \bar{\epsilon}_{22}Z_{\Gamma} + \bar{\epsilon}_{12}Z}{kT}
\end{aligned}$$

В результате (с учетом симметрии  $N_1(1)=N_1(2)$ ) получается соотношение:

$$\ln \frac{X_1(1)(1-Y_1)}{Y_1(1-X_1(1))} - \bar{\mathbf{B}} + 9 \frac{\Delta}{kT} X_1(1) - 12 \frac{\Delta}{kT} Y_1 = 0 \quad (5.2),$$

которое отличается другим (по сравнению с трехпараметрической моделью) набором параметров, входящих в константу  $\bar{\mathbf{B}}$ .

$$\bar{B} = L(n) \frac{\bar{\varepsilon}_{02} - \bar{\varepsilon}_{01}}{kT} + \frac{(\bar{\varepsilon}_{22} - \varepsilon_{22})Z_{\Gamma} + (\varepsilon_{12} - \bar{\varepsilon}_{12})Z_{\Gamma}}{kT} + \frac{(\varepsilon_{12} - \varepsilon_{22})Z_B}{kT}$$

и наличием двух параметров  $\Delta$  и  $\bar{\Delta}$ .

Совместное решение (5.2) с

$$\Gamma_{1, \text{рас.}} = a_{1,m} \sum_{n=1}^n [X_1(n) - Y_1] \quad (5.3)$$

и соотношением для экспериментального определения избыточной адсорбции:

$$\Gamma_{1, \text{эксп.}} = m_0 [X_{01} - Y_1] / g \quad (5.4)$$

позволяет получить соотношение (5.5):

$$\Gamma_1 = 2a_{1,m} \frac{\exp(0.5 \frac{2B_{a_{1,m}} + 9 \frac{\bar{\Delta}}{kT} \Gamma_{1, \text{эксп}} - 6 \frac{\Delta}{kT} Y_1 a_{1,m}}{a_{1,m}}) Y_1}{\exp(0.5 \frac{2B_{a_{1,m}} + 9 \frac{\bar{\Delta}}{kT} \Gamma_{1, \text{эксп}} - 6 \frac{\Delta}{kT} Y_1 a_{1,m}}{a_{1,m}}) Y_1 + 1 - Y_1} - Y_1$$

параметры которого находятся минимизацией среднеквадратичных отклонений экспериментальных и рассчитываемых значений  $\Gamma_1$ . Следует подчеркнуть, что решение становится возможным, поскольку число слоев в адсорбционной фазе ограничено (1 или 2 слоя).

Как и при использовании 3-х параметрической модели уравнение (5.5) количественно описывало все наблюдаемые экспериментально типы изотерм избыточной адсорбции (см. ниже), но позволяло получать отдельно характеристики

энергий взаимодействия для объемного ( $\Delta/kT$ ) и адсорбированного в микропорах ( $\bar{\Delta}/kT$ ) растворов.

Соответствующие уравнения модели для адсорбции из растворов на макропористых адсорбентах (вывод полностью аналогичен выводу, приведенному выше для адсорбции на микропористых адсорбентах (см. уравнения 5.1-5.5, обозначения те же), но с использованием только параметра  $\Delta = 2\varepsilon_{12} - \varepsilon_{11} - \varepsilon_{22}$ , поскольку в этом случае параметры  $\Delta$  и  $\bar{\Delta}$  практически неразличимы, имеют вид:

$$\ln \frac{X_1(n)[1 - Y_1]}{Y_1[1 - X_1(n)]} + L(n) \frac{\bar{\varepsilon}_{02} - \bar{\varepsilon}_{01}}{kT} + \frac{z_B(\varepsilon_{12} - \varepsilon_{22})}{kT} + \frac{\Delta}{kT} [z_r X_1(n) + z_B X_1(n-1) + z_B X_1(n+1) - z_0 Y_1] = 0, \quad \Delta = 2\varepsilon_{12} - \varepsilon_{11} - \varepsilon_{22} \quad (5.6)$$

$$\Gamma_i = a_{1,m} \sum_n [X_1(n) - Y_1] \quad (5.7)$$

Выражение в квадратных скобках (5.6) зависит от числа рассматриваемых в модели слоев.

Для наиболее часто реализуемой модели монослойной адсорбционной фазы совместное решение (5.6) и (5.7) приводит к уравнению [3]:

$$\Gamma_1 = a_{1,m} \frac{Y_1[1 - Y_1][1 - \exp(AY_1 + B)]}{Y_1 + [1 - Y_1]\exp(AY_1 + B)} \quad (5.8)$$

с параметрами:

$$A = z_B \Delta/kT, \quad B = -[\bar{\varepsilon}_{02} - \bar{\varepsilon}_{01} + z_B(\varepsilon_{22} - \varepsilon_{12})]/kT \quad (5.9)$$

**В случае адсорбции из растворов** как на микро, так и на макропористых адсорбентах для ответа на вопрос – являются

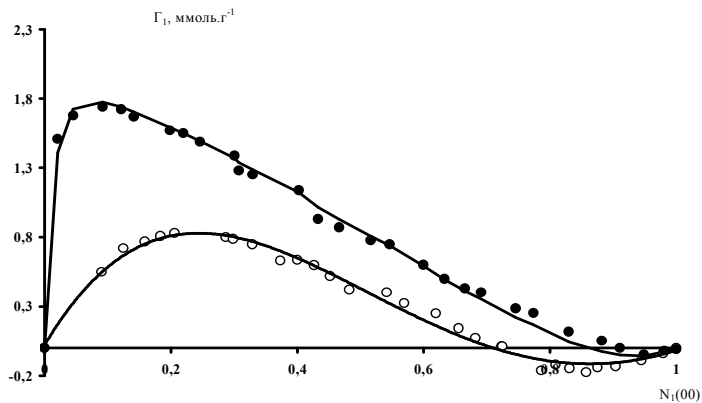


ли уравнения модели лишь удачным эмпирическим приближением или их параметры физически достоверны и адекватно описывают свойства адсорбционных систем были проведены дополнительные исследования, показавшие следующее:

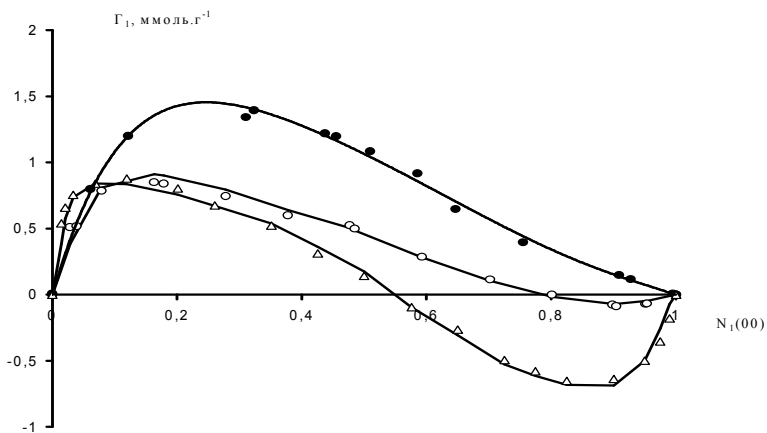
**Уравнения модели количественно описывают все типы экспериментальных изотерм как на микро- (см., например, табл. 5.1 и рис. 5.1, [4]), так и на макропористых адсорбентах (рис. 5.2 и табл. 5.2, [3]).**

Таблица 5.1. Избыточные величины адсорбции первых компонентов растворов ( $\Gamma_1$ ,  $\text{эксп.}$ , моль.кг<sup>-1</sup>) и относительные ошибки их расчета  $S$  (%) при адсорбции на микропористых активных углях по уравнению (5.5).

Бензол- Этилацетат			Циклогексан- этанол			Толуол- гексан		
$X_1$	$\Gamma_1$	$S$	$X_1$	$\Gamma_1$	$S$	$X_1$	$\Gamma_1$	$S$
0,08	0,56	-4,7	0,07	0,52	5,4	0,10	0,95	-0,9
0,12	0,71	0,7	0,11	0,59	3,3	1,12	1,00	-1,4
0,18	0,81	0,4	0,15	0,65	-3,6	0,15	1,05	-2,3
0,22	0,82	0,3	0,18	0,66	-3,7	0,17	1,06	-2,0
0,28	0,83	0,2	0,21	0,66	-3,9	0,20	1,08	-2,1
0,33	0,81	0,2	0,24	0,61	-2,2	0,25	1,07	-1,4
0,38	0,78	0,1	0,29	0,53	-2,4	0,30	1,06	-0,9
0,44	0,73	0,01	0,32	0,43	-1,6	0,35	1,02	0,3
0,48	0,69	-0,6	0,34	0,38	-1,8	0,40	0,97	0,2
0,55	0,64	1,2	0,45	0,11	-2,6	0,45	0,91	0,4
0,59	0,60	6,7	0,54	-0,4	-7,4	0,50	0,85	1,1
0,65	0,51	4,4	0,57	-0,4	-4,4	0,55	0,78	1,0
0,69	0,42	-5,9	0,61	-0,6	-3,0	0,60	0,70	1,8
0,79	0,28	-7,6	0,76	-1,1	-3,8	0,70	0,54	2,4
0,90	0,14	-4,5	0,85	-1,3	-4,4	0,80	0,36	2,9

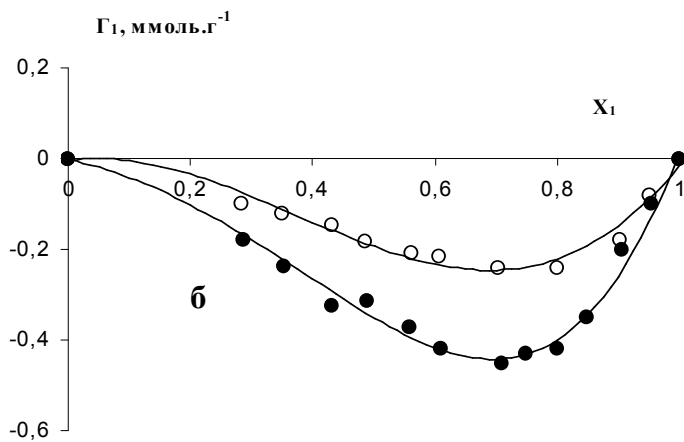
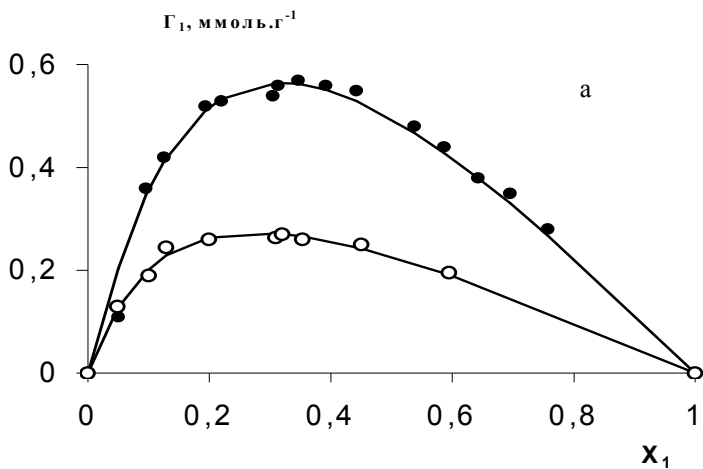


**а**



**б**

Рис. 5.1. Зависимости  $\Gamma_i$  от состава раствора при адсорбции на АУ (точки – эксперимент, линии – расчет по уравнению (5.5): а: гексанол в гексане ( $\bullet$ ), толуол в гексаноле ( $\circ$ ), б: этилацетат в циклогексане ( $\bullet$ ), циклогексан в этаноле ( $\Delta$ ), изопропанол в изооктане. ( $\circ$ ) ( $N_\infty=X_1$ ).



5.2. Изотермы избыточной адсорбции  $\text{CCl}_4$  при 293К из растворов в изооктане (а) и бензоле (б) на силикагелях КСК с поверхностями 130 (○) и 360 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup> (●)

Таблица 5.2. Избыточные величины адсорбции первых компонентов растворов ( $\Gamma_{1, \text{эксп.}}(X_1)$ , моль.кг<sup>-1</sup>) на макропористых адсорбентах, и относительные ошибки их расчета S (%) по уравнению (5.8).

Бензол-изоктан-сажа, 303К			Этанол-этилацетат-силикагель, 338К		
X <sub>1</sub>	Γ <sub>1</sub>	S%	X <sub>1</sub>	Γ <sub>1</sub>	S%
0.05	0.17	5.0	0.10	0.29	4.8
0.15	0.43	3.0	0.15	0.37	0.2
0.25	0.58	0.1	0.20	0.44	-0.3
0.35	0.63	-4.5	0.25	0.50	-0.2
0.40	0.68	-2.4	0.35	0.55	-0.4
0.50	0.66	-2.1	0.45	0.56	0.2
0.60	0.60	-3.8	0.55	0.52	-0.9
0.70	0.55	5.5	0.70	0.40	1.1
0.75	0.48	4.6	0.80	0.29	1.3
0.80	0.41	6.6	0.85	0.23	5.7
0.85	0.30	0.1	0.90	0.16	5.0
0.90	0.20	-4.2	0.95	0.08	2.5

Из данных таблицы 5.3 видно, что энергии взаимодействия в объемных ( $\Delta/kT$ ) и адсорбированных ( $\bar{\Delta}/kT$ ) в микропористых активных углях растворах различаются достаточно заметно не только численно, но иногда и по знаку, что свидетельствует о существенно различной структуре сравниваемых растворов. Этот результат подтверждает полученные ранее данные о различии строения и энергий межмолекулярного взаимодействия в однокомпонентных чистых и адсорбированных в микропорах жидкостях, особенно

заметно проявлявшихся при адсорбции полярных веществ (спиртов) [10,11].

Таблица 5. 3. Энергетические параметры уравнения (5.5) при адсорбции бинарных растворов на микропористых активных углях. Пояснения в тексте.

<b>Система</b>	<b>Параметры</b>	<b>Расчет по ур-ию (5.5)</b>
<b>Бензол-этилацетат</b>	$\bar{B}$	<b>1,91</b>
	$\bar{\Delta} / kT$	<b>-0,022</b>
	$\Delta / kT$	<b>0,31</b>
<b>Этилацетат-ц-гексан</b>	$\bar{B}$	<b>2,58</b>
	$\bar{\Delta} / kT$	<b>0,120</b>
	$\Delta / kT$	<b>1,08</b>
<b>CCl<sub>4</sub>-изооктан</b>	$\bar{B}$	<b>0,24</b>
	$\bar{\Delta} / kT$	<b>0,034</b>
	$\Delta / kT$	<b>0,061</b>
<b>Бензол-Изооктан</b>	$\bar{B}$	<b>1,22</b>
	$\bar{\Delta} / kT$	<b>0,638</b>
	$\Delta / kT$	<b>0,464</b>

Таким образом, использование разработанной нами модели позволяет получать существенно более детальную информацию о свойствах адсорбированных растворов. Разделение энергий взаимодействия для адсорбированных и объемных растворов позволяет получить дополнительное подтверждение физической достоверности параметров разработанной нами модели и, одновременно, параметров модели НРТЛ на основе сравнения энергий взаимодействия в объемных растворах (см. выше, глава 4)

Таблица 5.4. Пояснения в тексте.

<b>Система</b>	<b><math>\Delta / kT</math> (НРТЛ)</b>	<b><math>\Delta / kT</math> (ТА)</b>
<b>Бензол-этилацетат</b>	<b><math>0,25 \pm 0,1</math></b>	<b>0,31</b>
<b>Этилацетат-циклогексан</b>	<b><math>1,17 \pm 0,1</math></b>	<b>1,08</b>
<b>Циклогексан – этанол</b>	<b><math>1,64 \pm 0,5</math></b>	<b>1,23</b>
<b>Толуол – гексан</b>	<b><math>0,6 \pm 0,01</math></b>	<b>0,56</b>
<b><math>CCl_4</math> – изооктан</b>	<b><math>0,00 \pm 0,001</math></b>	<b>0,06</b>
<b>Бензол – изооктан</b>	<b><math>0,44 \pm 0,3</math></b>	<b>0,46</b>
<b>Этанол – изооктан</b>	<b><math>1,49 \pm 0,2</math></b>	<b>1,85</b>
<b>Бензол – этанол</b>	<b><math>1,19 \pm 0,6</math></b>	<b>0,71</b>
<b>Тетрадекан – октан</b>	<b><math>-0,03 \pm 0,01</math></b>	<b>-0,01</b>
<b>Октан – гексан</b>	<b><math>-0,01 \pm 0,01</math></b>	<b>-0,01</b>
<b>Тетрадекан – гексан</b>	<b><math>-0,02 \pm 0,15</math></b>	<b>-0,16</b>
<b>Гексан – метил-ц-гексан</b>	<b><math>0,03 \pm 0,1</math></b>	<b>0,2</b>

В таблице 5.4 сопоставлены полученные значения  $\Delta$  (НРТЛ) со значениями, найденными для объемных растворов при использовании четырехпараметрического уравнения модели Толмачева-Арановича. Учитывая возможные ошибки расчетов значений параметров по двум моделям, связанные с ошибками исходных экспериментальных данных и ошибками при минимизации, совпадение значений параметра  $\Delta$  следует признать вполне удовлетворительным [6].

Приведенные данные подтверждают корректность использования гомогенной модели микропористых адсорбентов.

**При адсорбции на микро- и макропористых адсорбентах значения параметра  $\Delta$ , которые могли быть оценены по теплотам испарения чистых компонентов и растворов, всегда имели физически достоверные значения. Дополнительное подтверждение этому были получены**

сравнением значений  $\Delta$ , найденных в по уравнениям модели НРТЛ и Толмачева-Арановича (см. таблицу 5.4).

**Оценка интервала возможных значений константы  $\bar{B}$** , проведенная нами по данным о теплотах адсорбции различных паров на активных углях ( $\epsilon_{01}$ ) и теплотам испарения чистых жидких адсорбтивов ( $\epsilon_{ii}$ ), показала, что она может изменяться в пределах от 0.4 до 4.5. Как видно из данных таблицы 5.3, 5.5 рассчитанные нами значения константы во всех случаях находятся в этом интервале и, по-видимому, близки к реальным.

Аналогичные данные получены и в случае адсорбции на макропористых адсорбентах (см. табл. 5.7).

Поскольку значения параметра  $\bar{B}$  определяются, в основном, значением термов  $\epsilon_{02} - \epsilon_{01}$ , сумма которых для циклически замкнутых систем (AB-BC-CA) должна быть равной нулю, **дополнительным подтверждением достоверности этого параметра** является расчет соответствующих сумм для четырех, исследованных экспериментально циклически замкнутых систем (1-12 в табл. 5.6), которые действительно оказались близкими к нулю. Каждый из термов этой суммы находился из рассчитанных значений констант  $B$ ,  $\bar{B}$  и величин  $\epsilon_{ij}, \epsilon_{ii}$  для адсорбции бинарных растворов на активных углях.

Дополнительным подтверждением достоверности энергетических параметров уравнений модели является возможность рассчитывать температурную зависимость адсорбции из растворов. Оказалось (к сожалению соответствующих данных очень мало), что экспериментальные изотермы избыточной адсорбции при температуре ( $T_2, K$ ) практически совпадают с рассчитанными для этой температуры по изотермам при температуре ( $T_1, K$ ) для адсорбции и на макро- и на микропористых адсорбентах (см., например табл. 5.7).

Таблица 5.5. Рассчитанные значения параметров  $\Delta/kT$ ,  $\bar{B}$ ,  $a_0 = \rho_{1,m}$  (МОЛЬ.КГ<sup>-1</sup>)

Система	T, К	$\Delta/kT$	$\bar{B}$	$a_0$	$a_0$ , экс.
Бензол-этилацетат	303	0,013	2,12	1,7	5,47
Этилацетат-циклогексан	303	0,402	1,87	1,5	4,95
Циклогексан-этанол	303	0,431	1,11	2,8	-
Ацетон – пропанол	298	0,001	2,03	4,43	3,89
Пропанол – этилацетат	298	0,261	1,72	2,16	3,74
Этанол – этилацетат	298	0,141	1,44	3,11	4,79
Изопропанол-изооктан	293	0,187	1,56	3,64	3,65
Бензол – этанол	338	0,096	2,98	2,89	4,31
Этанол – изооктан	303	0,590	1,98	1,03	6,81
Тетрадекан – октан	298	0,004	1,49	1,85	1,54
Тетрадекан – гексан	298	0,061	1,79	2,48	1,54
Толуол-гексан	273	0,012	2,53	1,96	4,42
Толуол-гексанол	273	0,339	1,46	1,96	4,42
Гексанол-гексан	273	0,509	2,51	2,07	3,76



Таблица 5.6. Значения  $\Delta Q = (\bar{\epsilon}_{02} - \bar{\epsilon}_{01}) \cdot 10^{-23}$  (Дж.) для циклически замкнутых систем, рассчитанные из значений параметра  $\bar{B}$ ,  $\bar{V}$  для адсорбции на силикагеле (системы 1-3 и 4-6), графитированной саже (системы 7-9) и на активном угле (системы 10-12).

№	Адсорбаты	$\Delta Q$
1	Изооктан- $C_6H_6$	-930
2	$C_6H_6$ - $CCl_4$	343
3	$CCl_4$ -изооктан	586
4	$C_2H_5OH$ - $C_6H_6$	1480
5	$C_6H_6$ -этилацетат	-1250
6	Этилацетат-этанол	-233
7	Изооктан- $C_6H_6$	-425
8	$C_6H_6$ - $CCl_4$	152
9	$CCl_4$ -изооктан	285
10	Толуол-гексан	1140
11	Гексан-гексанол	-910
12	Гексанол-толуол	-240

$$1+2+3=-1; \quad 4+5+6=-8; \quad 7+8+9=-8; \quad 10+11+12=-10$$

Таблица 5.7. Значения параметров уравнения 5.8 ( $A$ ,  $B$ ,  $a_{1,m}$ ) полученные при обработке экспериментальных данных для температуры  $T_1$  (верхние строки) и рассчитанные из данных при  $T_2$  (нижние строки).

Системы	$T_1$	$T_2$	$A$	$B$	$a_{1,m}$
$C_6H_6$ -ц- $C_6H_{12}$ - -силикагель	303	273	0.00	2.53	2.93
			0.00	2.64	2.90
Этилацетат- $C_6H_6$ -силикагель	338	303	0.10	3.64	0.89
			0.15	3.76	0.88
$C_6H_6$ - изооктан- -силикагель	318	293	0.03	1.68	1.73
			0.03	1.62	1.78
$C_6H_6$ - изооктан- -граф. Сажа	338	303	0.03	0.37	0.40
			0.03	0.44	0.36

Таким образом, значения энергетических параметров уравнений модели физически достоверны в случае адсорбции растворов как на макро-, так и на микропористых адсорбентах.

Что касается важного третьего параметра уравнений – емкости монослоя, то обоснование его физической достоверности может быть дано только для макропористых адсорбентов.

Оказалось, что для сферически несимметричных молекул адсорбатов важный параметр уравнения – емкость монослоя – зависит от ориентации молекул у поверхности, которая определяется отношением энергий взаимодействия адсорбат-адсорбат и адсорбат-адсорбент и, поэтому, зависит от природы второго компонента раствора. Так, например, для бензола емкость монослоя при адсорбции из растворов с разными вторыми компонентами меняется почти в два раза из-за изменения ориентации молекул у поверхности. Только для сферически симметричных молекул такой зависимости не наблюдалось и соответствующие данные о емкости монослоя могли быть использованы для определения поверхности адсорбентов (см. таблицу 5.8).

Таблица 5.8. Зависимость  $a_{1,m}$  (моль.кг.<sup>-1</sup>) от природы второго компонента раствора при адсорбции на силикагеле (I) и графитированной саже (II).

Компонент 1	Адсорбент, компонент 2			
	Этил ацетат	I, n-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> 0.87	I, C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> 0.89	I, n-C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> 1.72
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	I, CCl <sub>4</sub> 1.35	I, изооктан 1.73	I, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl 2.63	I,ц-C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> 2.93
CCl <sub>4</sub>	I, изооктан 1.4	II, изооктан 0.2	I, C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> 1.4	II, C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> 0.19

\*Адсорбция пара-1.95.

В таблице 5.9 приведены данные, показывающие возможность определения емкости монослоя (адсорбционной фазы) на основании изотерм избыточной адсорбции  $\text{CCl}_4$  из его растворов в бензоле (отрицательные изотермы) и изооктане (положительные изотермы) на двух образцах силикагеля с определенными (БЭТ) поверхностями, равными 130 и  $360 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ , приведенными на рис. 5.2. Молекулярные площадки  $\text{CCl}_4$  практически одинаковы и соответствуют площадкам, принятым для адсорбции индивидуального пара [12].

Таблица 5.9. Параметры уравнений и молекулярные площадки ( $\omega \text{ \AA}^2$ )  $\text{CCl}_4$  для его адсорбции из растворов в изооктане и бензоле на силикагелях КСК (удельная поверхность 130 и  $360 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ).

Система	Поверхность ( $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ )	$a_{1,m}$	$\omega$
$\text{CCl}_4$ -изооктан	130	0,62	34,8
$\text{CCl}_4$ -изооктан	360	1,63	36,7
$\text{CCl}_4$ -бензол	130	0,60	36,0
$\text{CCl}_4$ -бензол	360	1,65	36,2

Таким образом, и емкость монослоя при адсорбции на макропористых адсорбентах - физически достоверный параметр. Это объясняется, по-видимому, близостью свойств адсорбированного и объемных слоев раствора и, как следствие этого, компенсацией ошибок в расчете энтропии каждого из слоев при расчете изменения энтропии при межфазовом обмене.

Однако, в случае микропористых адсорбентов рассчитанные значения емкости монослоя и, соответственно, предельной величины адсорбции

$$C_{\text{IR}}^0 = \sum_{n=1}^n a_{\text{im}}$$

заметно отличаются от найденных независимо по изотермам адсорбции соответствующих паров (см. табл. 5.5), что является

следствием заметного различия строения и свойств адсорбированных в микропорах и объемных слоев раствора. При этом четко проявляются различия модели (молекулы одинаковых размеров) и реальных систем с заметно различающимися размерами молекул компонентов.

**Таким образом, при описании адсорбции компонентов бинарных жидких растворов на макро- и микропористых адсорбентах целесообразно использовать систему трехпараметрических уравнений Арановича-Толмачева и четырехпараметрических уравнений Толмачева-Арановича.**

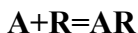
### **Описание адсорбционных равновесий газов и паров на макропористых адсорбентах.**

Простейшим и, одновременно, важнейшим классическим уравнением равновесия адсорбции газа является уравнение Ленгмюра, полученное в рамках метода полного содержания для монослойной идеальной адсорбции на основе следующей модели:

- адсорбционные центры однородны по энергии адсорбции и располагаются достаточно далеко друг от друга;
- на каждом центре независимо от собственных размеров адсорбируется одна молекула;
- адсорбированные молекулы (адсорбционные комплексы) не взаимодействуют друг с другом.

**Очевидно, что в рамках такой модели предельная величина адсорбции может быть достигнута при бесконечно большом давлении, будет одинакова для любых адсорбатов и не будет зависеть от температуры.**

В рамках модели Ленгмюра [13] адсорбция рассматривается как присоединение каждой молекулы адсорбата (А) к одному адсорбционному центру (R) адсорбента с образованием адсорбционного комплекса (AR), т. е. как квазихимическая реакция:



равновесие которой может быть записано в виде

$$\begin{aligned}
 (\bar{\mu}_i^* = \bar{\mu}_i^0 + s_i \sigma_{0i}): \\
 \bar{\mu}_{AR} - \bar{\mu}_A - \bar{\mu}_R = \bar{\mu}_{AR}^* + RT \ln \frac{\bar{c}_{AR}}{c_{AR,ct}} - s_{AR} \sigma - \\
 - \bar{\mu}_A^0 - RT \ln \frac{P_A}{P_{A,ct}} - \bar{\mu}_R^* - RT \ln \frac{\bar{c}_R}{c_{R,ct}} + s_R \sigma = 0
 \end{aligned} \tag{5.10}$$

Учитывая, что в рамках принятой модели парциальные мольные площадки  $s_{AR}$  и  $s_R$  равны, и принимая:

$$\begin{aligned}
 P_{A,ct} = 1; \quad \bar{c}_{AR,ct} = \bar{c}_{AR}^0; \quad \bar{c}_{R,ct} = \bar{c}_R^0, \\
 \bar{c}_{AR} = \bar{c}_R; \quad \bar{c}_R = \bar{c}_{AR} - \bar{c}_{AR}^0,
 \end{aligned}$$

где  $\bar{c}_{AR}^0$  - предельная величина адсорбции при  $P_A \rightarrow \infty$ , получим после простых преобразований уравнения изотермы адсорбции Ленгмюра:

$$\begin{aligned}
 e^{\frac{\bar{\mu}_{AR}^* - \bar{\mu}_A^0 - \bar{\mu}_R^0}{RT}} = K = \frac{c_{AR}}{P_A (c_{AR}^0 - c_{AR})}; \\
 \text{или} \quad c_{AR} = \frac{K c_{AR}^0 P_A}{1 + K P_A}
 \end{aligned} \tag{5.11}$$

Несмотря на то, что положения модели Ленгмюра выполняются крайне редко, уравнения (5.11) в рамках принятой модели являются термодинамически строгими и их широко используют как критериальные: **любые, термодинамически корректные уравнения равновесия адсорбции газов или паров при соответствующих допущениях должны сводиться к уравнению Ленгмюра и, в частности, к уравнению Генри при  $P_i \rightarrow 0$ :**

$$c_{AR} = Kc_{AR}^0 P_A \quad (5.12),$$

Повторив приведенный выше вывод для случая адсорбции смеси газов (A,B), легко получить уравнения Ленгмюра для этого случая, известные как уравнения Макгэма-Бентона [14] :

$$K = \frac{K_B}{K_A} = \frac{c_{AR} P_B}{c_{BR} P_A}; \quad c_{AR} = \frac{K_A c_{AR}^0 P_A}{1 + K_A P_A + K_B P_B} \quad (5.13)$$

Хотя в реальных системах поверхность адсорбента покрывается плотным слоем молекул адсорбатов и, как следствие этого,  $c_{AR}^0 \neq c_{BR}^0$  и зависит от температуры, уравнения (5.13) достаточно широко используются, как приближенные, если не требуется строгого описания равновесных соотношений (например, при получении уравнений гетерогенной химической кинетики).

Как уже отмечалось, уравнений удовлетворительно описывающих изотермы адсорбции газов на гладких поверхностях в реальных системах практически не было (подробнее см. главу 7).

**Для описания изотерм полимолекулярной адсорбции паров** предложено несколько уравнений, из которых наиболее широко используются лишь два.

Уравнение, предложенное Брунауером, Эмметом и Теллером [15] , широко известное как уравнение БЭТ, для небольших давлений, когда избыточная ( $\Gamma$ ) и абсолютная ( $\bar{c}$ ) адсорбции практически совпадают, имеет вид

$$\bar{c} = \Gamma = \frac{a_m C P/P_s}{(1 - P/P_s)[1 + (C - 1) P/P_s]} \quad (5.14)$$

( $C$ - константа, характеризующая энергию адсорбции;  $a_m$  - емкость монослоя;  $P, P_s$  – равновесное давление и давление насыщенного пара).

Или в линейной форме:

$$\frac{P/P_s}{\bar{c}(1 - P/P_s)} = \frac{1}{a_m C} + \frac{C-1}{a_m C} P/P_s \quad (5.15)$$

Очевидно, что из линейной зависимости (5.15) можно найти и константу  $C$  и емкость монослоя.

Уравнение БЭТ (вывод уравнения приведен во многих учебниках) термодинамически некорректно, что признавали и его авторы [16]. Наиболее точную характеристику ему дал В.В.Серпинский: «Брунауэр, Эммет и Теллер вывели термодинамически некорректное уравнение, их величайшая заслуга состоит в том, что они убедили весь мир использовать это уравнение». Добавим к этому «за неимением лучшего».

Спустя почти 50 лет Аранович, используя модель и уравнение, полученное Оно и Кондо для описания равновесия жидкий раствор – пар, вывел термодинамически корректное уравнение для описания изотерм полимолекулярной адсорбции для систем, в которых энергия взаимодействия адсорбат-адсорбент много больше энергии адсорбат – адсорбат (приведем его без вывода)[17]:

$$\Gamma = \bar{c} = \frac{a_m^* C^* P/P_s}{(1 + C^* P/P_s)(1 - P/P_s)^{1/2}} \quad (5.16)$$

И в линейной форме:

$$\frac{P/P_s}{\bar{c}(1 - P/P_s)^{1/2}} = \frac{1}{a_m^* C^*} + \frac{1}{a_m^*} P/P_s \quad (5.17)$$

Оба уравнения описывают экспериментальные изотермы в ограниченном интервале изменения относительных давлений ( $P/P_s$ ) и используются, в основном, для определения емкости монослоя.

Уравнение (5.15) описывает экспериментальные данные в узком интервале  $P/P_s$ , равном 0.03 -0.3 и, часто, даже меньшем,

что снижает надежность определения  $a_m$ . В случае использования (5.17) интервал значительно шире: 0.03 – 0.7, что, конечно, повышает надежность определения  $a_m$ . При этом наиболее надежные и совпадающие результаты получаются для систем с константами  $C(\text{БЭТ})$  порядка 50 и больше.

Отметим также предложенную Каганером интерпретацию уравнения Дубинина – Радушкевича (см. ниже) применительно к описанию изотерм полимолекулярной адсорбции в виде:

$$a = a_m \left[ \exp - \left( RT \ln \frac{P_s}{P} / E_0 \right)^2 \right] \quad (5.18)$$

Это уравнение хорошо описывает начальные участки изотерм и дает значения  $a_m$ , близкие к  $a_m(\text{БЭТ})$ .

Развитие этой идеи позволило Гурьянову [18-21], получить уравнение двуслойной адсорбции (учитывая быстрое падение адсорбционного потенциала):

$$a / a_m = 2.42 \exp \left[ -1.9 \frac{RT \ln(P_s / P)}{E_1} \right] \quad (5.19),$$

которое описывает экспериментальные изотермы в широком интервале  $P/P_s$  и дает значения  $a_m$ , близкие к  $a_m(\text{БЭТ})$ .

Несмотря на определенные преимущества, уравнения (5.18) и (5.19) не получили широкого распространения, а **уравнение Арановича заменяет уравнение БЭТ медленнее, чем следовало бы.**

На рис. 5.3-5.4 приведены в качестве примера изотермы полимолекулярной адсорбции  $\text{CCl}_4$  и бензола, а также результаты их описания уравнениями (5.15) и (5.17).



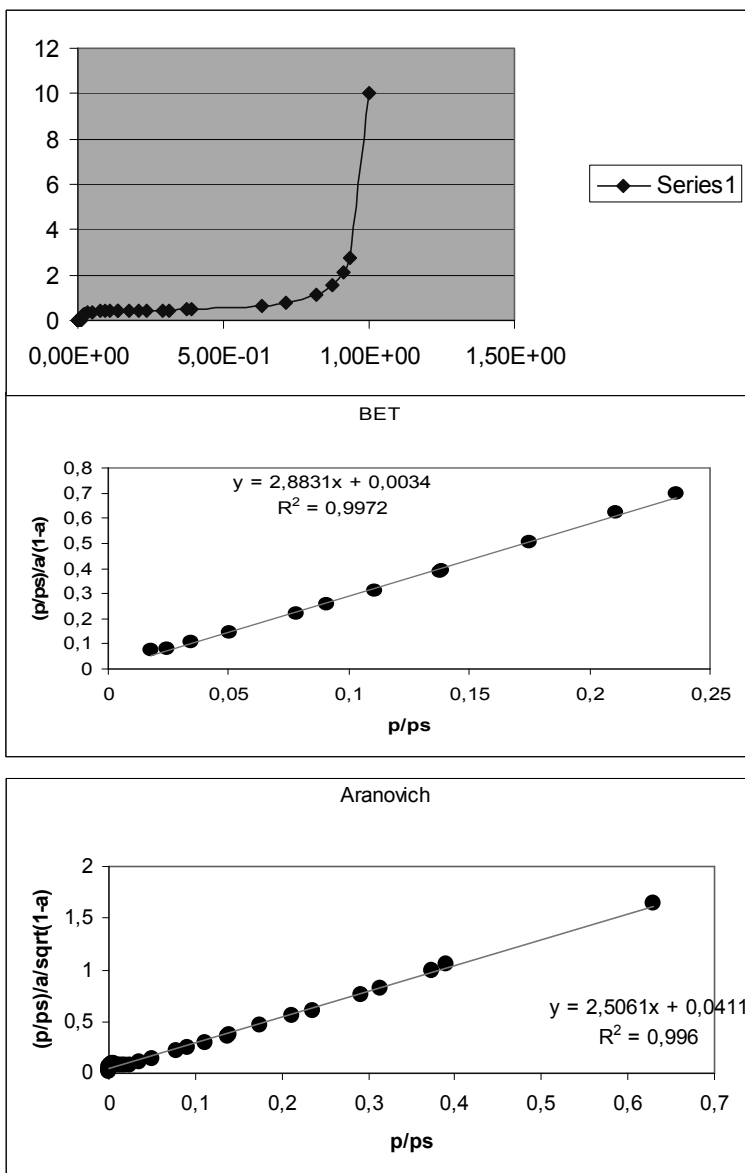


Рис. 5.3. Изотерма  $\text{CCl}_4$  на графитированной саже и ее описание уравнениями (5.15) и (5.17).

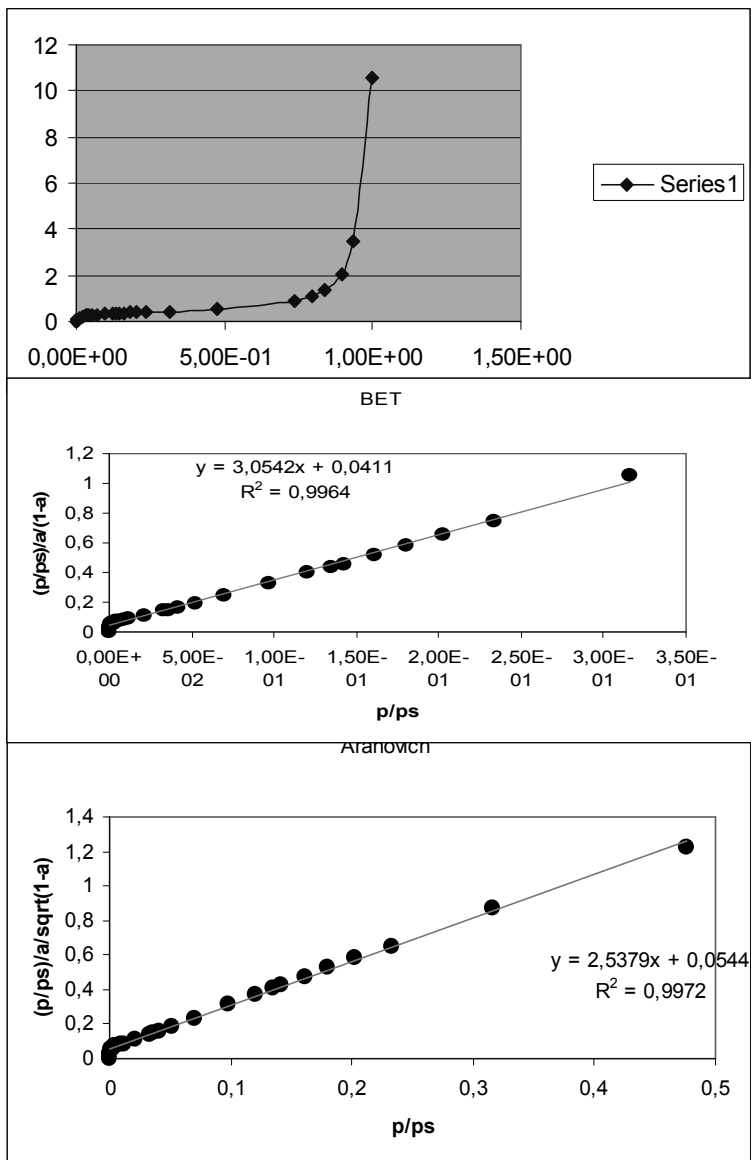


Рис. 5.4. Изотерма бензола на графитированной саже и ее описание уравнениями (5.15) и (5.17).

## Микропористые адсорбенты. Адсорбция индивидуальных газов и паров.

При описании изотерм адсорбции газов на микропористых адсорбентах уравнения Ленгмюра и Макгэма-Бентона выполняются крайне редко и практически используются только для приближенного анализа при кинетических исследованиях. Более широкое применение находят уравнения, которые можно получить из термодинамически строгих уравнений, рассмотренных в главе 3 [22].

Для модели регулярного адсорбционного раствора:

$$\ln \gamma_{iR} = \alpha \left( \frac{C_{iR}}{C_{iR}^0} \right)^2, \quad \ln \gamma_R = \alpha \left( 1 - \frac{C_{iR}}{C_{iR}^0} \right)^2 \quad (5.20)$$

и уравнение (3.14) сводится к виду ( $\gamma_i = 1$ ) [23]:

$$\ln P = -\ln K + \ln \frac{\theta}{1-\theta} - 2\alpha\theta, \quad \theta = \frac{C_{iR}}{C_{iR}^0} \quad (5.21)$$

Как уже отмечалось в главе 3, при адсорбции на микропористых адсорбентах зависимости  $\gamma_{iR}=f(c_{iR})$ ,  $\gamma_R=f(c_R)$  могут быть представлены для большой группы адсорбатов в виде [23]:

$$\gamma_{iR} = c_{iR}^{g_i-1}, \quad \gamma_R = c_R^{g_R-1} \quad (5.22)$$

причем  $g_i$ ,  $g_R$  (осмотические коэффициенты) сохраняют постоянные значения в широком интервале изменения  $c_{iR} > c_{iR}^0$ , а при  $c_{iR} \rightarrow c_{iR}^0$ ,  $g_i \rightarrow 1$  (при  $c_{iR} \rightarrow 0$ , т. е.  $c_R \rightarrow c_R^0$ ,  $g_R \rightarrow 1$ ). Поскольку  $g_R = \beta_i g_i$ , то при подстановке (5.22) в (3.28) (при  $\gamma_i = 1$ ) могут быть получены соотношения, аналогичные по форме уравнениям Кисарова-Коена [24,25] и осмотической теории адсорбции [23]:

$$g \ln P = -g \ln K + \ln \frac{\theta}{1 - \theta} \quad (5.23),$$

которые удовлетворительно описывают изотермы адсорбции на микропористых адсорбентах.

В случае адсорбции паров уравнения (5.21) и (5.23) несколько видоизменяются (подробнее см. главу 3): к левым и правым частям уравнений добавляются  $-\ln P_s$  и, одновременно, вводится коэффициент  $k$ , поскольку  $\theta$  при давлении насыщенного пара не равно единице (глава 3) [22]:

$$\begin{aligned} \ln(P/P_s) &= -\ln(K/P_s) + \ln \frac{\theta}{1 - k\theta} - 2\alpha\theta \\ g \ln(P/P_s) &= -g \ln(K/P_s) + \ln \frac{\theta}{1 - k\theta} \end{aligned} \quad (5,21a, 5.23a)$$

Результаты описания экспериментальных изотерм уравнениями 5.21a и 5.23a представлены в таблицах 5.15-5.20.

Как уже отмечалось [3-6], уравнения Толмачева-Арановича [26-29], полученные в рамках решеточной модели Оно-Кондо, термодинамически корректны и адсорбция индивидуальных паров на микропористых активных углях соответствует предположениям модели, поскольку поверхность микропор можно считать однородной, а размеры вакансий – второго компонента модели всегда можно выбирать равными размерам молекул адсорбата. В случае цеолитов неоднородность адсорбционных центров в полостях цеолитов будет проявляться только при адсорбции небольших молекул ( $N_2$ , Ar, Xe,  $CH_4$ ), однако, для адсорбатов с молекулами больших размеров (этан и т. д.) эта неоднородность уже не должна заметно проявляться (см. табл. 5.17-5.19, 5.21) [26]. В соответствии с этим базовые уравнения модели Толмачева-Арановича [27,28] для одно- (5.24) и двухслойной (5.25) адсорбции сводятся (все виды взаимодействий для вакансий равны нулю:  $\bar{\epsilon}_{0j}, \bar{\epsilon}_{ij}, \bar{\epsilon}_{ij}, \bar{\epsilon}_{jj}, \bar{\epsilon}_{jj} = 0$ , ) к виду [29]:

$$\ln \frac{X_1(n)[1-Y_1]}{Y_1[1-X_1(n)]} + 2 \frac{\bar{\varepsilon}_{01}}{kT} - \frac{\bar{\varepsilon}_{11}}{kT} 6X_1(1) - \frac{\varepsilon_{11}}{kT} 12Y_1 = 0 \quad (5.24)$$

$$\ln \frac{X_1(n)[1-Y_1]}{Y_1[1-X_1(n)]} + 1.12 \frac{\bar{\varepsilon}_{01}}{kT} - \frac{\bar{\varepsilon}_{11}}{kT} 9X_1(1) - \frac{\varepsilon_{11}}{kT} 12Y_1 = 0 \quad (5.25)$$

$$a_1 = a_1^0 \sum_n X_1(n) \quad (5.26) \quad Y_1 = \frac{\rho_{\text{пар}}}{\rho_{\text{ж.}}} \frac{P}{P_s} \quad (5.27)$$

и с хорошей точностью описываются изотермы абсолютной адсорбции паров на активных углях и цеолитах.

Отметим, что (5.27) определяет ( $\rho_i$ - плотности пара и жидкого адсорбтива) мольную долю адсорбтива в объемной фазе, которая рассматривается как бинарный раствор вакансий и адсорбтива [17].

Примеры описания экспериментальных изотерм уравнениями 5.21а, 5.23а, 5.24-5.27 и уравнениями теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ, см. ниже) будут приведены в конце этого раздела (см. табл. 5.15-5.20). Отметим, однако, что уравнения (5.24-5.27), выгодно отличаются от уравнений (5.21а-5.23а), поскольку не только являются более общими с термодинамической точки зрения, но и существенно более информативны, т. к. наряду с количественным описанием изотерм адсорбции позволяют получать важную информацию об адсорбционной системе:

**предельную емкость, теплоту адсорбции ( $\bar{\varepsilon}_{01}$ ) и, следовательно, температурную зависимость адсорбции (см. таблицы 5.12 и 5.13), энергию взаимодействия адсорбат-адсорбат, а также при наличии экспериментальных теплот адсорбции оценку распределения щелевидных пор углеродных адсорбентов по их ширинам (l).**

Действительно, т. к. энергия взаимодействия молекул адсорбата с поверхностью поры убывает с номером слоя, как  $n^3$ ,  $L(n)$ - коэффициент, зависящей от числа слоев адсорбата в щелевидной поре, равен 2 для однослойной модели, 1.12 для двухслойной модели и т. д. Сравнивая произведение  $\{L(n) \cdot \bar{\varepsilon}_{01}\}$

с теплотой адсорбции на графитированной саже, можно оценить число слоев адсорбата в поре.

Соответствующие примеры для однороднопористых активных углей в сравнении с параметрами, определенными по ТОЗМ ( $C_{\text{ir}}^0 = a_0$ ), из теплот испарения жидких адсорбтивов ( $\epsilon_{\text{ii}}$ ) и теплот адсорбции на саже ( $\epsilon_{0\text{i}}$ ), приведены в таблице 5.10б.

Из таблицы видно, что во всех случаях реализуется двухслойная модель, согласующаяся с шириной щели по ТОЗМ, причем с увеличением степени сжатия слоев (уменьшением ширины щели) теплота адсорбции ( $\epsilon_{0\text{i}}$ ) возрастает. Различие значений энергий взаимодействия адсорбат – адсорбат для объемных и адсорбированных растворов косвенно указывает на различие структурных характеристик соответствующих фаз.

Интересно отметить, что в соответствии с моделью значения  $\epsilon_{0\text{i}}$  как видно из таблицы 5.10а не изменяются в широком интервале температур.

Таблица 5.10а. Значения  $\epsilon_0 / \text{K} \cdot 10^{-3}$  полученные при обработке экспериментальных изотерм адсорбции, криптона, ксенона, азота и кислорода при различных Т(К) уравнением (25).

Т(К)	$\epsilon_0 / \text{K} \cdot 10^{-3}$			
	Kr	Xe	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
177,7	-1,02	-1,42	-1,03	-0,84
216,2	-1,07	-1,32	-1,04	0,86
243,3	-1,13	-1,37	-1,02	-0,85
273,1	-1,08	-1,46	-1,0	-0,87
313	-1,09	-1,4	-0,93	-0,91
353	-1,15	-1,39	-0,95	-0,93
393	-1,19	-1,38	-0,92	-0,98

Приведенные данные (см. также ниже сводные таблицы) показывают, что использование уравнений Толмачева-Арановича для описания изотерм адсорбции паров на

микропористых адсорбентах весьма информативно, поскольку параметры модели физически достоверны и являются важными характеристиками адсорбционных систем [27].

Таблица 5.10б. Сравнение параметров уравнений (5.24, 5.25), рассчитанных для однослойной (П-1L,  $l \approx 0.5$ нм.) и двухслойной (П-2L,  $l \approx 1.0$ нм.) моделей, с найденными независимо (П\*) для адсорбции азота при  $T=77$ К на активных углях (АУ-1 – АУ-3).

АУ	Параметры	П*	П-1L	П-2L
	$C_{iR}^0$	7.55	7.9	7.7
	$\bar{\epsilon}_{11} / kT$	-1.46	-2.7	-1.6
1	$\bar{\epsilon}_{o1} / kT$	-19.0	-12.4	-21.4
	$l$	0.86	$\approx 0.5$	$\approx 1.0$
$C_{iR}^0$		8.9	9.2	9.1
	$\bar{\epsilon}_{11} / kT$	-1.46	-2.8	-1.7
2	$\bar{\epsilon}_{o1} / kT$	-19.0	-12.0	-22.3
	$l$	0.82	$\approx 0.5$	$\approx 1.0$
$C_{iR}^0$		12.5	12.9	13.1
	$\bar{\epsilon}_{11} / kT$	-1.46	-2.0	-1.4
3	$\bar{\epsilon}_{o1} / kT$	-19.0	-10.6	-19.2
	$l$	1.0	$\approx 0.5$	$\approx 1.0$
$C_{iR}^0$		15.2	16.0	16.0
	$\bar{\epsilon}_{11} / kT$	-1.46	-1.2	-1.2
4	$\bar{\epsilon}_{o1} / kT$	-19.0	-9.0	-17.0
	$l$	1.2	$\approx 0.5$	$\approx 1.0$

При этом параметры, рассчитанные с учетом наличия пор разной ширины, хорошо согласуются с экспериментальными. Эти результаты подтверждают адекватность решеточной модели, применительно к описанию изотерм адсорбции на микропористых адсорбентах.

Таблица 5.11. Сравнение экспериментальных и рассчитанных распределений микропор (%) для адсорбции бензола на различных активных углях.

Системы	ТОЗМ	Расчет	Параметры	Эксп.	Расчет (1+2)L
АУ-Z 293К	1 L-60 2 L-40	1 L-58 2 L-42	$C_{iR}^0$ – $\epsilon_{11} / kT$ – $\epsilon_{0i} / kT$	8.0  -1.98 -12.4	8.2  -1.7 -12.4
АУ-2 293К	1 L-75 2 L-25	1 L-70 2 L-30	$C_{iR}^0$ – $\epsilon_{11} / kT$ – $\epsilon_{0i} / kT$	4.3  -1.98 -12.1	4.9  -1.4 -11.9
АУ-М 293К	1 L-40 2 L-60	1 L-40 2 L-60	$C_{iR}^0$ – $\epsilon_{11} / kT$ – $\epsilon_{0i} / kT$	6.0  -1.98 -13.4	6.0  -1.5 -13.5
АД-4 289К	1L-72 2L-28	1L-70 2L-30	$C_{iR}^0$ – $\epsilon_{11} / kT$ – $\epsilon_{0i} / kT$	3.9  -2.00 -11.6	3.9  -0.93 -11.6
ФАС 289К	1L-56 2L-44	1L-58 2L-42	$C_{iR}^0$ – $\epsilon_{11} / kT$ – $\epsilon_{0i} / kT$	7.9  -2.00 -13.6	7.9  -1.2 -13.6
АУ-F 293К	1 L-28 2 L-72	1 L-25 2 L-75	$C_{iR}^0$ – $\epsilon_{11} / kT$ – $\epsilon_{0i} / kT$	6.8  -1.98 -15.4	6.4  -0.9 -15.0

Из таблицы 5.11 видно, что рассчитанные соотношения количеств пор разной ширины (1L и 2L) в бипористых активных углях хорошо согласуются с найденными по ТОЗМ



для адсорбции бензола (использовались экспериментальные и оцененные по ТОЗМ теплоты адсорбции бензола).

Таблица 5.12. Сравнение параметров и средних квадратичных ошибок (q), полученных по данным при  $T_1$  (А) и пересчитанных к  $T_1$  (Б) по данным при  $T_2$ :  $\text{CH}_4$ -120К,  $\text{C}_3\text{F}_8$ -216К,  $\text{C}_6\text{H}_6$ -303К,  $\text{CCl}_4$ -318К

Системы	Параметры				
	А,Б	$C_{\text{iR}}^0$	$-\bar{\epsilon}_{01}/\text{кТ}$	$-\bar{\epsilon}_{11}/\text{кТ}$	$q \cdot 10^2$
$\text{CH}_4$ -ПАУ-10, $T_1=150\text{К}$	А	11.45	11.7	0.70	0.15
	Б	11.47	12.6	0.82	0.19
$\text{C}_3\text{F}_8$ -ПАУ-10, $T_1=295\text{К}$	А	3.51	12.8	0.5	0.21
	Б	3.48	13.1	0.37	0.22
$\text{C}_6\text{H}_6$ -АУ-1, $T_1=338\text{К}$	А	4.51	14.0	0.75	0.75
	Б	4.53	14.8	0.87	0.95
$\text{CCl}_4$ -АУ-1, $T_1=303\text{К}$	А	3.90	15.5	0.82	0.45
	Б	3.92	15.4	0.70	0.57

Таблица 5.13. Сравнение относительных ошибок расчета  $C_{\text{iR}}$  при  $T_1$  по данным при  $T_1$  ( $S_1\%$ ) и по данным при  $T_2$  ( $S_2\%$ ).

$\text{C}_3\text{F}_8$ -ПАУ-10, $T_1=295$ , $T_2=216\text{К}$			$\text{C}_6\text{H}_6$ -АУ-1, $T_1=338$ , $T_2=303\text{К}$		
$C_{\text{iR}}$	$S_1\%$	$S_2\%$	$C_{\text{iR}}$	$S_1\%$	$S_2\%$
0.14	10.4	6.6	0.27	0.86	-0.86
0.35	7.4	-3.7	0.46	2.5	-1.8
0.57	-6.2	-6.6	0.81	1.5	-2.1
1.34	-6.4	-7.8	3.7	1.1	0.24
2.03	-0.45	-0.55	4.01	0.76	0.56
2.42	1.8	2.0	4.21	0.03	0.12
3.15	-0.59	-1.1	4.29	-0.15	-0.02

Данные таблиц 5.12 и 5.13 показывают, что расчет температурной зависимости адсорбции также может быть проведен с удовлетворительной точностью.

**Рассмотренные выше уравнения в рамках соответствующих моделей являются термодинамически строгими. Однако, наиболее широко при анализе адсорбции паров на микропористых адсорбентах используются уравнения ТЕОРИИ ОБЪЕМНОГО ЗАПОЛНЕНИЯ МИКРОПОР (ТОЗМ), развитой академиком М. М. Дубининым и его учениками [30-33]. Эту теорию и используемые уравнения и приемы необходимо рассмотреть подробно.**

Представление о микропорах как об областях пространства в твердом теле, соизмеримых по размерам с адсорбируемыми молекулами, позволяет утверждать, что при любой природе адсорбционных взаимодействий (под действием дисперсионных, электростатических или других сил), обуславливающих физическую адсорбцию, во всем пространстве микропор проявляется адсорбционное поле, создаваемое твердым телом. Ограниченность адсорбционного пространства микропор обуславливает тот факт, что адсорбция в микропорах характеризуется объемным заполнением адсорбционного пространства. Поэтому основным геометрическим параметром, характеризующим микропористый адсорбент, становится объем микропор, а не их «поверхность».

Концепция объемного заполнения микропор приводит к четкому понятию величины предельной (максимальной) адсорбции  $a_0$ , отвечающему заполнению всего адсорбционного пространства микропор адсорбированными молекулами. Величина  $a_0$ , естественно, зависит от температуры, и эта зависимость определяется термическим коэффициентом предельной адсорбции  $\alpha$ , который практически постоянен в широком интервале температур. Если предельная величина адсорбции  $a_0^0$  экспериментально определена для некоторой

температуры  $T_0$ , то предельные величины адсорбции  $a_0$  для других температур  $T$  могут быть рассчитаны [31]:

$$a_0 = a_0^0 \exp[-\alpha(T - T_0)] \quad (5.28)$$

Для вычисления  $a_0$  по уравнению (5.28) необходимо знать термический коэффициент предельной адсорбции  $\alpha$ . Николаев и Дубинин [31] предложили эмпирическое уравнение

$$\alpha = \frac{\ln\left(\frac{a_0^0}{a_0^*}\right)}{(T_{кр} - T_{ки})} = \frac{\ln\left(\frac{\rho_0}{\rho_{кр}^*}\right)}{(T_{кр} - T_{ки})} \quad (5.29)$$

Рахмуковым и Серпинским было проведено экспериментальное исследование зависимости предельных величин адсорбции  $a_0$  от температуры для системы *n*-пентан — цеолит NaX. Авторы показали, что экспериментальный термический коэффициент предельной адсорбции  $\alpha$  практически совпадает с вычисленным по формуле (5.29). В дальнейшем оказалось возможным в расчетах взамен величины адсорбции  $a$  пользоваться безразмерным параметром  $\theta$ , выражающим в данном случае степень заполнения микропор. По определению  $\theta = \frac{a}{a_0}$ .

В основе теории объемного заполнения пор лежат термодинамические закономерности, и поэтому при описании адсорбционного равновесия используются такие термодинамические функции как энтальпия, энтропия и энергия Гиббса. Для расчета изменений этих функций в качестве стандартного состояния при рассматриваемой температуре принимается объемная жидкая фаза, находящаяся в равновесии с ее насыщенным паром при давлении  $p_s$ .

Основной термодинамической функцией является дифференциальная максимальная мольная работа адсорбции  $A$ ,

равная со знаком минус изменению энергии адсорбции Гиббса  $\Delta G$ :

$$A = -\Delta G = RT \ln\left(\frac{P_s}{p}\right) \quad (5.30)$$

где  $p$  – равновесное давление при температуре  $T$ .

Если адсорбция выражена в безразмерных единицах, то и дифференциальную мольную работу адсорбции целесообразно представить в форме безразмерного отношения  $A/E_0$ , где  $E_0$  — характеристическая энергия адсорбции.

Тогда термическое уравнение адсорбции можно представить в общей форме:

$$\theta = f[(A / E_0), n] \quad (5.31)$$

Уравнение (5.31) выражает функцию распределения микропор по дифференциальной мольной работе адсорбции, причем  $E_0$  является одним из параметров этой функции. Большинство функций распределения в нормированной форме характеризуется двумя параметрами. В формулу также введен второй параметр, который условно обозначен через  $n$ .

Согласно уравнению (5.31), мы получаем выражение для так называемой **характеристической кривой**:

$$A = E_0 \varphi(\theta, n) \quad (5.32)$$

Если для различных паров функция  $\varphi$  и параметр  $n$  остаются неизменными, то

$$A_1 / A_2 = E_{01} / E_{02} = \beta \quad (5.33)$$

т. е. характеристические кривые в координатах  $A - \theta$  являются «подобными». Другими словами, при одинаковых значениях  $\theta$  отношения ординат характеристических кривых для двух паров постоянны и равны **коэффициенту подобия**  $\beta$  в том интервале изменения заполнения  $\theta$ , в котором сохраняются исходные допущения неизменности функции  $\varphi$  и постоянства ее параметра  $n$ .

Из уравнения (5.32) следует, что  $E = A$  для некоторого заполнения  $\theta^0$  или характеристической точки, определяемых в общем случае из условия

$$\varphi(\theta^0, n) = 1 \quad (5.34),$$

причем при неизменности функции  $\varphi$  заполнение  $\theta^0$  будет одинаковым для различных паров. В связи с этим возникает возможность определения характеристической свободной энергии адсорбции по одной точке изотермы адсорбции, соответствующей заполнению  $\theta^0$ , согласно уравнению (5.32). Естественно, что абсолютное значение  $\theta^0$  зависит от вида функции  $\varphi$ .

Рассматривая в термическом уравнении адсорбции (5.31)  $f$  как функцию распределения, мы, по существу, приняли допущение о **температурной инвариантности** этой функции, полагая, что ее параметры  $E_0$  и  $n$  являются постоянными величинами для рассматриваемой адсорбционной системы. Так как  $E_0 = A$  для заполнения  $\theta^0$ , т. е.  $E_0$  является одной из точек характеристической кривой, то допущение о температурной инвариантности автоматически приводит к независимости характеристической энергии адсорбции  $E_0$  и, как следствие, параметра  $n$  от температуры.

Основное уравнение теории (5.31) в самом общем виде выражает распределение заполнения микропор  $\theta$  по дифференциальной мольной работе адсорбции  $A$ , причем параметры распределения  $E_0$  и  $n$  не зависят от температуры, если соблюдается температурная инвариантность характеристических кривых. Принимая температурную инвариантность уравнения (5.31) и учитывая известное в математической статистике распределение Вейбула, Дубинин и Астахов получили термическое уравнение адсорбции в аналитической форме:

$$\theta = \exp \left[ - \left( \frac{A}{E_0} \right)^n \right] \quad (5.35)$$

Для большого числа адсорбционных систем в случае активных углей параметр  $n=2$ , а в случае цеолитов 3.

Уравнение (5.35) позволяет перейти к уравнению характеристической кривой:

$$A = E_0 \left[ \ln \left( \frac{1}{\theta} \right) \right]^{1/n} \quad (5.36)$$

Далее из уравнения (5.36) следует, что при заполнении  $\theta^0 = 1/e = 0,368$  характеристическая энергия адсорбции  $E_0$  равна дифференциальной мольной работе адсорбции  $A$ .

Выражая в уравнении (5.35) степень заполнения через величины адсорбции из  $\theta = a/a_0$ , получим термическое уравнение адсорбции:

$$a = a_0 \exp \left[ - \left( \frac{A}{E} \right)^n \right] \quad (5.37)$$

или в линейной форме:

$$\ln a = \ln a_0 - \left( \frac{1}{E^n} \right) A^n = \ln a_0 - \left( \frac{RT}{E_0} \right)^n \ln^n \frac{P_s}{P} \quad (5.38),$$

причем отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, равен  $\ln a_0$ , а угловой коэффициент прямой равен  $(RT/E_0)^n$ .

Если показатель степени известен (2 для активных углей и 3 для цеолитов), то из графика легко определяются предельная величина адсорбции  $a_0$  и характеристическая энергия адсорбции  $E_0$  на основании одной экспериментальной изотермы адсорбции (см. рис. 5.5.).

Отклонения от линейной зависимости в области малых величин адсорбции связано с тем, что (5.38) не выполняется при  $a/a_0 < 0.1$ , а отклонения в области больших величин адсорбции проявляются в случае активных микропористых углей с заметно развитой поверхностью мезопор за счет дополнительной адсорбции на этой поверхности при относительных давлениях близких к единице.

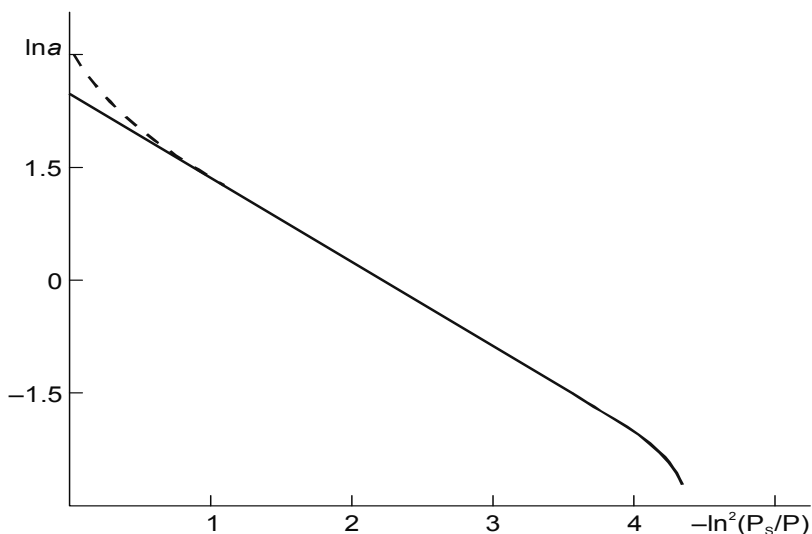


Рис 5.5. Схема определения параметров уравнения Дубинина-Радушкевича

Уравнение (5.38) является эмпирическим, поскольку основано на допущении о возможности использования распределения Вейбула для описания распределения заполнения микропор  $\theta$  по дифференциальной мольной работе адсорбции  $A$ . Более того оно термодинамически некорректно, так как при  $P$ , стремящемся к нулю, не дает уравнения Генри.

Однако, в отличие от уравнения БЭТ, основное уравнение ТОЗМ количественно описывает изотермы адсорбции паров на микропористых углях (в интервале  $0.15 < \theta < 1$ ) и цеолитах (в интервале  $0.4 < \theta < 1$ ) (см. таблицы 5.15-5.19).

**Кроме того, в рамках ТОЗМ дополнительно показано, что: В случае микропористых активных углей можно рассчитывать:**

- Изотермы адсорбции большого числа адсорбтивов на данном адсорбенте по изотерме адсорбции одного (стандартного, как правило бензола) адсорбтива, поскольку коэффициенты подобия  $\beta$  с хорошей точностью могут быть рассчитаны по соотношениям:

$$\beta = \frac{\Pi_i}{\Pi_{C_6H_6}}, \beta_i E_{0i} = \beta_{C_6H_6} E_{0,C_6H_6} \quad (5.39),$$

Где  $\Pi_i$ ,  $\Pi_{C_6H_6}$  – паракоры соответствующих адсорбтивов,  $\beta_{C_6H_6} = 1$

При этом значения  $a_0$  с хорошей точностью находятся по соотношению

$$a_0 = \frac{W_0}{V_0} \quad (5.40),$$

Поскольку отношения плотностей адсорбатов и адсорбтивов для больших групп веществ практически одинаковы и в (5.40) можно использовать табличные значения молярных объемов жидких адсорбтивов ( $V_0$ ). При этом, значения  $W_0$  **находятся с ошибкой, зависящей от соотношения молярных объемов адсорбата и адсорбтива, но для последующих расчетов в рамках метода полного содержания эта ошибка не имеет значения, поскольку важен лишь факт постоянства  $W_0$ .** Кроме того, на основании сравнения значений  $E_0$  с шириной микропор ( $x_0$ ), оцененной по данным углового рассеяния электронов, было установлено эмпирическое соотношение:

$$x_0 = \frac{B}{\beta E_0} = \frac{26.056 - 1.53 \cdot 10^{-5} E_0^{3.5}}{\beta E_0} \quad (5.41)$$

Недавно было показано [34], что в случае цеолитов коэффициенты подобия при использовании азота в качестве стандартного пара с хорошей точностью могут быть рассчитаны по соотношению

$$\beta = 0,359 \cdot 10^{30} \alpha_{N_2} \frac{E_{N_2}}{E} \frac{\Pi}{\Pi_{N_2}} \quad (5.42),$$

где:  $E_{N_2}$ ,  $E$  - потенциалы ионизации молекулы азота и адсорбтива (эВ),  $\alpha_{N_2}$  - поляризуемость молекул азота.



**Интересно отметить, что подобие характеристических кривых в случае адсорбции на цеолитах выполняется в существенно большем интервале величин адсорбции ( $0.2 < \theta < 0.9$ ), чем уравнение (5.38) [35].**

Отметим в заключение, что в случае невыполнения постулата о температурной инвариантности характеристических кривых температурная зависимость адсорбции на микропористых углях и цеолитах может быть рассчитана на основании установленной экспериментально в работах А. А. Фомкина и сотр. «линейности изостер адсорбции», выполняющейся в широких интервалах температур и, в том числе, при переходе через критические температуры адсорбтивов. Соответствующие линейные зависимости для **любой постоянной величины адсорбции** могут быть представлены в виде:

$$(\ln P)_a = A - \frac{B}{T} \quad (5.43),$$

где  $A$  и  $B$  – константы, для определения которых необходимы экспериментальные данные как минимум при двух температурах.

Отметим, что в главе 7 будет обоснована возможность распространения ТОЗМ на область температур больших критической для адсорбтивов, т.е. на описание изотерм адсорбции газов [36].

Для расчетов по уравнениям теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ) (5.38) при высоких давлениях предполагалась необходимость использования летучестей. В работе [37] при описании изотерм адсорбции азота при температурах выше критической расчет стандартной летучести в рамках ТОЗМ проводился с использованием хорошо обоснованной экспериментально линейной зависимости  $\ln P$  от обратной температуры при постоянных величинах адсорбции. При этом равновесные давления были относительно невелики и в замене их на равновесные летучести необходимости не было. Удовлетворительное описание экспериментальных изотерм подтверждало по мнению авторов

необходимость использования метода летучестей. Однако, позднее было показано [38], что при искусственном изменении стандартного давления в 1.5-2 раза (что эквивалентно замене стандартного давления на стандартную летучесть) качество описания изотерм практически не меняется, а параметры ( $a_0, E_0$ ) изменяются на несколько процентов. Проверка, проведенная нами в широком интервале изменения температур больших критических и соответствующих достаточно больших давлений [39], показала, что в использовании летучестей нет необходимости, поскольку уравнения ТОЗМ получены без использования метода активностей (летучестей) для расчета зависимостей концентраций (а не активностей) адсорбата ( $a$ , моль·кг.<sup>-1</sup>) от равновесного давления. Как видно из данных таблицы 5.14 значения  $a_0$  для азота и кислорода при расчетах с использованием относительных летучестей ( $f/f_{ст.}$ ) начинают расти с температурой при температурах больших критических, в то время как при расчетах с относительными давлениями ( $P/P^*$ )  $a_0$  закономерно уменьшаются и совпадают с рассчитанными по уравнениям (5.25-5.27).

Таблица 5.14. Зависимости предельной адсорбции ( $a_0$ ) от температуры, полученные при обработке экспериментальных изотерм азота и кислорода на микропористом активном угле АУК по уравнению (1) с использованием относительных летучестей ( $f/f^*$ ) ( $a_0(f)$ ), относительных давлений ( $P/P^*$ ) ( $a_0(P)$ ) и по уравнениям (5.25-5.27) ( $a_0^*$ )

Т(К)	Азот			Кислород		
	$a_0(f)$	$a_0(P)$	$a_0^*$	$a_0(f)$	$a_0(P)$	$a_0^*$
177,7	11,3	12	12	12,5	13.5	13.4
216.2	10,8	11.0	11.0	11,1	12.2	12.0
243	11,4	11.0	10.8	10,7	11.6	11.2
273.1	11,9	10.6	10.6	11,1	11.1	10.5
313	12,5	10.5	10.5	11,2	10.3	9.9
353		10.4	10.3		10.0	9.5
393		10.3	10.1		9.7	9.3

При этом относительные ошибки описания изотерм при всех заполнениях также меньше во втором случае. Отметим также, что в случае метана и ксенона, молекулы которых проявляют, в основном, дисперсионные взаимодействия, расчеты в обоих случаях давали практически совпадающие результаты. **На основании этих данных все дальнейшие расчеты по уравнению (5.38) проводились с использованием относительных давлений.**

Что касается температурной инвариантности характеристических кривых, то как было показано в работах [39,40] при расчетах температурной зависимости  $E_0$  в широких интервалах температур меньших и больших критических она приблизительно экспотенциально растет с ростом температуры. При этом, как видно из рис.5.6а, при температурах меньших критических  $E_0$  можно считать практически не изменяющейся, что подтверждает приближенно выполняющееся при  $T < T_{кр.}$  свойство температурной инвариантности характеристических кривых.

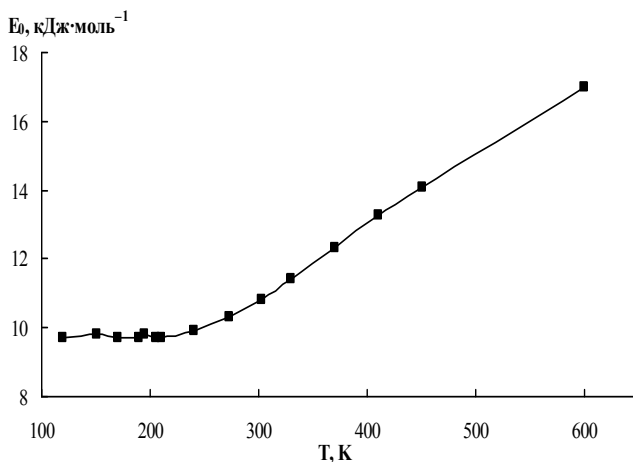


Рис. 5.6а. Зависимость характеристической энергии адсорбции от температуры при адсорбции метана на микропористом активном угле ПАУ-10.

Интересно проанализировать температурную зависимость «предельной адсорбции»  $a_0$ .

В соответствии с уравнением Дубинина-Николаева (5.28)  $\ln a_0$  является линейной функцией температуры:

Как видно из данных, представленных на рис. 5.6б, логарифм «предельной адсорбции» в широкой области изменения температуры ниже и выше критической (120-300К) линейно уменьшается с ростом температуры в соответствии с уравнением (5.28), однако при более высоких температурах (на 150-200 градусов превышающих  $T_{кр.}$ ) эта зависимость имеет сложный вид, отражающий «предкритическое» состояние системы адсорбат-адсорбент.

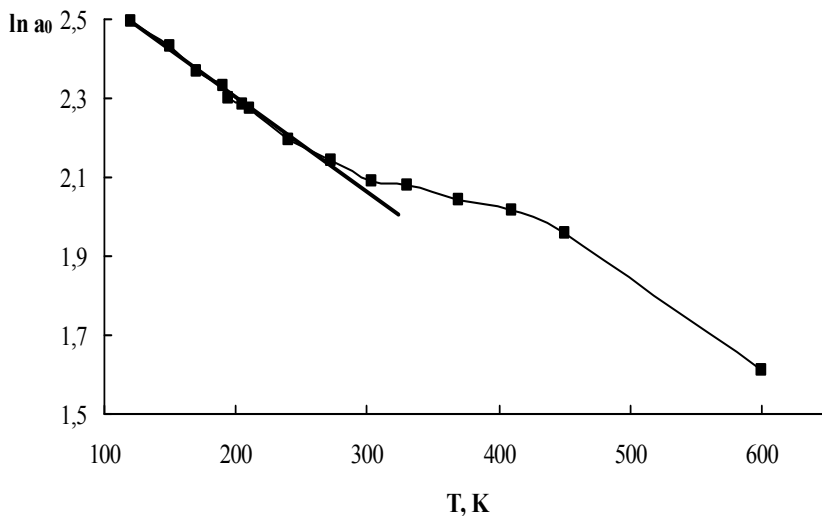


Рис. 5.6б. Зависимость  $\ln a_0$  от температуры для адсорбции метана на микропористом активном угле ПАУ-10.

Действительно, строго говоря, «предельная адсорбция» является функцией температуры и давления, однако в широкой области температур «жидкоподобное» состояние адсорбата приводит к пренебрежимо малой зависимости плотности адсорбата (и, соответственно, «предельной адсорбции») от

давления, что и отражено в уравнении (5.28). При достаточно высоких температурах в адсорбате начинают происходить процессы перестройки структуры (возможно, фазовый переход второго рода), приводящие к появлению заметной зависимости плотности от давления. В результате уменьшение  $\ln a_0$  с температурой сначала замедляется, а затем плотность адсорбата начинает падать подобно тому, как это происходит с жидким адсорбтивом при приближении к его критической температуре. При этом количественное описание изотерм уравнением (5.32) не нарушается.

Данные для ксенона ( $T_{кр.} = 289.75$ ) и кислорода ( $T_{кр.} = 154.78$ К) подтверждают этот вывод (рис. 5.6в)

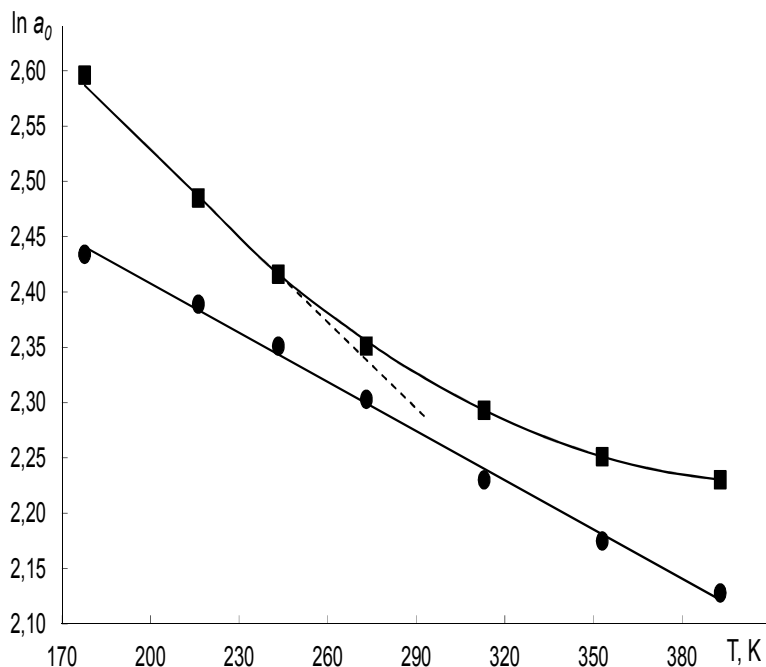


Рис. 5.6в. Зависимости  $\ln a_0$  от температуры для ксенона (●) и кислорода (■) на микропористом активном угле АУК.

В главе 2 (см. рис. 2.8) отмечалось, что при температурах, приблизительно на 150-200 градусов превышающих критические, на изменениях дифференциальных мольных теплоемкостей с температурой наблюдались максимумы, свидетельствующие о возможности фазовых переходов второго рода в адсорбатах. Полученные нами данные подтверждают этот вывод.

В приведенных ниже таблицах 5.15-5.19 сопоставлены ошибки при описании экспериментальных данных по адсорбции различных адсорбтивов на микропористых активных углях и цеолитах, а в таблицах 5.20 -5.21-приведены параметры соответствующих уравнений [27].

Таблица 5.15. Экспериментальная изотерма для системы пропан-АУ, 333К и относительные ошибки (S,%) ее описания различными уравнениями.

$p/p_s$	$a$	5.38	5.25	5.21a	5.23a
$4,83 \cdot 10^{-3}$	1,560	-3,22	-6,93	3,09	0,24
$2,64 \cdot 10^{-2}$	2,793	0,20	-1,98	0,07	-0,66
$4,26 \cdot 10^{-2}$	3,151	0,59	-0,71	-0,49	-0,30
$9,69 \cdot 10^{-2}$	3,690	0,16	0,04	-0,65	-0,03
$1,23 \cdot 10^{-1}$	3,842	0,41	0,51	-0,28	0,48
0,31	4,325	1,47	1,83	1,32	2,03
0,40	4,348	-0,05	0,21	0,35	0,35
0,51	4,390	-0,01	0,15	0,23	0,25
0,60	4,438	-0,06	-0,09	0,00	-0,36
0,66	4,443	-0,05	-0,16	-0,21	-0,65
0,70	4,459	-0,06	-0,24	-0,28	-0,78
0,78	4,462	-0,5	-0,31	-0,44	-0,87
0,85	4,476	-0,07	-0,44	-0,76	-1,46
0,90	4,478	-0,07	-0,50	-0,93	-1,69

Таблица 5.16. Экспериментальная изотерма для системы бензол-АУ, 303К и относительные ошибки (S,%) ее описания различными уравнениями.

$p/p_s$	a	5.38	5.25	5.21a	5.23a
$2,16 \cdot 10^{-5}$	0,996	1,22	4,98	3,32	10,3
$1,35 \cdot 10^{-4}$	1,454	-7,28	-8,15	1,19	-1,05
$2,23 \cdot 10^{-4}$	1,641	-6,31	-7,00	1,36	-1,20
$5,11 \cdot 10^{-2}$	3,832	-0,48	2,61	-0,79	0,21
0,145	4,105	-0,14	1,24	-0,38	0,04
0,182	4,151	-0,10	0,76	-0,39	-0,14
0,276	4,226	0,11	-0,09	-0,42	-0,45
0,335	4,265	0,44	-0,31	-0,32	-0,42
0,432	4,323	1,15	-0,36	-0,05	-0,17
0,501	4,343	1,32	-0,67	-0,11	-0,32
0,704	4,420	2,60	-0,51	0,36	0,17
0,865	4,471	3,58	-0,23	0,74	0,60
0,914	4,462	3,37	-0,65	0,47	0,23

Таблица 5.17. Экспериментальная изотерма для системы азот-цеолит NaX, 90К и относительные ошибки (S,%) ее описания различными уравнениями.

$p/p_s$	a	5.38	5.23a	5.21a	5.25
$4,9 \cdot 10^{-6}$	5,88	-3,54	4,40	1,59	15,3
$6,7 \cdot 10^{-5}$	7,50	-6,97	-4,51	-3,07	6,69
$1,3 \cdot 10^{-4}$	7,87	-6,49	-4,80	-3,07	4,77
$2,6 \cdot 10^{-4}$	8,25	-5,05	-3,92	-2,44	3,63
$5,8 \cdot 10^{-4}$	8,63	-3,66	-3,05	-1,72	1,87
$4,3 \cdot 10^{-3}$	9,28	-0,71	-1,08	-0,32	-1,61
$1,2 \cdot 10^{-2}$	9,53	0,91	0,05	0,30	-1,92
$2,0 \cdot 10^{-2}$	9,62	1,56	0,48	0,49	-1,78
$2,8 \cdot 10^{-2}$	9,68	2,04	0,81	0,65	-1,54
$5,7 \cdot 10^{-2}$	9,80	3,05	1,53	0,97	-0,83
0,119	9,88	3,75	1,94	1,03	-0,21

Таблица 5.18. Экспериментальная изотерма для системы бензол- $\text{NaX}$ , 493К и относительные ошибки ( $S, \%$ ) ее описания различными уравнениями.

$p/p_s$	$a$	5.38	5.23a	5.21a	5.25
$8,9 \cdot 10^{-4}$	0,74	6,93	3,68	6,92	3,44
$1,2 \cdot 10^{-3}$	0,87	5,34	3,54	4,65	3,17
$1,9 \cdot 10^{-3}$	1,10	0,78	-0,45	0,01	-0,67
$2,0 \cdot 10^{-3}$	1,10	-0,52	-1,78	-0,34	-1,99
$2,4 \cdot 10^{-3}$	1,20	0,50	-0,99	-1,09	-1,11
$3,3 \cdot 10^{-3}$	1,39	2,43	0,21	-1,30	0,22
$3,4 \cdot 10^{-3}$	1,40	2,63	0,38	-1,23	0,39
$3,8 \cdot 10^{-3}$	1,47	2,64	-0,02	-1,02	0,00
$4,5 \cdot 10^{-3}$	1,55	2,37	-0,82	-0,55	-0,83
$6,4 \cdot 10^{-3}$	1,74	3,70	-0,59	2,07	-0,81

Таблица 5.19. Экспериментальная изотерма для системы циклогексан- $\text{CaY}$ , 413К и относительные ошибки ( $S, \%$ ) ее описания различными уравнениями.

$p/p_s$	$a$	5.38	5.23a	5.21a	5.25
$1,6 \cdot 10^{-4}$	1,01	12,8	0,13	4,54	-4,98
$3,1 \cdot 10^{-4}$	1,28	6,01	0,49	3,17	-2,47
$4,1 \cdot 10^{-4}$	1,43	5,22	1,90	2,52	-0,01
$5,6 \cdot 10^{-4}$	1,53	1,06	-0,64	0,79	-1,57
$7,6 \cdot 10^{-4}$	1,69	1,51	0,98	0,22	0,94
$1,5 \cdot 10^{-3}$	1,96	-1,61	-1,00	-1,77	0,27
$3,2 \cdot 10^{-3}$	2,28	-0,26	0,07	-1,50	1,59
$6,7 \cdot 10^{-3}$	2,54	1,41	0,63	-0,28	1,46
$9,5 \cdot 10^{-3}$	2,63	1,63	0,16	0,07	0,45
$1,2 \cdot 10^{-2}$	2,68	1,53	-0,53	0,14	-0,69
$1,9 \cdot 10^{-2}$	2,81	3,62	0,60	1,52	-0,27



Приведенные результаты показывают, что наиболее полную информацию о характеристиках адсорбции паров на однородномикропористых активных углях можно получить при использовании ТОЗМ и системы уравнений Толмачева-Арановича.

Действительно, соответствующие уравнения с достаточной точностью описывают экспериментальные изотермы в широком интервале изменения равновесных составов фаз, дают близкие значения  $a_0$  и, следовательно, объема микропор, а остальные параметры ( $E_0$ ,  $x_0$ ,  $n$ ,  $\epsilon_{01}/kT$ ,  $\epsilon_{11}/kT$ ) удачно дополняют друг друга, как структурные и энергетические характеристики соответствующих адсорбционных систем в рамках целевидной модели микропор.

Действительно, как видно из данных таблицы 5.20, наблюдается качественная корреляция значений  $E_0$  и  $\epsilon_{01}/kT$ , а значения  $x_0$  и  $n$  хорошо согласуются, если учесть, что “толщина” слоя адсорбата может изменяться в пределах 0.4-0.7нм.

Уравнение (5.23а) не имеет каких-либо преимуществ при описании экспериментальных изотерм, а его параметры существенно менее информативны по сравнению с параметрами уравнений (5.25 и 5.38).

Особый интерес представляет сравнение уравнений (5.25) и (5.21а).

Они являются термодинамическими аналогами, поскольку решеточная модель Оно-Кондо построена для молекул одинакового размера и соответствует модели строго регулярного раствора, а уравнение (5.21а) получено из общих термодинамических уравнений стехиометрической или осмотической теорий в предположении, что концентрационные зависимости коэффициентов активности компонентов адсорбционного раствора (с использованием уравнений Гиббса-Дюгема один из коэффициентов активности исключается) заданы соотношениями, справедливыми именно для строго регулярных растворов.

Результаты расчетов показывают, что эти уравнения описывают экспериментальные изотермы практически с одинаковой точностью, но, конечно, параметры решеточной модели существенно более информативны.

Таблица 5.20а. Параметры уравнений для систем: пропан на АУ-нуксит при 333К-I, бензол на углях ACS-II и АУ-III при 293К и 303К, этиловый спирт на угле АУ1при 338К-IV (параметр  $\bar{\varepsilon}_{11} / kT$  не приводится).

Параметры	I	II	III	IV
<b>5.32</b>				
<b>a<sub>0</sub></b>	<b>4,48</b>	<b>4,87</b>	<b>4,81</b>	<b>6,81</b>
<b>E<sub>0</sub></b>	<b>12839</b>	<b>31190</b>	<b>22266</b>	<b>9806</b>
<b>x<sub>0</sub></b>	<b>0,80</b>	<b>0,72</b>	<b>1,00</b>	<b>1,00</b>
<b>5.25</b>				
<b>a<sub>01</sub></b>	<b>4,89</b>	<b>4,97</b>	<b>4,80</b>	<b>7,00</b>
<b>ε<sub>11</sub>/kT</b>	<b>-0,49</b>	<b>-2,04</b>	<b>-1,00</b>	<b>-0,09</b>
<b>ε<sub>01</sub>/kT</b>	<b>-9,00</b>	<b>-21,7</b>	<b>-18,6</b>	<b>-10,6</b>
<b>n</b>	<b>2</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>2</b>
<b>5.21а</b>				
<b>a<sub>01</sub></b>	<b>5,17</b>	<b>5,62</b>	<b>5,08</b>	<b>7,03</b>
<b>α</b>	<b>1,14</b>	<b>1,11</b>	<b>1,11</b>	<b>1,31</b>
<b>K</b>	<b>0,29</b>	<b>0,12</b>	<b>0,18</b>	<b>0,42</b>
<b>5.23а</b>				
<b>a<sub>01</sub></b>	<b>4,58</b>	<b>4,91</b>	<b>4,46</b>	<b>6,59</b>
<b>K</b>	<b>59,46</b>	<b>17857</b>	<b>774,4</b>	<b>40,27</b>
<b>g</b>	<b>0,62</b>	<b>0,27</b>	<b>0,35</b>	<b>0,92</b>

Некоторое различие в значениях  $a_0$ ,  $a_{01}$  (см. таблицу 5.20), полученное при использовании уравнений (5.38), (5.25) и (5.21а и 5.23а) требует более подробного обсуждения.

Конечно, в соответствии с различными условиями определения, всегда должно выполняться соотношение  $a_0 < a_{01}$ ,

однако наблюдаемые различия связаны, по-видимому, и с тем, что уравнение (5.38) не учитывает (и не описывает) дополнительную адсорбцию в мезопорах активных углей (это обстоятельство используется для определения различными методами поверхности мезопор), а в остальных случаях адсорбция в мезопорах учитывается при нахождении параметров уравнений.

Таблица 5.20б. Параметры уравнений для систем: азот на угле АУ4 при 77К-V, азот на угле АУ2 при 77К-VI, четыреххлористый углерод на угле АУ1 при 303К-VII, пропанол на СКТ при 303К-VIII (параметр  $\bar{\epsilon}_{11}/kT$  не приводится).

Параметры	V	VI	VII	VIII
	<b>5.38</b>			
$a_0$	14,7	8,86	3,76	7,26
$E_0$	26422	35917	20515	15135
$x_0$	1,20	0,82	1,00	1,17
	<b>5.25</b>			
$a_{01}$	16,8	9,15	3,90	7,52
$\epsilon_{11}/kT$	-2,01	-2,67	-0,76	-0,36
$\epsilon_{01}/kT$	-19,2	-25,5	-17,5	-15,3
$n$	2	2	2	2
	<b>5.21a</b>			
$a_{01}$	20,5	11,1	4,03	7,85
$\alpha$	0,79	0,95	1,29	1,42
$K$	0,13	0,09	0,19	0,27
	<b>5.23a</b>			
$a_{01}$	15,9	9,14	3,74	7,41
$K$	22858	66171	1019	190,1
$g$	0,21	0,19	0,42	0,66

Таблица 5.21а. Параметры уравнений для систем: азот 90К-I, Хе 170К-II этилена 373К-III, изобутана 373К-IV, бензола 493К-V на NaX (параметр  $\bar{\epsilon}_{11} / \text{кТ}$  не приводится).

Параметры	I	II	III	IV	V
<b>5.38</b>					
$a_0$	9,51		2,32	1,39	2,51
$E_0$	11189	10739	20738	21928	39477
<b>5.25</b>					
$a_{01}$	9,79	6,40	2,67	1,38	1,88
$K$	9,46	42,9	60,1	377	1995
$g$	0,42	0,73	0,84	0,97	0,89
<b>5.21а</b>					
$a_{01}$	10,4	6,69	2,08	1,49	1,74
$\alpha$	1,60	1,63	1,73	1,61	1,99
$K$	0,13	0,24	0,28	0,26	0,20
<b>5.23а</b>					
$a_{01}$	9,95	6,90	2,81	1,39	1,90
$\bar{\epsilon}_{11}/\text{кТ}$	-0,96	-0,43	-0,11	-	-0,06
$\bar{\epsilon}_{01}/\text{кТ}$	-20,6	-13,6	-5,66	-8,10	-12,8
$\bar{\epsilon}_{11}/\text{кТ}_{\text{сод}}$	-1,18	-1,46	-0,69	-1,09	-1,19

При этом в рамках решеточной модели адсорбция в мезопорах формально не должна учитываться и ее наличие лишь слабо проявляется в некотором завышении значений  $a_{01}$  по сравнению с  $a_0$ , а уравнения (5.21а, 5.23а) в равной мере учитывают весь массив экспериментальных данных.

Сравнительный анализ количественного описания изотерм адсорбции различных адсорбатов на цеолитах показывает, что независимо от энергий взаимодействия адсорбат-адсорбент и адсорбат-адсорбат уравнение (5.38) удовлетворительно описывает изотермы только при относительно больших значениях  $\theta$ .

Таблица 5.21б. Параметры уравнений для систем: циклогексана 413К на CaY-VI, аргон 90К-VII, этан 223К-VIII на NaX, бензол 323К на CaY -IX, метана 173К на NaA (параметр  $\bar{\epsilon}_{11} / kT$  не приводится).

Параметры	VI	VII	VIII	IX	X
	<b>5.38</b>				
$a_0$	2,84	11,2	1,44	4,26	7,44
$E_0$	28874	6292	1732	26854	1024
	<b>5.23a</b>				
$a_{01}$	3,21	11,5	1,55	4,73	7,43
$K$	9,72	20,8	952	4,56	185
$g$	0,56	0,64	1,24	0,42	0,75
	<b>5.21a</b>				
$a_{01}$	3,23	11,9	0,96	5,07	7,99
$\alpha$	1,48	1,62	1,78	1,30	1,68
$K$	0,20	0,22	0,35	0,16	0,19
	<b>5.25</b>				
$a_{01}$	3,26	11,6	1,12	4,52	8,06
$\bar{\epsilon}_{11}/kT$	-0,45	-0,54	-0	-0,66	-0,48
$\bar{\epsilon}_{01}/kT$	-9,90	-15,2	-3,80	-16,8	-13,7
$\bar{\epsilon}_{11}/kT_{\text{теор}}$	-1,38	-1,21	-0,66	-1,82	-1,31

Уравнение (5.23a) описывает более широкий интервал изменения величин адсорбции, однако не имеет каких-либо преимуществ по сравнению с уравнениями (5.21a) и (5.25).

Уравнение (5.21a) наиболее точно аппроксимирует экспериментальные данные, однако его параметры менее информативны, чем параметры уравнений (5.25). Несмотря на то, что эти уравнения получены для модели регулярного раствора, термодинамическая модель оказывается более гибкой, поскольку требует лишь формального (суммирующего эффекты всех взаимодействий) выполнения соответствующей концентрационной зависимости коэффициентов активности, а

требования решеточной модели (однородность поверхности) оказываются более жесткими.

Интересно отметить, что адсорбция в полостях цеолитов (в отличие от активных углей) не сопровождается сколько-нибудь заметной адсорбцией в мезопорах и расхождения в значениях  $a_0$  и  $a_{01}$  (см. табл. 5.20) существенно менее выражены и связаны (с учетом возможных ошибок их расчета), по-видимому, с различием в термодинамических условиях их определения (см. выше), из которых следует:  $a_{01} > a_0$ .

**Важно отметить**, что, как будет доказано в главе 7 экстраполяция линейной зависимости

$$\ln P_s = \bar{A} - \bar{B}/T \quad (5.44)$$

в закритическую область температур и использование находимых по (5.44) значений  $P_{ст.}(T > T_{кр.})$  позволяет применять уравнения Дубинина-Астахова и Толмачева-Арановича для описание адсорбции газов на микропористых адсорбентах.

Таким образом, наиболее информативным является описание изотерм адсорбции паров на микропористых адсорбентах уравнениями ТОЗМ и Толмачева-Арановича.

### Литература.

1. Yakubov E.S.// Cand. Sci. (Chem.) Dissertation, Moscow: IFKh RAN, 2001.
2. Larionov O.G.// Doctoral (Chem.) Dissertation, Moscow: IFKh AN SSSR, 1975.
3. Еремина (Левченко) Е.М.// Дис. канд. хим. Наук, МГУ, Москва, 1996.
4. Бородулина М.В.// Дис. канд. хим.наук, МГУ, Москва, 2001.
5. Крюченкова Н.Г., Кузнецова Т.А., Бородулина М.В.,

- Егоров Е.Н., Толмачев А.М.// Журн. физич. химии, 2001, Т. 75, № 6, с. 1145.
6. Толмачев А.М., Годовикова М.И., Егорова Т.С.//Журн. физич.химии, 2005, Т. 79, № 1, с. 1.
  6. Ono, S. and Kondo, S., Molecular Theory of Surface Tension in Liquids, Berlin: Springer, 1960.
  7. Толмачев А.М., Бородулина М.В. , Арзамасцева А.В., Крюченкова Н.Г., Рябухова Т.О.// Вестн. Моск. Ун-та, Серия 2, Химия, 2001, Т. 41, № 4, с. 244.
  9. Аранович Г.Л.// Журн. физич. химии, 1986, Т. 60, № 3, р. 710.
  10. Tolmachev A.M., Trubnikov O.I. //Carbon, 2002, vol. 40 (9), p. 1401.
  11. Толмачев А.М., Стекли Ф., Трубников О.И., Кузнецова Т.А. //Журн. физич. химии, 1999, Т. 73, № 7. с. 1267.
  12. Крюченкова Н.Г., Кузнецова Т.А., Бородулина М.В., //Журн. изич. химии, 2001, Т. 75, № 6, р. 1145.
  13. Langmuir I. J. //J. Am. Chem. Soc., 1918, vol. 40, p. 1361.
  14. Markham E.S., Benton A.F.// J. Am. Chem. Soc., 1931, vol. 53, p. 497.
  15. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E.// J. Am. Chem. Soc., 1938, vol. 60, p. 309.
  16. Brunauer S.// The Adsorption of Gases and Vapors, Oxford: Oxford Univ. Press, 1943.
  17. Аранович Г.Л.// Журн. физич. химии, 1988, Т. 62, №11, с. 3000.
  18. Гурьянов В.В. // Дисс. д-ра. хим. Наук. ИФХ РАН, Москва, 1995.
  19. Гурьянова Л.Н., Гурьянов В.В.// Журн. физ. химии, 1979. Т. 53. № 3, с. 697.
  20. Гурьянова Л.Н., Гурьянов В.В.// Журн. физ. химии, 1979, Т. 53, № 6. с. 1554.

21. Гурьянова Л.Н., Гурьянов В.В.// Журн. физ. химии, 1984, Т. 58, № 6, с.1455
22. Tolmachev A.M.// Langmuir, 1991, no. 7, p. 1400.
23. Якубов Т.С.// Дис. канд. хим. наук, ИФХ АН СССР, Москва, 1979.
24. Cohen G.// Theses Doct. Sci. Appl. Fac. Sci, 1967.
25. Кисаров В.М.// Журн. физич. химии. 1969. Т. 43. №4. С. 1037.
26. Трубников О.И.// Дис. канд. хим. наук, МГУ, Москва, 1995.
27. Аранович Г.Л., Дроб Л.А., Толмачев А.М.// Вестн. Моск. Ун-та. Сер.2. Химия, 1994, Т. 35, № 3, с. 231.
28. Tolmachev A.M., Trubnikov O.I.// Carbon, 2002, vol. 40, no. 9, p. 1401.
29. Толмачев А.М., Годовиков И.А., Кузнецова Т.А. //Физикохимия поверхности и защита материалов, 2012, Т. 48, № 2, с. 145.
30. Dubinin M.M. //Progr. Surf. Membrane Sci., New York: Academic, 1975, vol. 9, p. 1.
31. Николаев К.М., Дубинин М.М.// Изв. АН СССР. Отд. хим. наук, 1958, с. 65.
32. Беринг Б.П., Рахмуков Б.Х., Серпинский В.В.// Изв. АН СССР. Серия хим., 1973, с. 2798.
33. Дубинин М.М., Астахов В.А.// Изв. АН СССР. Сер.хим., 1971, с.5,11,17.
34. Колганов В.П., Потолоков Н.А., Федоров В.А., Толмачев А.М.// Журн. физич. химии, 2005, Т. 79, № 7, с. 1295.
35. Толмачев А.М., Дубинин М.М., Белоусова М.Е., Фомкин А.А.// Изв. АН СССР. Сер. хим., 1987, с. 19.
36. Толмачев А.М., Анучин К.М., Бибин А.В., Крюченкова Н.Г., Фомкин А.А.// Коллоидный журнал, 2012, Т. 74, № 1, с. 1.
37. Дубинин М.М., Кадлец О. //Известия АН СССР, 1984, с. 496.



38. Толмачев А.М., Годовиков И.А., Кузнецова Т.А.// Журн. физич. химии, 2005, Т. 79, № 5, с. 952.
39. Кузнецова Т.А., Толмачев А.М., Крюченкова Н.Г., Фирсов Д.А, Фомкин А.А.// Физикохимия поверхности и защита материалов, 2012, (в печати).
40. Толмачев А.М., Кузнецова Т.А., Годовиков И.А.// Физикохимия поверхности и защита материалов, 2011, Т. 47, № 3, с. 227.

## Глава 6.

### Априорные расчеты адсорбционных равновесий смесей веществ.

В связи с многообразием процессов адсорбционного разделения, применяемых в химической технологии и при решении экологических проблем, одной из важнейших задач теории адсорбции является разработка методов расчета *a priori* равновесных характеристик адсорбции и, в частности, коэффициентов равновесия и разделения соответствующих пар адсорбтивов в зависимости от основных параметров адсорбционных процессов (температуры, структурно-энергетических характеристик адсорбентов, величин суммарной адсорбции смеси, равновесного состава и агрегатного состояния объемной фазы и т. п.).

В имеющихся многочисленных публикациях [1-12] анализируется возможность расчета равновесий адсорбции бинарных смесей флюидов на основе изотерм адсорбции составляющих их адсорбтивов. Как в случае феноменологических подходов, так и при анализе на молекулярном уровне возникает принципиальная проблема расчета взаимодействий разнородных молекул в адсорбционной фазе. Поскольку для этого необходима хотя бы ограниченная экспериментальная информация об адсорбции конкретной смеси, предлагаемые решения разделяются на две группы:

- 1 - методы, использующие ограниченную экспериментальную информацию об адсорбции смеси;
- 2 - методы, основанные на гипотезе об «идеальном» адсорбционном растворе;
- 3 - методы, основанные на эмпирических уравнениях, описывающих неидеальность адсорбированных растворов.

В первой группе отметим работы, использующие решеточные модели и минимальную информацию об адсорбции смеси адсорбтивов [13-15], а также обобщение

осмотической теории адсорбции и теории объемного заполнения микропор на случай адсорбции бинарных смесей паров на микропористых адсорбентах [16,17].

Во второй группе работ наряду с простейшими подходами, не получившими серьезного экспериментального подтверждения [18,19], определенные успехи были достигнуты на основе идеи об адсорбционных растворах, **идеальных** вдоль сечений, соответствующих постоянным значениям двухмерного давления [10,20,21,22]. Например, в ряде работ сообщается, что использование этого подхода привело к удовлетворительным результатам для адсорбции некоторых бинарных и трехкомпонентных смесей [23-25]. При этом, однако, не удалось выработать критерии, позволяющие *a priori* определять системы, в которых выполняется исходная гипотеза. Рассмотрим эту теорию подробнее.

### **Теория идеального адсорбционного раствора .**

В многочисленной специальной литературе по адсорбции смесей для теории идеального адсорбционного раствора используется аббревиатура IAST (Ideal Adsorbed Solution Theory). Разработчиками этой теории являются американские ученые Майерс и Праусниц, опубликовавшие ее в 1965 году [20]. Постановка задачи заключается в том, чтобы по индивидуальным изотермам адсорбции отдельных компонентов рассчитать адсорбцию каждого компонента из смеси при заданном составе и общем давлении объемной фазы. В основу этой теории положено фундаментальное уравнение термодинамики – уравнение Гиббса, **которое в рамках метода полного содержания** имеет вид:

$$Vd\Pi = \sum_i a_i d\mu_i \quad (6.1)$$

где  $V$  – объем системы,  $\Pi$  ( $\Pi = -\sigma$ , см. главы 1-4) – термодинамическая величина, имеющая размерность давления,  $a_i$  – содержание  $i$ -го компонента в адсорбционной фазе,  $\mu_i$  –

химический потенциал  $i$ -го компонента в объемной фазе. Давление  $\Pi$  относится к адсорбционной фазе, и его нельзя путать с давлением в объемной фазе вне адсорбента. Это давление, которое для краткости будем называть адсорбционным, может достигать нескольких сотен атмосфер. В зарубежной литературе эта термодинамическая величина называется “давлением растекания” (spreading pressure). Если давление  $\Pi$  постоянно, то уравнение Гиббса по форме совпадает с уравнением Гиббса – Дюгема, которое широко применяется в теории растворов:

$$\sum_i a_i d\mu_i = 0, \quad \Pi = \text{const} \quad (6.2)$$

Это обстоятельство побудило Майерса и Праусница использовать аналогию между адсорбционной фазой при любой фиксированной величине  $\Pi$  и некоторого раствора. **Если этот раствор к тому же является идеальным** (при этом не только коэффициенты активности равны единице, но и парциальные мольные объемы компонентов адсорбционного раствора постоянны, т.е. производные полного ( $\bar{\mu}_i$ ) и внутреннего ( $\mu_i$ )(по Гиббсу) потенциалов равны), то аналог закона Рауля можно выразить следующим образом:

$$p_i = p_i^\circ x_i, \quad i = 1, \dots, m \quad (6.3)$$

Здесь  $p_i$  – парциальное давление  $i$ -го компонента;  $x_i$  – мольная доля  $i$ -го компонента в адсорбционной фазе;  $m$  – общее число компонентов. Кружок над символом  $p_i$  обозначает давление, которое создавал бы  $i$ -й компонент в объемной (паровой или газовой) фазе при том же значении адсорбционного давления  $\Pi$ , если он единственный компонент в системе. Таким образом, как и в классическом законе Рауля, содержание компонента пропорционально его мольной доле в растворе (в данном случае адсорбционном). Однако в обычном законе Рауля вместо давления  $p_i^\circ$  записывается давление насыщенного пара

этого компонента, которое зависит только от температуры. При постоянной температуре давление насыщенного пара является константой. В нашем же случае коэффициент пропорциональности в уравнении (6.3) для заданной температуры постоянен только, если  $\Pi$  фиксировано. Это следствие определения идеального адсорбционного раствора, согласно которому закон Рауля выполняется на линиях постоянного значения адсорбционного давления  $\Pi$ . Пусть это давление нам известно для какого-либо состава и общего давления объемной фазы. Тогда, меняя состав адсорбционной фазы и поддерживая то же самое давление  $\Pi$ , можно прийти к чистому компоненту с номером  $i$ . В этом случае в газовой фазе останется только один  $i$ -й компонент, давление которого равно  $p_i^\circ$ . Из уравнения (6.3) следует, что это давление равно:

$$p_i^\circ(\Pi) = p_i / x_i, \quad i = 1, \dots, m \quad (6.4)$$

**Если в объемной фазе все компоненты ведут себя как идеальные газы,** то химический потенциал каждого компонента дается следующей формулой:

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln p_i \quad (6.5)$$

где  $\mu_i^\circ(T)$  – стандартный химический потенциал, зависящий только от температуры  $T$ ;  $R$  – газовая постоянная. Тогда, обозначив  $Z = V\Pi/RT$ , уравнение Гиббса можно переписать в вид

$$dZ = \sum_i a_i d \ln p_i \quad (6.6)$$

Если рассматриваемый  $i$ -й компонент единственный в системе, то последнее уравнение сведется к следующему:

$$dZ = a_i^\circ d \ln p_i^\circ \quad (6.7)$$

Здесь  $a_i^\circ$  это величина сорбции чистого  $i$ -го компонента при давлении  $p_i^\circ$ . Эти две величины связаны друг с другом уравнением изотермы, которая, по условию, нам известна. Поэтому уравнение (6.7) можно проинтегрировать (не важно, аналитически или численно):

$$Z = \int_0^{p_i^\circ} a_i^\circ d \ln p_i^\circ \quad (6.8)$$

Верхний предел интегрирования в соответствии с формулой (6.4) равен  $p_i/x_i$ , т.е. отношению парциального давления компонента в объемной фазе к мольной доле этого компонента в адсорбционной фазе. Теперь следует самый главный логический момент. Величина  $Z$  пропорциональна адсорбционному давлению  $\Pi$ , установившемуся при парциальных давлениях  $p_1, p_2, \dots, p_m$ , но выражена с помощью изотермы индивидуального компонента с номером  $i$ . Очевидно, то же самое можно сделать и по всем другим индивидуальным компонентам, и во всех случаях мы получим одну и ту же величину  $Z$ . Тогда мы приходим к следующей системе уравнений:

$$\int_0^{p_i/x_i} \frac{a_i^\circ}{p_i^\circ} dp_i^\circ = Z, \quad i = 1, \dots, m \quad (6.9)$$

Эту систему нужно дополнить условием нормировки

$$\sum_{i=1}^m x_i = 1 \quad (6.10)$$

В итоге мы получили систему  $m$  уравнений (6.9) и одно уравнение (6.10) (всего  $m+1$  уравнений) относительно  $m+1$  неизвестных:  $m$  значений мольных долей компонентов  $x_i$  и  $Z$ . Система имеет решение и притом единственное.

Таким образом, при заданном наборе парциальных давлений компонентов объемной фазы система уравнений (6.9) и (6.10)

определяет состав равновесной адсорбционной фазы. Этим, однако, задача не исчерпывается, так как необходимо еще определить абсолютные значения величин сорбции всех компонентов. Для того, чтобы найти соответствующее решение запишем сначала очевидное равенство:

$$\sum_{i=1}^m a_i d \ln x_i = 0 \quad (6.11)$$

Вычтем теперь почленно из правой части уравнения (6.6) левую часть уравнения (6.11):

$$dZ = \sum_{i=1}^m a_i d \ln(p_i / x_i) \quad (6.12)$$

Поскольку  $p_i/x_i$  есть ни что иное как  $p_i^\circ$ , то последнее уравнение можно переписать в виде:

$$dZ = \sum_{i=1}^m a_i d \ln p_i^\circ = \sum_{i=1}^m \frac{a_i}{a_i^\circ} [a_i^\circ d \ln p_i^\circ] \quad (6.12a)$$

Выражения, заключенные в квадратные скобки, как следует из уравнения (6.7), равны одному и тому же значению дифференциала  $dZ$  при любом  $i$ . Тогда, сократив на  $dZ$ , получим:

$$\sum_{i=1}^m \frac{a_i}{a_i^\circ} = 1 \quad (6.13)$$

Если обозначить суммарную величину сорбции  $a_t$ , то мольная доля  $i$ -го компонента в адсорбционной фазе  $x_i = a_i/a_t$ , и вместо выражения (6.13) окончательно будем иметь

$$\sum_{i=1}^m \frac{x_i}{a_i^\circ} = \frac{1}{a_t} \quad (6.14)$$

Мольные доли всех компонентов уже определены. Величины  $a_i^\circ$  являются просто равновесными величинами сорбции индивидуальных компонентов при давлениях  $p_i^\circ = p_i/x_i$ , которые тоже теперь нам известны. Поэтому из уравнения (14)

мы легко находим суммарную величину сорбции  $a_t$ ,  $a$ , зная состав адсорбционной фазы, сразу определяем величины сорбции как

$$a_i = a_t x_i.$$

Алгоритм расчета можно теперь сформулировать следующим образом.

- а) При известных индивидуальных изотермах и заданном составе и общем давлении в объемной фазе находим состав адсорбционной фазы, решая систему уравнений (6.9) и (6.10);
- б) По уравнению (6.14) находим суммарную величину сорбции;
- в) Определяем абсолютные величины сорбции компонентов по соотношению  $a_i = a_t x_i$ .

Достоинством теории идеального адсорбционного раствора, является то, что она не накладывает никаких ограничений на форму индивидуальных изотерм, то есть эта теория в этом смысле универсальна. Этого нельзя, например, сказать о более ранней теории Маркгема и Бентона, которая требует, чтобы изотермы чистых компонентов не только подчинялись уравнению Ленгмюра, но чтобы еще и предельные величины сорбции всех компонентов были одинаковыми. Ни то, ни другое почти никогда не реализуется. Другое достоинство теории Майерса и Праусница – это ее простота при термодинамической строгости.

**Недостаток этой теории состоит в том, что она не всегда обеспечивает приемлемую точность расчетов, особенно тогда, когда адсорбционная система существенно неидеальна. Сделано много попыток вывести теорию Майерса и Праусница за рамки идеального адсорбционного раствора, но все модификации этой теории приводят к необходимости введения дополнительных эмпирических параметров и функций. Проблема здесь в том, что коэффициенты активности компонентов системы зависят**



не только от состава, как в случае объемных растворов, но и от общего содержания адсорбируемых веществ. Поэтому даже в простейших случаях предсказать поведение коэффициентов активности по ограниченным экспериментальным данным крайне сложно.

По-видимому, теорию идеального адсорбционного раствора нужно воспринимать как, хотя и не вполне точную, но настолько внутренне согласованную теорию, что ее вообще не следует пытаться усовершенствовать.

**Как уже отмечалось, основным недостатком этой и других аналогичных модельных теорий является отсутствие критерия, позволяющего априорно определить можно ли конкретную систему считать при заданных условиях идеальной (или соответствующей положениям, принятым в конкретной модели). Иными словами при наличии экспериментальных данных можно проверять работает модель или нет, а при их отсутствии априорный расчет невозможен.**

Основными недостатками рассмотренного выше и других методов с точки зрения пользователя (технолога, исследователя и т. п.) являются:

- ограничение расчетов, как правило, бинарными системами;
- отсутствие однозначных критериев, позволяющих а priori определить выполняются ли предположения метода в интересующей конкретной системе;
- необходимость экспериментального изучения адсорбции компонентов смеси и самой смеси;
- отсутствие аналитических решений, представляющих заданную равновесную характеристику как функцию соответствующих параметров что затрудняет, например, описание динамики соответствующих процессов.

Между тем для широкого применения расчетных методов на практике необходимо избавить пользователя от осуществления какого-либо равновесного эксперимента при выборе наиболее эффективной адсорбционной системы разделения, поскольку такой эксперимент достаточно трудоемок (особенно при увеличении числа компонентов смеси) и требует наличия специальной аппаратуры.

Это означает, что способ расчета должен быть определен а priori, исходя только из свойств адсорбтивов, а необходимая экспериментальная информация (достаточно ограниченная) должна быть собрана в базовом банке данных, полученных в специализированных научных центрах.

Именно такая идея, основанная на замене информации об адсорбции большого числа однотипных по характеру межмолекулярных взаимодействий смесей на специально подобранные данные об адсорбции одной базовой смеси, была предложена А.М. Толмачевым и сотр., применительно к адсорбции на микропористых адсорбентах, наиболее широко применяемых в различных процессах улавливания, очистки и разделения смесей веществ [26,27].

В последующих работах автора и сотрудников этот метод был в существенной степени развит и усовершенствован, а в 2009г. был создан и размещен в интернете **банк данных по адсорбции** [28], содержащий экспериментальные данные об адсорбции индивидуальных газов, паров и бинарных паровых и жидких растворов. Последние могут рассматриваться как «базовые» для расчетов по предложенному в [26,27] методу.

Ниже будет рассмотрен наиболее полный вариант разработанных методов расчета равновесных характеристик адсорбции бинарных и многокомпонентных смесей флюидов (газы, пары, жидкости) на микропористых адсорбентах.

## Метод характеристических кривых. Априорный расчет равновесий адсорбции бинарных и многокомпонентных смесей веществ на микропористых адсорбентах.

В работах А.М.Толмачева и сотр. был предложен и экспериментально обоснован метод априорного расчета равновесий адсорбции бинарных и многокомпонентных смесей флюидов на микропористых адсорбентах, основанный на предложенном авторами полуэмпирическом уравнении связи между характеристическими кривыми адсорбции компонентов (ХККС), рассчитываемыми вдоль сечений с постоянной суммарной степенью заполнения объема микропор суммой компонентов ( $\theta_{ij}$ ), т. е. зависимости вида:

$$RT \ln z_i \gamma_i = f(N_i)$$

для рассчитываемой (X,Y) и базовой (A,B) систем. При наличии изотерм индивидуальной адсорбции компонентов смесей ошибка расчетов, как правило, не превышала 3-8%. При этом на основе анализа большого числа систем показано, что наряду с предложенными ранее полуэмпирическими соотношениями (6.15, 6.16), связывающими производные ХККС для рассчитываемых (X,Y) и базовой (A,B) систем, необходимо использовать соотношения другого вида (6.17, 6.18), причем выбор каждого из них может быть сделан только на основании данных об адсорбции соответствующих индивидуальных компонентов (см. ниже):

$$\left[ T_{XY} \left( \frac{\partial \ln z_X \gamma_X}{\partial N_X} \right)_{\theta_{XY}, T_{XY}} = T_{AB} \bar{L}_X \left( \frac{\partial \ln z_A \gamma_A}{\partial N_A} \right)_{\theta_{AB}, T_{AB}} \right]_{N_X = N_A} \quad (6.15)$$

$$\left[ T_{XY} \left( \frac{\partial \ln z_Y \gamma_Y}{\partial N_X} \right)_{\theta_{XY}, T_{XY}} = T_{AB} \bar{L}_Y \left( \frac{\partial \ln z_B \gamma_B}{\partial N_A} \right)_{\theta_{AB}, T_{AB}} \right]_{N_X=N_A} \quad (6.16)$$

$$\left[ T_{XY} \left( \frac{\partial \ln z_X \gamma_X}{\partial N_X} \right)_{\theta_{XY}, T_{XY}} = T_{AB} \left\{ \bar{L}_X \left( \frac{\partial \ln z_A \gamma_A}{\partial N_A} \right)_{\theta_{AB}, T_{AB}} \right\}^{\frac{1}{\bar{L}_X}} \right]_{N_X=N_A} \quad (6.17)$$

$$\left[ T_{XY} \left( \frac{\partial \ln z_Y \gamma_Y}{\partial N_X} \right)_{\theta_{XY}, T_{XY}} = T_{AB} \left\{ \bar{L}_Y \left( \frac{\partial \ln z_B \gamma_B}{\partial N_A} \right)_{\theta_{AB}, T_{AB}} \right\}^{\frac{1}{\bar{L}_Y}} \right]_{N_X=N_A} \quad (6.18)$$

Где коэффициенты подобия рассчитываются только по данным для адсорбции паров соответствующих компонентов смесей:

$$\bar{L}_X = \frac{I_Y I_A E_{01} \beta_{XY} [N_A + \beta_{AB} (1 - N_A)]}{I_X I_B E_{02} \beta_{AB} [N_A + \beta_{XY} (1 - N_A)]} \quad (6.19)$$

$$\bar{L}_Y = \frac{I_X I_B E_{01} [N_A + \beta_{AB} (1 - N_A)]}{I_Y I_A E_{02} [N_A + \beta_{XY} (1 - N_A)]} \quad (6.20)$$

В уравнениях (6.15-6.20):  $T_{ij}$  – температуры для рассчитываемых и базовых систем;  $z_i \gamma_i = p_i \gamma_i / (p_i \gamma_i)_{ст.}$  (пары) =  $x_i \gamma_i$  (растворы),  $p_i$ ,  $x_i$  – равновесные давления и мольные доли,  $p_{i,ст.}$  – давление насыщенного пара соответствующего чистого компонента,  $\gamma_i$  – коэффициенты активности компонентов объемной фазы, соответственно;  $N_i = \frac{\beta_{ij} \bar{c}_i}{\beta_{ij} \bar{c}_i + c_j}$  – объемные доли ( $\bar{c}_i$  – молярные концентрации в рамках метода полного содержания)

компонентов адсорбционного раствора;  $\beta_{ij} = \frac{a_{0j}}{a_{0i}}$  - стехиометрические коэффициенты взаимного вытеснения компонентов адсорбционного раствора,  $a_{0i}$  - предельные величины адсорбции по ТОЗМ;  $\theta_{ij}$  - суммарные степени заполнения объема микропор;  $l_i$  - коэффициенты подобия характеристических кривых адсорбции соответствующих паров по стандартному пару (бензол),  $E_{01}$ ,  $E_{02}$  - характеристические энергии адсорбции стандартного пара на адсорбентах для базовой и рассчитываемых систем по ТОЗМ.

Уравнения (6.15-6.20) обобщают экспериментально подтвержденные эмпирические приближения:

1. **Симбатность ХККС**, т.е. симбатный ход зависимостей  $RT \ln z_i \gamma_i = f(N_i)$  при разных постоянных значениях  $\theta_{ij}$ .

2. **Температурную «инвариантность» ХКСС**, т.е. симбатный или совпадающий ход зависимостей  $RT \ln z_i \gamma_i = f(N_i)$  при постоянных значениях  $\theta_{ij}$  и различных температурах в зависимости от того инвариантны или нет относительно температуры характеристические кривые (ХК) при адсорбции индивидуальных компонентов смеси.

3. **Подобие ХККС рассчитываемой и базовой смесей**, т.е. связь соответствующих производных при постоянных  $\theta_{ij}$  и  $T$  (ур-ия 6.15-6.18).

Важно подчеркнуть, что для расчета по соотношениям (6.15-6.20) необходимо выбирать рассчитываемые и базовую системы так, чтобы соответствующие компоненты были близки по типам межмолекулярных взаимодействий, например, если X,Y-смесь бензола и изооктана (гептана,  $CCl_4$ ,  $SiH_4$ , циклопентана и т.п.), то в качестве базовой может быть использована смесь толуола (ксилола и т.п.) и циклогексана (гексана и т.п.). При этом  $\bar{L}_i$  не зависят от  $T$ ,  $\theta_{ij}$  и, что очень важно, позволяют сравнивать

**соответствующие системы на разных микропористых адсорбентах, характеризуемых значениями  $E_{0i}$ .**

При интегрировании уравнений (6.15-6.18) значения  $\ln z_i \gamma_i$  при  $N_i=1$ ,  $\theta_{ij} < 1$  находят из изотерм адсорбции соответствующих паров, а при адсорбции из растворов ( $\theta_{ij} = 1$ ) эти термы равны нулю. Если изотерм адсорбции индивидуальных паров нет, то для проверки надежности априорных расчетов достаточно рассчитанную и экспериментальную ХККС сравнивать при допущении, что  $\ln z_i \gamma_i = 0$  при  $N_i=1$  при любых значениях  $\theta_{ij} < 1$ .

Напомним, что при изучении адсорбции из растворов экспериментально определяются изотермы избыточной адсорбции ( $\Gamma_i$ ):

$$\Gamma_i^x = \frac{n_0(x_{0i} - x_i)}{g} \quad (6.21) \quad \Gamma_i^v = \frac{v_0(c_{0i} - c_i)}{g} \quad (6.22)$$

где:  $n_0$ ,  $x_{0i}$ ,  $x_i$  – суммарное число ммольей, исходная и равновесная мольные доли компонента раствора,  $v_0$ ,  $c_{0i}$ ,  $c_i$  – исходный объем (мл.) раствора, исходная и равновесная молярные концентрации компонента раствора,  $g$  – навеска адсорбента (г.).

В этой связи для проведения априорных расчетов по соотношениям (15-20) изотермы избыточной адсорбции пересчитывались в изотермы полного содержания ( $\bar{c}_i = f(x_i)$ ) и, далее,  $\bar{c}_i = f(N_i)$ ) по соотношениям:

$$\bar{c}_i = \frac{\Gamma_i^x + x_i a_{0j}}{1 - x_i(1 - \beta_{ij})} \quad (6.23),$$

$$\bar{c}_i = \frac{\Gamma_i^v - \frac{v_0 x_i (c_0 - c)}{g} + x_i a_{0j}}{1 - x_i(1 - \beta_{ij})} \quad (6.24)$$

где:  $c_0$ ,  $c$  – суммарные молярные концентрации исходного и равновесного растворов.

Важно отметить, что ХККС второго компонента рассчитываются с меньшей точностью и, поэтому, при адсорбции из растворов расчет лучше проводить по очевидным для каждой заданной температуры  $T_{XY}$  и значений  $N_x$  соотношениям:

$$\ln z_y \gamma_y = \ln(1 - z_x) \gamma_y \quad (6.25)$$

где:

$$z_x = \exp\{F(N_x) - \ln \gamma_x\}, \quad F(N_x) = \ln z_x \gamma_x(N_x),$$

а значения  $\ln z_x \gamma_x(N_x)$  рассчитываются по соотношениям (6.15) или (6.17).

**Значения коэффициентов активности компонентов объемных растворов, необходимые для расчетов ХККС, рассчитывались из данных по равновесиям жидкость-пар или по методу Unifac.**

В качестве примеров [26, 27, 29-32] в таблицах 6.1, 6.2 и на рис.6.1, 6.2. приведены результаты расчетов для различных комбинаций рассчитываемых и базовых, приведенных в скобках, систем:

- I - Псевдокумол-октан-NaX, 338К (паракилол-октан-NaX, 338К),
- II - Гексан-изооктан-АУ-WS, 298К) (гексан-метилциклогексан-АУ- WS, (298К),
- III - Толуол-гексан-БАУ-I, 438К (этилбензол-гексан-БАУ-I, 438К),
- IV - Толуол-октан-БАУ-I, 438К (бензол-изооктан-АУ-6, 303К),
- V - Толуол-октан-БАУ-I, 438К (этилбензол-гексан-БАУ-I, 438К),
- VI- Этилбензол-октан-NaX, 338К (паракилол-октан-NaX, 338К),
- VII - Толуол-CCl<sub>4</sub>-БАУ-II, 438К (этилбензол-гексан-БАУ-I,

- 438К),
- VIII- Тoluол-октан-БАУ-I, (толуол-гексан-БАУ-I, 438К),
- IX- Кумол-октан-НаХ, 338К (псевдокумол-октан-НаХ, 338К),
- X- Ацетон-пропанол-АУ-3, (ацетон-бутанол-А-3, 298К),
- XI - Бензол-изооктан-НаХ, (бензол-циклогексан-НаХ, 338К),
- XII- Этилбензол-октан-НаХ, 338К (кумол-октан-НаХ, 338К),
- XIII- Пропиловый спирт-СCl<sub>4</sub>-АУ-3, 293К (бутиловый спирт-СCl<sub>4</sub>-АУ-3, 293К),
- XIV- Гексан-изооктан-АУ-ROTH, 298К (гексан-метилциклогексан-АУ- ROTH, 298К),
- XV- Этилбензол-гексан-БАУ-1, 438К (бензол-изооктан-АУ-6, 303К),
- XVI- Гептен-октан-БАУ-2, 438К (гексен-гептан-БАУ-2, 438К),
- XVII- Этанол-гексан-АУ-3, 303К (этанол- СCl<sub>4</sub>-АУ-3,303К),
- XVIII- Изобутанол-изооктан-АУ-3,(бутанол-гексан-АУ-3,303К)
- XIX - Тoluол-гексан-БАУ-I,438К(бензол-изооктан-АУ-6, 303К)
- XX - Этанол-метилциклогексан-АУ-WS, 298К (Этанол-изооктан-АУ-WS, 298К).

Как видно из приведенных данных (аналогичные данные получены и для других систем) использование соотношений (6.15-6.20) позволяет осуществлять априорные расчеты равновесий адсорбции в большом числе систем на основе ограниченной экспериментальной информации, собранной в базовом банке данных [28] (см. таблицу 6.2 и рис 6.1, 6.2). Метод достаточно универсален, т. к. результаты расчетов не зависят от физико-химических (энергетических и структурных) характеристик сравниваемых пар систем. При этом метод позволяет осуществлять действительно априорные расчеты, поскольку коэффициенты подобия (6.19, 6.20) рассчитываются только по данным для адсорбции индивидуальных паров, а выбор соотношений (6.15, 6.16) или (6.17, 6.18) также может быть сделан априорно по этим же данным. Действительно, как видно из данных таблицы 6.1, соотношения (6.17, 6.18) необходимо использовать только при различиях относительной адсорбируемости компонентов рассчитываемой и базовой смеси:



$$M = \left| \frac{I_X}{I_Y} - \frac{I_A}{I_B} \right| \quad (6.26),$$

больших 0.3. В остальных случаях лучшие результаты дают соотношения (6.15, 6.16), а при  $\bar{L}_i$  близких к единице, оба типа соотношений дают, очевидно, близкие результаты. Приведенный критерий (6.26) [31] и выражения для  $\bar{L}_i$  найдены авторами эмпирически и для их теоретического обоснования необходимы дальнейшие исследования.

Таблица 6.1. Значения M и используемые (отмечены +) условия подобия (6.15, 6.16) или (6.17, 6.18) для различных систем.

№	M	(6.15, 6.16)	(6.17, 6.18)	№	M	(6.15, 6.16)	(6.17, 6.18)
I	0.37	-	+	XI	0.3	-	+
II	0.14	+	-	XII	0.12	+	-
III	0.15	+	-	XIII	0.17	+	-
IV	0.05	+	-	XIV	0.14	+	-
V	0.32	-	+	XV	0.38	-	+
VI*	0.03	+	+	XVI	0.07	+	-
VII	0.03	+	-	XVII*	0.08	+	+
VIII*	0.17	+	+	XVIII	0.26	+	-

\*значения  $\bar{L}_i$ , близки к единице.

Можно лишь отметить, что комбинации  $l_i, E_{0i}$  в соотношениях (6.19, 6.20) и (6.26) отражают различия в энтальпиях

адсорбции базовой и рассчитываемой систем, а зависимость  $\bar{L}_i$  от состава адсорбционного раствора отражает различия в изменениях энтропий адсорбции сравниваемых смесей, причем это различие тем больше, чем сильнее различаются стехиометрические коэффициенты, т.е. соотношения мольных объемов компонентов X,Y и A,B для этих смесей.

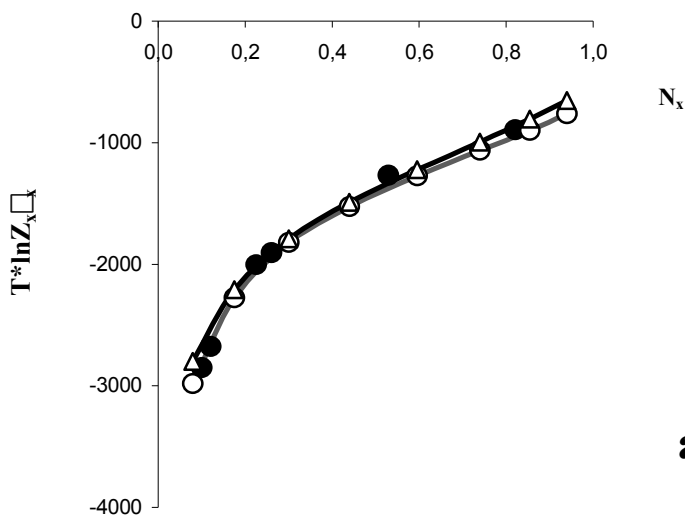
Таблица 6.2а. Экспериментальные характеристические кривые адсорбции компонентов бинарных смесей [ $RT \ln z_i \gamma_i = f(N_i)$ ] и относительная ошибка их априорного расчета ( $\Delta, \%$ ) для систем I, XII.

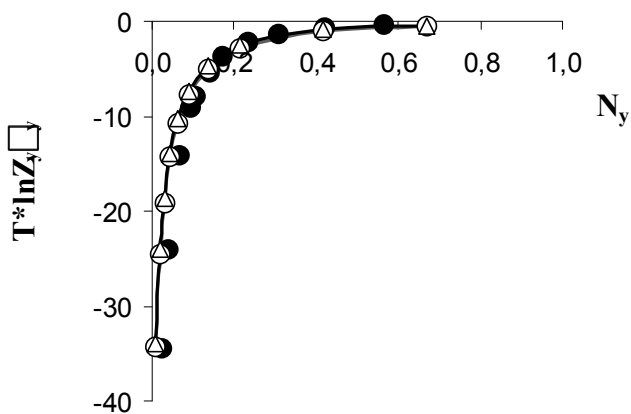
I				XII			
$N_x$	$RT \ln z_x \gamma_x$	$\Delta \%$	$RT \ln z_y \gamma_y$	$\Delta \%$	$N_x$	$RT \ln z_x \gamma_x$	$\Delta \%$
0,223	-27728	2,0	0	-2,9	0,498	-18131	-6
0,333	-25975	1,5	0,05	0,45	0,573	-17521	-3
0,438	-24192	3,6	-1	4,8	0,648	-16861	-2
0,733	-17468	0,0	-8	13,2	0,723	-15695	0
0,836	-14572	-1,6	-22	-4,4	0,771	-14679	-1
0,893	-12800	-0,7	-41	0,9	0,887	-11693	-2
0,927	-11541	0,0	-63	6,1	0,905	-11112	-1
0,948	-10606	-0,1	-88	2,8	0,921	-10474	-1
0,965	-9730	-0,7	-122	2,8	0,954	-9056	2
0,977	-8946	-3,0	-164	-0,8	0,966	-8516	5
0,985	-8283	-5,9	-210	-5,4	0,977	-7935	8
0,997	-6985	-16,1	-337	-1,4	0,995	-6348	7

Данные, приведенные в таблицах 6.2а,б и на рисунках 6.1, 6.2 показывают, что априорные расчеты позволяют получать изотермы адсорбции рассчитываемых систем с удовлетворительной точностью и могут быть с успехом использованы при разработке конкретных процессов адсорбционного разделения смесей веществ.

Таблица 6.26. Экспериментальные характеристические кривые адсорбции компонентов бинарных смесей [ $RT \ln z_i \gamma_i = f(N_i)$ ] и относительная ошибка их априорного расчета ( $\Delta, \%$ ) для систем III, IV.

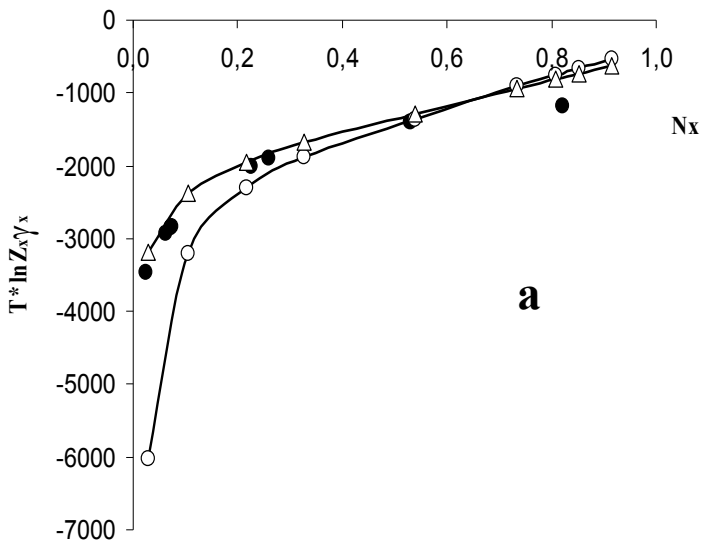
III			IV		
$N_x$	$RT \ln z_x \gamma_x$	$\Delta \%$	$N_x$	$RT \ln z_x \gamma_x$	$\Delta \%$
0,03	-41057	-9,6	0,025	-28736	6,6
0,13	-33377	1,4	0,063	-24361	4,2
0,22	-29883	-0,7	0,0707	-23699	4
0,38	-26680	-1,2	0,073	-23517	4
0,5	-24823	-1,5	0,225	-16656	4
0,69	-22385	-0,1	0,26	-15829	3,7
0,79	-21111	-3	0,53	-11625	-4,3
0,92	-19327	2,7	0,82	-9725	-13,2





**б**

Рис.6.1 Экспериментальные (●) и рассчитанные по соотношениям (6.15,6.16) (○) и (6.17,6.18) (Δ) характеристические кривые компонента X системы VIII (а) и компонента Y системы IX (б).



**а**

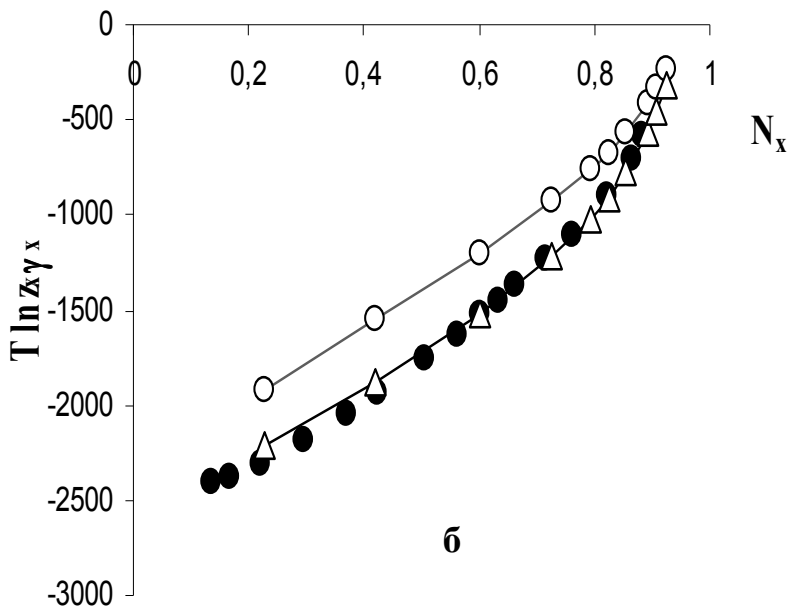


Рис.6.2. Экспериментальные (●) и рассчитанные по соотношениям (6.15,6.16) (O) и (6.17,6.18) (Δ) характеристические кривые компонента X систем V(a) и XI (б).

Отметим в заключение, что метод характеристических кривых позволяет представить зависимости коэффициентов равновесия и разделения в аналитической форме (после интегрирования ур-ий (15-18)) и легко (без каких-либо дополнительных допущений) может быть распространен на априорные расчеты в многокомпонентных смесях, что демонстрируется общей схемой метода, представленной на рис. 6.3 [26, 27].

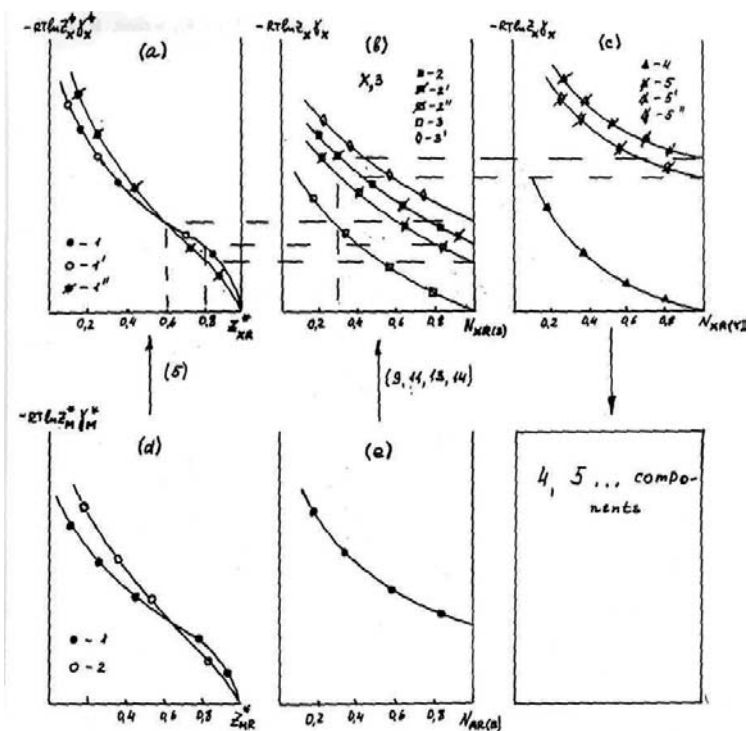


Рис. 6.3. (а): Характеристические кривые (ХК) компонента X при  $T_1$  (1) и  $T_2$  (1', 1'') при выполнении и невыполнении температурной инвариантности (ХК);(б): ХККС компонента X для адсорбции смеси компонентов X и 3 при  $\theta_{X3} = 0.8$  и  $T_1$  (2) and  $T_2$  (2', 2''), при  $\theta_{X3} = 1$  и  $T_1$ (3) и при  $\theta_{X3} = 0.6$  и  $T_1$  (3'); (с): ХКСС компонента X для адсорбции смеси компонентов X, Y и 3 при  $\theta_{XY} = 1$  и  $T_1$ (4), и  $\theta_{XY} = 0.24$ ,  $\theta_{XY3} = 0.8$  при  $T_1$  (5) and  $T_2$  (5', 5''); (d): ХК стандартного пара при двух температурах  $T_1$  и  $T_2$  на том же адсорбенте для случая невыполнения температурной инвариантности. (е): ХККС компонента A для базовой смеси A,B при  $\theta_{AB} = 0.6$  и  $T_{AB}$  на адсорбенте  $R_1$ . Например:

1): Пусть мы имеем ХК компонентов X, Y, и Z при различных температурах и базовой ХККС компонента X для адсорбции бинарной смеси X,Z при одной температуре и одном значении  $\theta_{XZ}$ . **Рассмотрим расчеты на примере компонента X:**

Если ХК для компонента X не инвариантны относительно температуры (рис. 6.3а, кривые 1 и 1'), то его ХККС из бинарной смеси X,Z для любой заданной величины  $\theta_{XZ}$  может быть построена симбатно базовой ХККС при  $T_1$  (кривая 2 на рис. 3b при  $\theta_{XZ}=0.8$ ) так, как показано на рис. 6.3а,b. Кривая при  $\theta_{XZ}=0.8$  и  $T=T_2$  (2'') строится симбатно кривой (2). Смещение ХККС определяется на ординате  $N_{XR(3)}$  по ХК 1 и 1'' при различных температурах. Если ХК температурно инвариантны, то кривые 2 и 2' совпадают.

Симбатное смещение ХККС с изменением  $\theta_{XZ}$  в интервале  $1 > \theta_{XZ} > 0.1$  относительно кривой 2b рассчитывается по ХК на рис. 6.3а так, как показано на рис. 6.3а,b (кривые 3 и 3' для  $\theta_{XZ}$  равных 1 и 0.6, соответственно).

ХККС компонента X для адсорбции трехкомпонентной смеси X,Y,Z строится для любого постоянного значения  $\theta_{XY}$  при различных температурах (кривые 5,5',5'') по базовой ХККС (например, ХККС компонента X для адсорбции бинарной системы X,Y при  $\theta_{XY}=1$ , кривая 4 на рис. 6.3с) аналогичным образом (см. рис. 6.3b,c).

2): Если имеются все необходимые ХК, но нет базовой ХККС для бинарной системы, последняя может быть рассчитана по ХККС для базовой системы A,B по соотношениям 6.15-6.20 (переход от 6.3е к 6.3b). Наконец, если нет экспериментальных ХК, они могут быть рассчитаны по ХК стандартного пара (чаще всего бензола или азота) по ТОЗМ (см. главу 5).

Описанный метод был обоснован на основании расчетов для 50 экспериментально изученных систем. Отклонение рассчитанных ХККС от экспериментальных не превышало 3-

8%. Такая точность расчетов вполне достаточна для решения технологических задач.

Дальнейшее развитие априорных методов расчета адсорбции из бинарных и многокомпонентных смесей может быть достигнуто при использовании численных методов (Монте-Карло и молекулярной динамики), поскольку в последнее время разработаны (хотя и полуэмперические) универсальные атом-атомные потенциалы межмолекулярных взаимодействий, что позволяет учитывать при таких расчетах взаимодействия в бинарных и многокомпонентных системах (см. главу 7).

### Литература.

1. Серпинский В.В.// В кн. Труды II Всесоюз. конф. по теор. вопросам адсорбции, Наука, Москва, 1972, с. 9.
2. Bulow M., Grossmann A., Schirmer W.// Z. Chem., 1972, vol. 12, p. 161.
3. Ha P.G., Muller S.A.// Surface Technology, 1978, no. 3, p. 165.
4. Everett D.H.// Colloid Science Symposium. Proceeding. Bristol, Sept. 8-10, 1981, ,p. 71.
5. Hoppe H., Worch E.// Wiss. Z. Techn. Hochsch., Leuna, 1981, vol. 23, p. 418.
6. Davis J., Everett D.H.// Colloid Sci., 1983, p. 84.
7. House W.A. // Colloid Sci., 1983, p.1.
8. Valenzuela D.P., Myers A.L.// Separ. and Purif. Meth., 1984, vol. 13, p. 153.
9. Myers A.L.// J. non-equilbr. Thermodyn., 1986, vol. 11, p.35.
10. Valenzuela D.P., Myers A.L.// Adsorption Equilibrium Data Handbook. Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1988, p. 366.
11. Ustinov E. A., //Adsorption,2000,vol. 6 (3), p.195.
12. Ustinov E. A.,Do D. D.,// Langmuir, 2002, vol.18, p.3567.
13. Lee A.K.// J. Chem. Eng., 1973, vol. 1, p. 688.



14. Аранович Г.Л.// Журн. физич. химии, 1987, Т. 61, с. 1293.
15. Якубов Т.С., Беринг Б.П, Серпинский В.В. //Изв. АН СССР. Сер.хим., 1977, с. 991.
16. Беринг Б.П, Серпинский В.В, Суринова С. И.// Изв. АН СССР.Сер. хим., 1963, с. 129.
17. Shay G, Fejes P., Szatmary J.// Acta Chim. Acad.Sci. Hung., 1957, vol. 12, p. 299.
18. Grant R.J., Manes M.// Jnd. Engng. Chem. Fundamentals, 1966, vol. 5, p. 490.
19. Жуховицкий А. А. //Журн. физич. Химии, 1937, Т. 31, № 10, с. 11.
20. Myers A.L., Prausnitz J. M.// A. J. Ch. E. Journal 1965, vol. 11, p. 121.
21. Minka Ch. , Myers A. L.// A. J.Ch. E. Journal, 1973, vol. 19, p. 453.
22. Ustinov E. A.//, Журн. физич. химии, 1997, Т.71, №1, 118.
23. Рахлевская М.Н. , Радзивилова И.С. , Рябухова Т.О.// Журн. физич. химии, 1989, Т. 63, с. 1976.
24. Price R. E. , Danner R.P.// Jnd. and Eng. Chem. Res., 1988, vol. 27, p. 506.
25. Seidel A., Gelbin D.// Chem. Eng. Sci., 1988, vol. 43, p. 79.
26. Толмачев А.М. // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия, 1994, Т. 35, № 2, с. 115.
27. Tolmachev A.M. // Adsorption, Science and Technology, 1993, vol. 10, p. 155.
28. Толмачев А.М., Годовиков И.А., Кузнецова Т.А., Крюченкова Н.Г. // <http://www.adsorption.ru>, <http://www.chem.msu.ru/~Adsorption>
29. Dubinin M.M., Progr. Surf. Membrane Sci., New York: Academic, 1975, vol. 9, p. 1.
30. Толмачев А.М. // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия, 1994, Т. 35, № 2, с. 115.

- 31 . Толмачев А.М., Пронина Е.А., Бородулина М.В., Егоров Е.Н., Крюченкова Н.Г.// Вестн. Моск. Ун-та. Сер. Химия, 2002, Т. 43, № 3. с. 139.
32. Крюченкова Н.Г.// Дис. канд. хим. наук, МГУ, Москва, 1994.

## Глава 7.

### **Исследование адсорбции на микропористых углеродных адсорбентах численными методами. Изотермы адсорбции и молекулярные наноструктуры адсорбатов.**

В этой главе рассмотрен метод теоретического расчета изотерм адсорбции на микропористых активных углях индивидуальных газов и паров и компонентов газовых, паровых и жидких растворов, основанный на сочетании метода молекулярной динамики, уравнений Дубинина-Радушкевича и Толмачева-Арановича.

Во второй части представлен метод и соответствующая компьютерная программа, позволяющая на основании сочетания молекулярно-динамических расчетов и теории графов распознавать и запоминать все молекулярные наноструктуры, наблюдаемые на каждом мгновенном снимке молекулярно-динамической траектории, усреднять данные для любого количества таких снимков, представляя таким образом «усредненные» концентрации ассоциатов (димеров, тримеров и т. д.), и затем определять концентрации и структурные характеристики (длины связей, углы и т. д.) соответствующих структур (например, цепочек, разветвленных цепочек, циклов и т. д.) в каждой группе ассоциатов. Программа использована для топологического анализа адсорбированных спиртов, диолов и воды.

#### **Теоретический расчет изотерм адсорбции на активных углях методом молекулярной динамики.**

Микропористые активные угли представляют собой микрогетерогенные адсорбенты, состоящие из множества кристаллитов диаметром 1-3 нм, щелевидные поры в которых, образующиеся в процессе активации, могут иметь разную ширину. В настоящей работе рассматривается впервые разработанный авторами [1,2] способ количественного теоретического расчета изотерм адсорбции методом

молекулярной динамики с использованием модельной поры активированных углей, которая в соответствии с литературными данными [3,4] выбрана в виде щели диаметром  $\approx 3$  нм и шириной 0.8-1.6 нм. Модельная пора не является полным аналогом реальных пор, которые, конечно, ограничены в некоторых местах поперечными углеродными стенками, обеспечивающими структурную стабильность адсорбента.

В расчетах методом молекулярной динамики, применительно к адсорбции в модельной поре были использованы атом-атомные потенциалы в виде универсальных силовых полей OPLS-AA [5] и MM3 [6]. Подробное описание техники расчетов с использованием программы TINKER [7], в которой реализован алгоритм Верле интегрирования по скоростям, приведено в [1].

Модель микропоры (рис.7.1), радиусом  $r = 1.7$  нм и шириной щели (расстоянием между центрами атомов углерода, образующих «стенки»)  $d = 0.8-1.6$  нм, помещалась в центр программно задаваемой ячейки в форме параллелепипеда  $8 \times 8 \times d$  нм с периодическими граничными условиями.

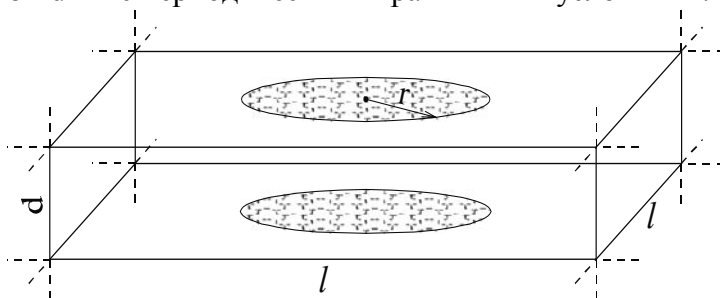


Рис. 7.1. Схема модельной микропоры. Пояснения в тексте.

Пространство за пределами собственно микропоры моделирует объемные фазы. В ходе численного эксперимента молекулы адсорбата могли находиться в адсорбционной (внутри поры -  $m$ ), поверхностной (адсорбция на торцевой поверхности поры -  $l$ ) и паровой фазах ( $n^*$ ). В такую систему при постоянной температуре помещалось определенное

(разное) количество молекул ( $M$ ) этана, этилена, пропана, пропилена, бутана (экспериментальные данные при  $T=293\text{K}$  на микропористом углеродном адсорбенте АУ-«нуксит» [8] ) и этанола, бензола, изооктана (экспериментальные данные при  $T=303\text{K}$  на АУ-1 [9] ) и проводился расчёт их траекторий.

После достижения равновесных (флуктуирующих относительно постоянных средних значений) энергий (100–300пс) (рис.7.2) через каждую пикосекунду подсчитывалось количество молекул в объемных фазах и с помощью специальной программы рассчитывалось средние во времени количества молекул в поверхностной ( $l$ ) и паровой ( $n^*$ ) фазах.

Оказалось, что для получения постоянных средних значений  $n^*$  усреднение достаточно проводить на траекториях длиной от 100–300пс до 1300–1500пс. На основании этих данных рассчитывались равновесные количества молекул в адсорбционной ( $m$ ) и поверхностной ( $l$ ) фазах и концентрации молекул ( $n$  молекул.  $\text{Å}^{-3}$ ) в паровой фазе. Достижение равновесных значений было доказано совпадением значений  $n$  и  $m$  при проведении расчетов с начальным помещением молекул либо в адсорбционную, либо в объемную фазы.

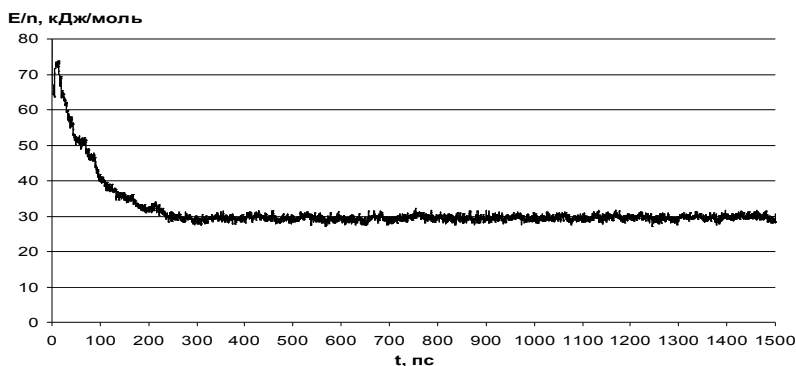


Рис. 7.2. Зависимость полной энергии системы в расчете на одну молекулу от времени для адсорбции 60 молекул пропана в поре с  $d=1.0$  нм при  $T=293\text{K}$ .

Относительная ошибка в определении средних значений энергий системы и, соответственно,  $n$  при проведении серии из 5 параллельных расчетов для одинаковых величин  $M$  не превышала  $\pm 0.5-0.9\%$  для средних и предельных ( $n_s$ ) значений  $n$  и увеличивалась до  $\pm 2-3\%$  для предельно малых (см. ниже) концентраций молекул в равновесной паровой фазе.

Расчеты чисел молекул в объемных фазах проводились на основании кривых зависимости среднего числа молекул адсорбтива от расстояния ( $r$ ) до торцевой «поверхности» поры (см. рис 7.3). При этом в случае относительно слабой адсорбируемости веществ (этилен - н-бутан) концентрации адсорбтивов в паровой фазе ( $n$ ) были практически постоянными при различных  $r$  и известной для классической термодинамики проблемы проведения границы раздела между поверхностной фазой (полимолекулярная адсорбция) и паровой фазой не возникало. В случае относительно сильно адсорбирующихся веществ (этанол-бензол) практически линейно уменьшающиеся с увеличением  $r$  значения  $n$  экстраполировались в сторону уменьшения  $r$  и граница раздела поверхностной и паровой фаз проводилась в точке отрыва прямой от основной кривой (вертикальная линия на рис. 7.3) и значения  $n$  находились непосредственно у этой границы.

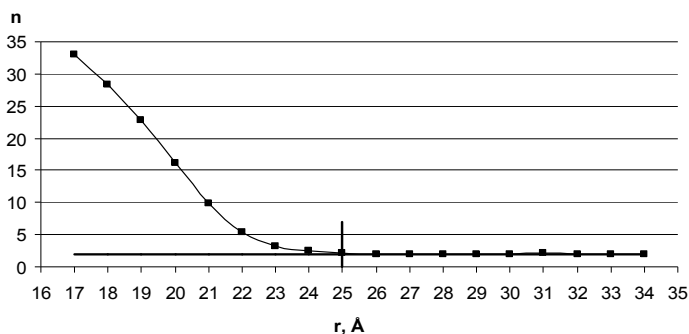


Рис. 7.3. Схема определения равновесных значений  $n$  (число молекул,  $\text{Å}^{-3}$ ) в паровой фазе. Пояснения в тексте.

Как показали наши расчеты такое приближение оказалось вполне удовлетворительным, однако, при разумном времени расчета (1000-2000 пс) статистически обоснованное определение  $n^*$  в наших численных экспериментах позволяло рассчитывать изотермы этанола, бензола, изооктана при 303К только при относительно больших величинах адсорбции ( $a/a_0 > 0.5$ ), а в случае этилена – бутана при 293К интервал величин адсорбции был ниже ( $a/a_0 > 0.4-0.5$ ). Очевидно, что проведение расчетов при высоких температурах (и, соответственно, относительно слабой адсорбируемости) в интервале  $T_{\text{крит.}} > T > T_{\text{кип.}}$  позволит уменьшать величины адсорбции, при которых возможно статистически надежное определение значений  $n$ , как средних во времени величин. При этом изотермы при относительно низких температурах могут быть рассчитаны экстраполяцией к требуемой температуре на основе хорошо обоснованного экспериментально свойства «линейности изостер адсорбции» [10, 11].

### Полученные результаты и их обсуждение.

В таблице 7.1, в качестве примера, приведены результаты расчетов изотермы пропана на активном угле «нуксит» [8] при температуре 293К для ширины поры 1.0 нм с использованием потенциалов MM3 и OPLS-AA. При последовательном увеличении общего числа молекул ( $M$ ) увеличиваются количества молекул в микропоре ( $m$ ) и концентрации в равновесной паровой фазе ( $n$ ), а при значениях  $M$ , заметно превышающих предельное число молекул, которое может разместиться в адсорбционной фазе ( $m_s$ ), поверхностная фаза увеличивается в объеме и граница, отделяющая ее от паровой фазы, смещается в сторону больших  $r$ , однако при этом предельно возможные числа молекул в микропоре ( $m_s$ ) и равновесные концентрации в паровой фазе ( $n_s$ ) остаются постоянными (см. последние два столбца в таблице 7.1).

Для этилена расчет проводили при температуре (293К), превышающей критическую ( $T_{\text{кр.}}=282,5\text{К}$ ). Поскольку

описанную процедуру определения  $n_s$  в этом случае применить было нельзя, значение  $n_s$  выбиралось так, чтобы в одной точке экспериментальная и рассчитанная изотермы совпадали (подробнее см. ниже). С этим же значением  $n_s$  проводился расчет для других точек изотермы.

Конечно, при температурах ниже критической равновесные значения  $n$  и  $n_s$  не являются полными аналогами равновесного давления ( $P$ ) и давления насыщенного пара ( $P_s$ ), поскольку объем паровой фазы ограничен, особенно в случае узких пор и значения  $n$  и  $n_s$  могут, по-видимому, зависеть не только от выбранного атом-атомного потенциала, но и от ширины щели и профиля плотности поверхностной фазы.

Как видно из данных таблицы 7.1, равновесные значения  $n$  и  $n_s$  заметно изменяются при использовании потенциалов OPLS-AA и ММ3, причем значения  $n_s$  качественно согласуются с рассчитанными из давления равновесного пара по уравнению состояния идеального газа (расчетное значение соответствует 201 в единицах таблицы 7.1). Оказалось, однако, что независимо от абсолютных значений  $n$  и  $n_s$  их отношение при одинаковых значениях  $m/m_s$  совпадают для двух использованных потенциалов и достаточно точно соответствует относительному давлению, т. е. отношению  $P$  к  $P_s$ .

Полученные результаты подтверждают справедливость такого приближения. Действительно, определив, как описано выше, для каждой рассчитанной точки отношения  $m$  к  $m_s$  и  $n$  к  $n_s$  мы можем представить рассчитанную изотерму в координатах, в которых представляются экспериментальные изотермы (относительная адсорбция  $(a/a_0)$ - относительное давление  $(P/P_s)$ ), и провести сопоставление рассчитанных и экспериментальных изотерм (данные взяты из [8]). Из рис. 7.4 видно, что изотерма, рассчитанная в поре шириной 1.6 нм не совпадает с экспериментальной. Поскольку, как описано выше, мы использовали при расчетах достаточно хорошо обоснованные потенциалы, совпадение или несовпадение рассчитанных и экспериментальных изотерм может быть



связано с тем, что в реальных микропористых углях имеется некоторое распределение пор по ширинам (и форме).

Таблица 7.1. Расчет изотермы пропана на активном угле «нуксит» при  $T=293K$  при использовании атом-атомных силовых полей OPLS-AA и MM3. Пояснения в тексте.

<b>M</b>	<b>25</b>	<b>30</b>	<b>35</b>	<b>40</b>	<b>45</b>
<b>n (mm<sup>3</sup>). 10<sup>6</sup></b>	<b>2.16</b>	<b>4.96</b>	<b>9.45</b>	<b>20.1</b>	<b>34.3</b>
<b>n (oplsaa). 10<sup>6</sup></b>	<b>2.27</b>	<b>4.23</b>	<b>9.53</b>	<b>19.6</b>	<b>31.3</b>
<b>m ( mm<sup>3</sup>)</b>	<b>24.67</b>	<b>29.26</b>	<b>33.34</b>	<b>36.54</b>	<b>38.59</b>
<b>m (oplsaa)</b>	<b>24.99</b>	<b>29.78</b>	<b>34.34</b>	<b>38.55</b>	<b>41.75</b>
<b>п. ф. (mm<sup>3</sup>)</b>	<b>0.33</b>	<b>0.74</b>	<b>1.66</b>	<b>3.46</b>	<b>6.41</b>
<b>п. ф.(oplsaa)</b>	<b>0.008</b>	<b>0.22</b>	<b>0.66</b>	<b>1.45</b>	<b>3.25</b>
<b>M</b>	<b>50</b>	<b>60</b>	<b>70</b>	<b>80</b>	<b>90</b>
<b>n (mm<sup>3</sup>). 10<sup>6</sup></b>	<b>54.7</b>	<b>92.6</b>	<b>172</b>	<b>252</b>	<b>252</b>
<b>n (oplsaa). 10<sup>6</sup></b>	<b>42.1</b>	<b>57.7</b>	<b>94.3</b>	<b>165</b>	<b>165</b>
<b>m ( mm<sup>3</sup>)</b>	<b>39.95</b>	<b>40.91</b>	<b>41.35</b>	<b>42.05</b>	<b>42.05</b>
<b>m (oplsaa)</b>	<b>43.85</b>	<b>45.29</b>	<b>46.05</b>	<b>46.83</b>	<b>46.83</b>
<b>п. ф. (mm<sup>3</sup>)</b>	<b>10.05</b>	<b>19.09</b>	<b>28.65</b>	<b>37.95</b>	<b>47.95</b>
<b>п. ф.(oplsaa)</b>	<b>6.15</b>	<b>14.71</b>	<b>23.95</b>	<b>33.17</b>	<b>43.17</b>

Поэтому, изменяя ширину модельной поры и, тем самым, энергию адсорбции, можно добиться для некоторой эффективной поры совпадения изотерм. Для расчета ширины эффективной поры использовалась теория объемного

заполнения микропор [12]. Экспериментальные данные обрабатывались с помощью уравнения Дубинина-Радускевича:

$$\ln a_i = \ln a_{0i} - \left( \frac{RT}{E_{0i}} \right)^2 \ln^2 \frac{P_{is}}{P_i} \quad (7.1),$$

где:  $a_i$ ,  $a_{0i}$ - текущая и предельная адсорбция;  $E_{0i}$ - характеристическая энергия (кДж.моль<sup>-1</sup>).

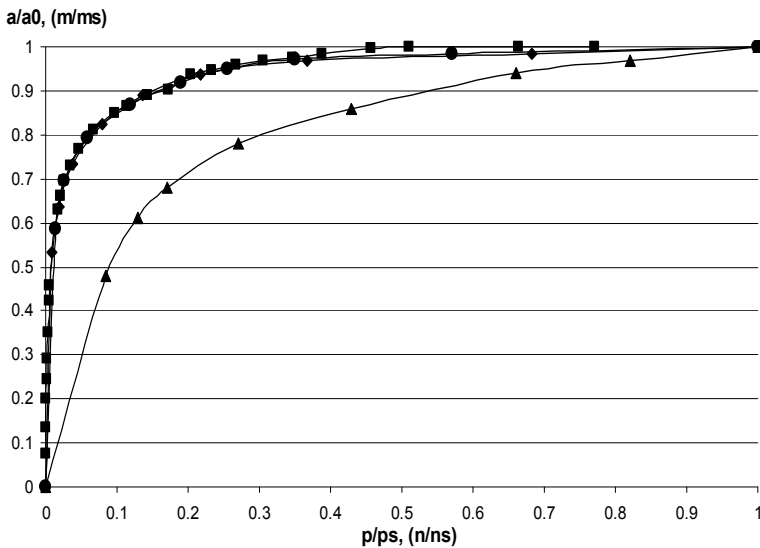


Рис. 7.4. Экспериментальная (■) и рассчитанные при T=293K изотермы пропана в поре 1.6 нм (MM3) (▲) и 1.0 нм MM3 (◆) и OPLSAA (●).

Из соответствующей линейной зависимости, построенной по экспериментальным данным для пропана, находилась  $E_{0i}$  и, далее, рассчитывалась эффективная ширина поры для угля «нуксит» по уравнению [12]:

$$l = \frac{24}{\frac{\beta_i}{\beta_i} E_{0,i.}} \quad (7.2),$$

где:  $l$  - ширина щели (нм),  $\beta_i, \beta_j$  - парахоры пропана и бензола.

Оказалось, что эффективная ширина микропор для угля «нуксит» для щелевидной модели равна 1.05 нм. Как следует из рисунка 7.4 изотерма, рассчитанная для поры шириной 1.0 нм хорошо совпадает с экспериментальными данными.

Весьма важным и с теоретической, и с практической точек зрения является следующее: эффективный размер модельной поры, найденный для одного адсорбата (в нашем случае - пропана), не изменяется при переходе к другим адсорбатам и температурам для адсорбции на этом же адсорбенте («нуксит»). Это демонстрируется данными для этана, бутана (OPLS-AA) и этилена, пропилена (MM3) (экспериментальные данные из [8]). Очевидно, что совпадение экспериментальных и рассчитанных кривых в относительных координатах рис. 7.4 позволяет представить их в координатах  $a$  (ммоль.г.-р/р<sub>s</sub>). Для априорного расчета большого числа изотерм в координатах  $a_i - P/P_s$  при различных температурах меньших  $T_{кр.}$  необходимо дополнительно иметь соответствующие значения  $a_{0i}$ , которые в соответствии с [1,2] рассчитываются по соотношению

$$a_{0i} = \frac{a_{0,cr.}}{m_{s,cr.}} m_{s,i} \quad (7.3),$$

Поскольку соотношение между  $a_{0,i}$  и  $m_{s,i}$  для данного микропористого угля о величина постоянная, показывающая сколько модельных пор может находиться в 1 кг. адсорбента. С использованием (7.3) рассчитанные изотермы (в хорошем соответствии с экспериментальными [2]) могут быть представлены в координатах

$$a_i = \frac{m_i}{m_{s,i}} a_{0i} \Rightarrow \frac{P_i}{P_{s,i}}$$

Соответствующие экспериментальные и рассчитанные изотермы представлены на рис. 7.10 (см. ниже).

Аналогичные расчеты были проведены для этанола на микропористом углеродном адсорбенте АУ-1. Так, при

адсорбции этанола (см. рис. 7.5) рассчитанные изотермы для модельной поры шириной 1.6 и 1.0 нм идут ниже экспериментальной. Для нахождения эффективной ширины модельной поры также применили аппарат теории объемного заполнения микропор. Для данного адсорбента АУ-1 ширина модельной поры составила 0.8 нм. На рисунке 7.5 представлены изотермы этанола, показывающие, что при расчете в модельной поре шириной 0.8 нм наблюдается соответствие рассчитанной и экспериментальной изотерм.

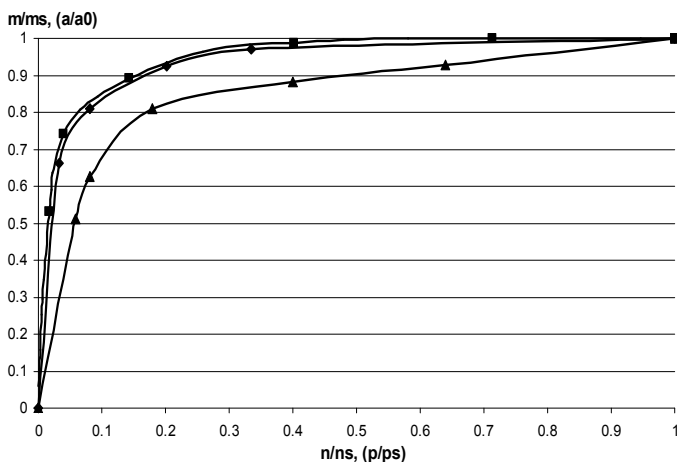


Рис. 7.5 . Экспериментальная (верхняя гладкая кривая) [9] и рассчитанные изотермы адсорбции этанола на микропористом углеродном адсорбенте (АУ-1) для пор, шириной 1.6 (▲), 1.0 (◆) и 0.8нм (■).

Для этого же эффективного размера поры был проведен априорный расчет изотерм бензола и изооктана, которые количественно совпали с экспериментальными данными [9]. Результаты представлены на рис. 7.6 в координатах  $a-P/P_s$ . Интересно проанализировать зависимости плотности адсорбатов в модельной поре от ширины поры и размеров молекул. Известно, что плотность адсорбатов ( $\rho$ ) для небольших молекул может быть больше, а для относительно

больших молекул меньше плотности соответствующих жидких адсорбтивов [13,14].

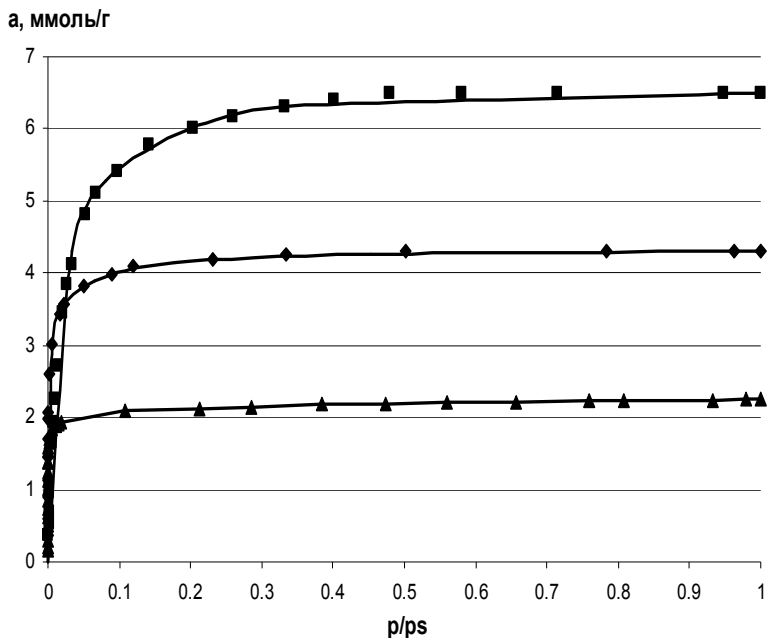


Рис. 7.6. Рассчитанные (сплошные кривые) и спериментальные изотермы адсорбции этанола (■) и бензола (◆) и изооктана (▲) на микропористом углеродном адсорбенте (AY-1) при 303К.

В таблице 7.2 сопоставлены значения плотностей для различных адсорбатов и ширин пор, рассчитанные при их полном заполнении, т.е. для значений  $m_s$ . При расчетах плотностей учитывался свободный объем микропор: для определения их ширины ( $d^*$ ) из значений  $d$ , соответствующих расстоянию между центрами атомов углерода, образующих “стенки” поры, вычиталось два радиуса атомов углерода (0.15нм).

В хорошем соответствии с экспериментальными данными [13,14] рассчитанные плотности адсорбированных этанола, бензола, пропана, бутана меньше, а этана и пропена больше

плотностей соответствующих жидкостей и приближаются к ним при увеличении ширины поры.

Таблица 7.2. Плотности адсорбатов при предельном заполнении модельных микропор при 303К (этанол, бензол) и 293К (от этилена до н-бутана)

<b>d*,нм</b>	<b>Этанол</b>	<b>Бензол</b>	<b>Этан</b>
<b>0.85</b>	<b>0.60</b>	<b>0.73</b>	<b>0.42</b>
<b>1.45</b>	<b>0.73</b>	<b>0.85</b>	<b>-</b>
<b><math>\rho_{\text{жид.}}</math></b>	<b>0.783</b>	<b>0.868</b>	<b>0.350</b>
<b>d*,нм</b>	<b>Пропен</b>	<b>Пропан</b>	<b>нБутан</b>
<b>0.85</b>	<b>0.61</b>	<b>0.45</b>	<b>0.52</b>
<b>1.45</b>	<b>-</b>	<b>0.49</b>	<b>-</b>
<b><math>\rho_{\text{жид.}}</math></b>	<b>0.514</b>	<b>0.500</b>	<b>0.579</b>

Отметим также, что на основании проведенных молекулярно-динамических расчетов можно оценивать зависимости теплоты адсорбции от величины адсорбции. Действительно, рассчитываемая равновесная энергия (см. рис. 7.2) соответствует энергии системы адсорбат + адсорбент. Если провести соответствующий расчет для молекул парообразного адсорбтива, то разница энергий в пересчете на моль адсорбата будет приблизительно соответствовать теплоте адсорбции (строго говоря средней теплоте адсорбции в микропоре и на ее торцевой поверхности). Из этих данных можно оценить дифференциальные мольные теплоты адсорбции  $q$  (кДж.моль<sup>-1</sup>) и их зависимость от величин адсорбции.

Данные, приведенные на рис. 7.7, 7.8 показывают, что и по численным значениям, и по характеру зависимостей от величины адсорбции дифференциальные мольные теплоты адсорбции близки к экспериментальным [15,16].

В случае пропана различие теплот адсорбции при использовании двух потенциалов показывает, что потенциал

ММЗ дает энергии взаимодействия адсорбат-адсорбент приблизительно на 10% меньше, чем потенциал OPLS-AA

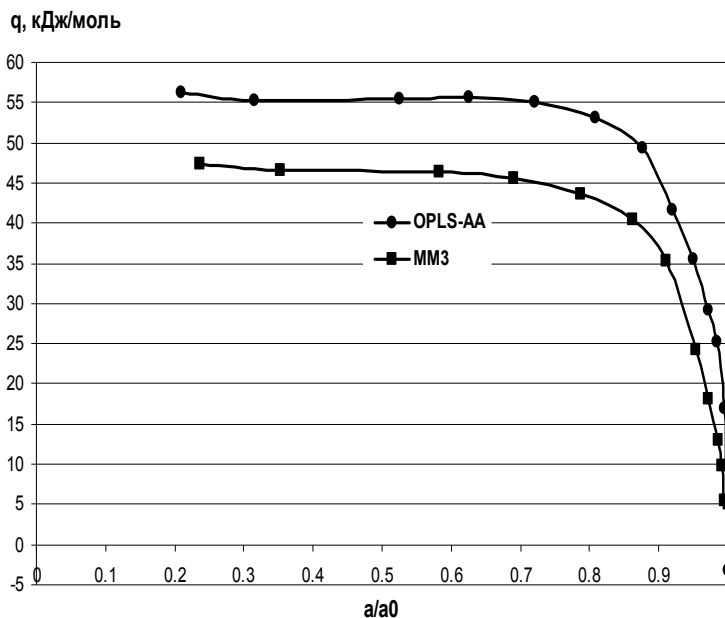


Рис. 7.7. Зависимости дифференциальных мольных теплот адсорбции пропана от относительной адсорбции в модельной поре с  $d=1.0$  нм при расчете с потенциалами OPLSAA (●) и ММЗ(■).

Это обстоятельство не влияет на точность расчета изотерм в относительных координатах, поскольку при всех величинах адсорбции это различие одинаково, однако, абсолютные значения теплот адсорбции лучше соответствуют рассчитанным с потенциалом OPLS-AA, который, как показано нами ранее [17], дает значения энергий адсорбции практически совпадающие с полученными при квантово-химических расчетах.

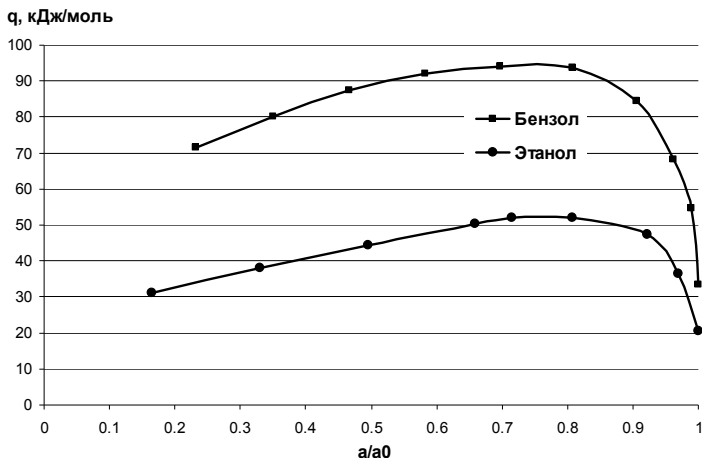


Рис. 7.8. Зависимости дифференциальных мольных теплот адсорбции этанола (●) и бензола (■) от относительной адсорбции в модельной поре с  $d=1.0$  нм. Потенциал OPLS-AA.

Для априорного расчета изотерм адсорбции при температурах выше критических определение  $n_{s,i}$  по описанной выше методике становится невозможным. В этой связи мы находили значения  $n_{s,i}$  (аналоги равновесного давления  $P_s$ ), совмещая экспериментальные изотермы адсорбции метана в интервале температур 120-600K на микропористом активном угле ПАУ-10 [18] и рассчитанные (в соответствии с изотермой стандартного пара (бензола) ширина щели составляла 1.0 нм.) при различных значениях  $n_i$  и соответствующих

$$m_i/m_{s,i} = a_i/a_{0i}.$$

Оказалось, что зависимость  $\ln n_{s,i}$  от обратной температуры линейна в широком интервале температур ( $T < T_{кр.} < T$ ) и описывается уравнением

$$\ln n_s = A^* - \frac{B}{T} \quad (7.4)$$



Как и можно было ожидать, эта зависимость аналогична зависимости  $\ln P_s$  от обратной температуры

$$\ln P_s = A - \frac{B}{T} \quad (7.5),$$

причем константа  $B$ , т.е. тангенс наклона прямых, для двух зависимостей совпадают (см. рис. 7.9).

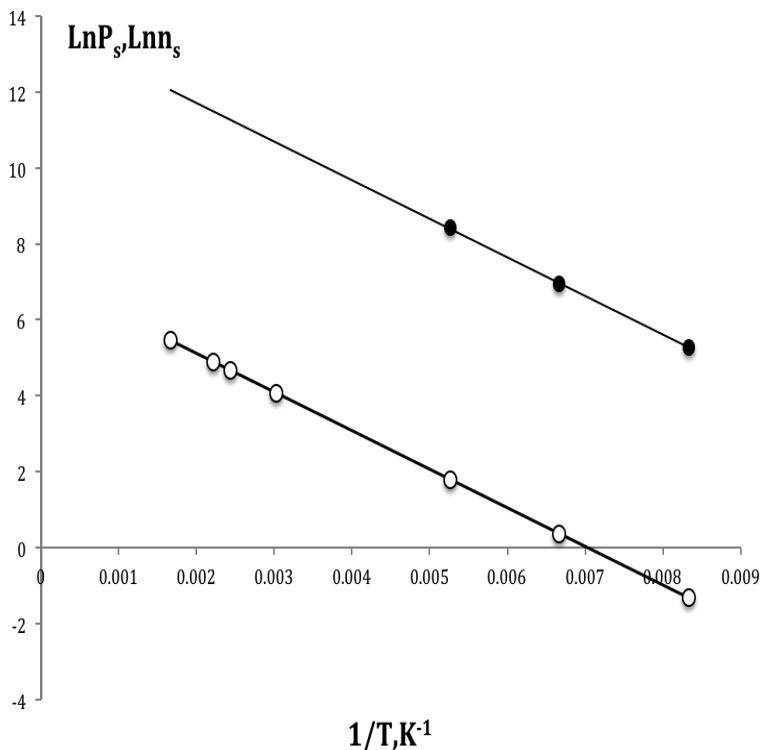


Рис. 7.9. Зависимости  $\ln P_s(P^*)$  и  $\ln n_s$  от обратной температуры для адсорбции метана на активном угле ПАУ-10. Пояснения в тексте.

Таким образом, для расчета  $n_{s,i}$  при различных  $T > T_{кр.}$  достаточно рассчитать изотерму при  $T < T_{кр.}$ , найти значение  $n_{s,i}$ , как описано выше, для определения константы  $A^*$  и далее рассчитывать значения  $n_{s,i}$  по уравнению (7.4), используя константу  $B$ , найденную для зависимости (7.5).

Поскольку при  $T > T_{кр.}$  значения  $n_{s,i}$  могут быть определены, как описано выше, изотермы и при  $T > T_{кр.}$  могут быть рассчитаны априорно.

На рис. 7.10, 7.11 в качестве примера приведены рассчитанные по описанной методике (обозначенные черными символами) изотермы адсорбции этана, пропана и бутана на АУ «нуксит» при 293К и метана на микропористом активном угле ПАУ-10 в интервале температур меньших и больших критической ( $T_{кр.} = 190,55\text{К}$ ) в сравнении с экспериментальными [18].

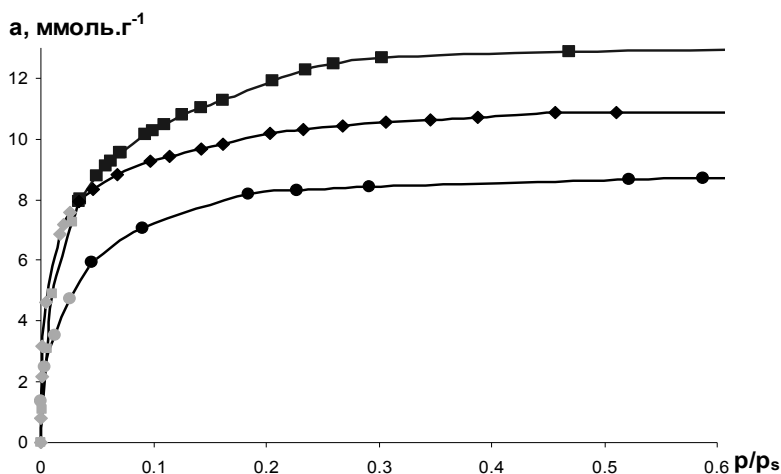


Рис. 7.10. Экспериментальные (линии) и рассчитанные методом МД (темные символы) и по уравнениям (5.25-5.28) (светлые символы) изотермы адсорбции этана (■), пропана (◆), бутана (●) на АУ «нуксит» при 293К. Пояснения в тексте.

Полученные результаты подтверждают возможность априорного расчета изотерм адсорбции методом молекулярной динамики.

Однако, при расчете изотерм по описанной методике существует ограничение, связанное со статистической обоснованностью расчета малых значений  $n_i$ , что позволяет надежно рассчитывать изотермы лишь для относительно больших величин  $m_i/m_{s,i} = a_i/a_{0i}$  (0.4, 0.5-0.95) [2].

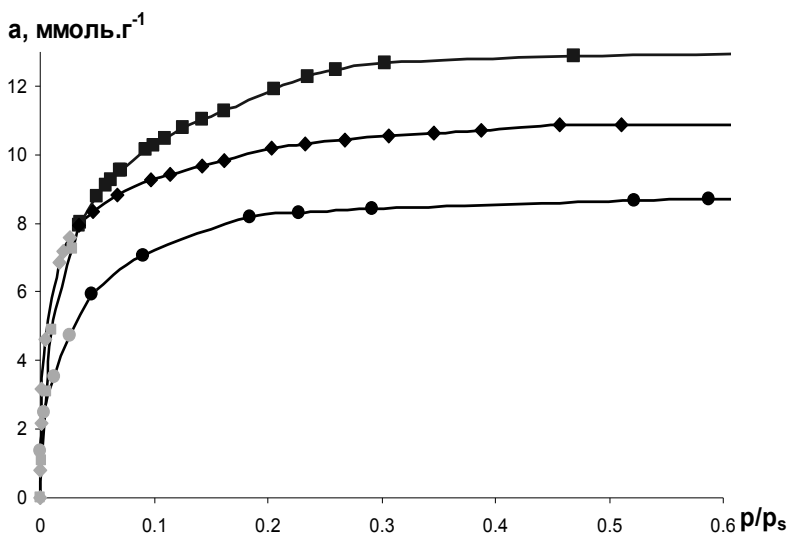


Рис. 7.11. Экспериментальные (линии) и рассчитанные методом МД (темные символы) и по уравнениям (5.25-5.28) (светлые символы) изотермы адсорбции метана на микропористом активном угле ПАУ-10 при температурах меньших и больших критической: 150 (■), 370 (◆), 600К(●).

Здесь важно вернуться к результатам работ [19,20] в которых было показано (см. выше, рис. 7.9), что для количественного описания экспериментальных изотерм при температурах ниже и выше критических для адсорбтива можно использовать уравнение (7.1) и систему

уравнений абсолютной адсорбции Толмачева-Арановича (5.24-5.27) с заменой давления насыщенных паров адсорбтивов, используемых в качестве стандартных давлений при температурах ниже критических, на стандартные давления ( $P^*$ ), которые находятся линейной экстраполяцией зависимостей логарифма давления насыщенного пара адсорбтива от обратной температуры в закритическую область температур по уравнению (7.5).

При этом отношение плотностей жидкого ( $\rho_{ж}$ ) и парообразного ( $\rho_{пар}$ ) становится равным единице. Это означает, что на основе сочетания молекулярно – динамического и физического эксперимента удалось доказать возможность распространения теории объемного заполнения микропор и уравнений Толмачева-Арановича на описания изотерм адсорбции газов, т.е. при температурах выше критических.

В большинстве случаев реальные размеры микропор допускают размещение в них 1-го или 2-х слоев адсорбата и соответствующие уравнения абсолютной адсорбции в рамках метода полного содержания (5.24, 5.25, 5.26, 5.27) для одно- и двухслойной моделей представлены выше.

Эти уравнения количественно описывают при температурах ниже и выше критических экспериментальные изотермы во всем интервале величин  $a_i/a_{0i}$  [19-22]. С учетом этого, рассматривая рассчитанные априорно методом молекулярной динамики изотермы как «экспериментальные» для их описания уравнениями (5.24, 5.25, 5.26, 5.27), можно найти константы этих уравнений и затем экстраполировать изотермы в область малых величин адсорбции. На рис. 7.10, 7.11 представлены примеры такого комбинированного расчета (сплошные линии-экспериментальные изотермы, темные символы - расчет методом молекулярной динамики, светлые символы - описание уравнениями (5.25-5.27)).

Таким образом, комбинация молекулярно-динамических расчетов с уравнениями (ТОЗМ) и Толмачева-Арановича

позволяет осуществлять априорный расчет большого числа изотерм адсорбции газов и паров в широкой области изменения температур и величин адсорбции.

### Адсорбция смесей веществ

Поскольку при расчетах используются универсальные атом-атомные потенциалы, разработанный метод может быть распространен на априорные расчеты изотерм адсорбции компонентов бинарных и многокомпонентных смесей, что может найти практическое применение при решении технологических задач разделения смесей веществ и защиты окружающей среды от вредных выбросов.

Молекулярно –динамические расчеты изотерм адсорбции компонентов бинарных паровых, газовых или жидких растворов проводили по методике, аналогичной описанной в [1,2]. При этом для сопоставления экспериментальных и рассчитанных изотерм в координатах мольных долей  $X_i$ - $Y_i$  достаточно определить набор равновесных значений  $m_i$  и  $n_i$  для расчета

$$X_i = \frac{m_i}{m_i + m_j + ..}, \quad Y_i = \frac{n_i}{n_i + n_j + ...} \quad (7.10)$$

и определения значений  $n_{s,i}$  и  $m_{s,i}$  не требуется.

В качестве объектов исследований были выбраны: жидкой раствор бензол – этанол (эспериментальные данные на микропористом активном угле АУ-1 при 303К [9]) и адсорбция смеси паров пропан - бутан при общей степени заполнения микропоры, близкой к единице (эспериментальные данные на микропористом активном угле «нуксит» при 293К [8]). В случае растворов бензол-этанол в модельную ячейку (ширина ячейки в соответствии с [1] была равна 0.8 нм.) в начальный момент времени помещалось (с приблизительно одинаковым распределением между фазами) число молекул, на 10% меньше, чем соответствующее полному заполнению ячейки, т. к. при изменении состава объемной фазы в результате

адсорбции состав и, соответственно, объём жидкой фазы меняется.

В связи с тем, что бензол адсорбируется гораздо сильнее, чем этанол, оказалось достаточным взять начальные мольные доли в интервале от 0,1 до 0,2 для бензола, чтобы захватить практически весь диапазон изотермы адсорбции бензола из раствора.

Для моделирования адсорбции смесей паров пропан – бутан, исходя из значений предельных количеств молекул в микропоре ( $m_s$ ), найденных при расчетах изотерм адсорбции индивидуальных паров [2] (40 для бутана и 60 для пропана, ширина щели 1.0 нм. [2]), были взяты соотношения молекул (см. таблицу 7.3), обеспечивающие во всех случаях общую степень заполнения микропоры близкую к единице.

Таблица 7.3. Начальное соотношение молекул пропана и бутана в паровых смесях для расчета изотерм адсорбции.

<b>система</b>	<b>I</b>	<b>II</b>	<b>III</b>	<b>IV</b>	<b>V</b>
<b>пропан</b>	<b>20</b>	<b>30</b>	<b>35</b>	<b>40</b>	<b>45</b>
<b>бутан</b>	<b>40</b>	<b>30</b>	<b>25</b>	<b>20</b>	<b>15</b>

Длина молекулярно-динамических траекторий составляла для жидких растворов 2500 пс (выход на равновесие от 500 до 1000 пс.) и 1500 пс. для паровых смесей (выход на равновесие 300 – 400 пс.)

Так же, как и в случае индивидуальной адсорбции строились зависимости концентраций молекул каждого компонента и суммарной концентрации в зависимости от расстояния от центра поры. В качестве примера на рисунке 7.12 представлены данные для смеси пропан-бутан.

Далее рассчитывались мольные доли компонентов (N) в равновесных фазах. На рисунках 7.13-7.14 представлены примеры полученных результатов для исследованных систем.

Взяв, как и в случае экспериментальных исследований средние величины мольных долей в поре ( $X_i$ ) и мольные доли в объемных фазах (жидких или паровых) ( $Y_i$ ), можно построить

рассчитанные изотермы в сравнении с экспериментальными [8,9]. Соответствующие данные приведены на рисунках 7.15,7.16.

Как и следовало ожидать и в случае адсорбции смесей наблюдается количественное совпадение рассчитанных и экспериментальных изотерм.

При этом, в отличие от адсорбции индивидуальных веществ, практически всегда можно охватывать широкий интервал изменения значений  $X_i$  и  $Y_i$ .

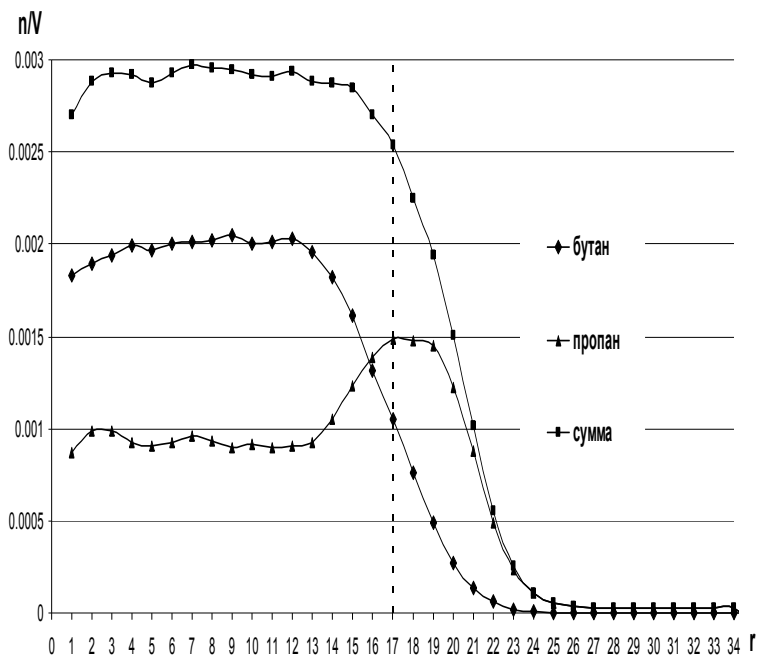


Рис. 7.12. Зависимости суммарной концентрации ( $n/v$ , молекул. $\text{Å}^{-3}$ ) (■) и концентраций бутана (◆) и пропана (▲) от расстояния от центра модельной поры ( $r, \text{Å}$ ) для адсорбции смеси 15 молекул пропана и 45 молекул бутана на АУ «нуксит» 293К.

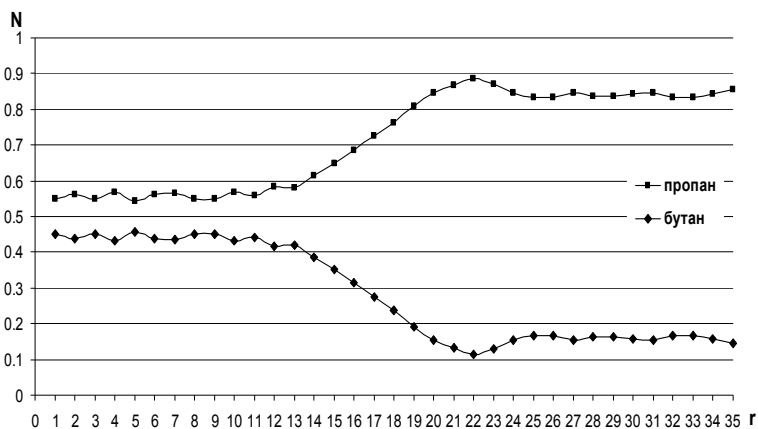


Рис. 7.13. Зависимости мольных долей (N) пропана и бутана от расстояния от центра модельной поры ( $r, \text{Å}$ ) для адсорбции смеси 40 молекул пропана и 20 молекул бутана на АУ «нуксит» при 293К.

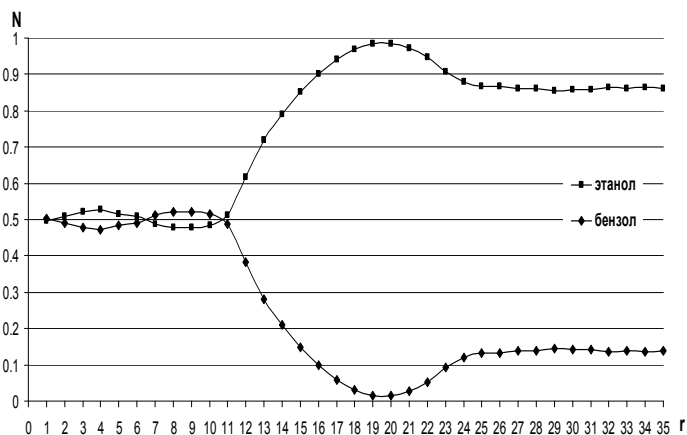


Рис. 7.14. Зависимости мольных долей (N) этанола и бензола от расстояния от центра модельной поры ( $r, \text{Å}$ ) для адсорбции смеси 30 молекул бензола и 400 молекул этанола на АУ-1 при 303К.



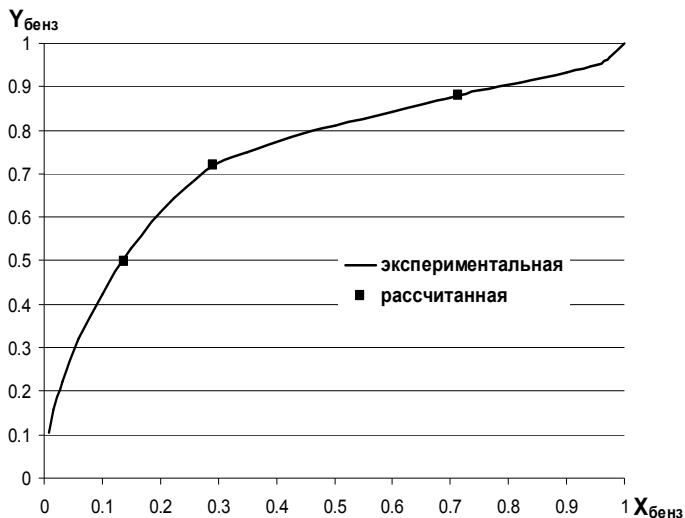


Рис. 7.15. Экспериментальная [8] (линия) и рассчитанная (точки) изотермы адсорбции бензола на АУ-1 из смеси с этанолом при 303К.

Полученные в результате численного эксперимента данные, приведенные на рис. 7.12-7.14, позволяют количественно проследить детально исследованное теоретически Гиббсом изменение концентраций компонентов смеси в переходной области между равновесными фазами.

Из приведенных графиков видно, что мольная доля веществ в поре постоянна в интервале расстояний от центра поры ( $0 < r \leq 11,12A$ ), а затем меняется до конца микропоры ( $17A$ ), плавно переходя к мольной доле в поверхностной фазе ( $r=17-23,24A$ ) и постоянным мольным долям в жидкой (паровой) фазах ( $r \geq 24$ ).

Именно наличие переходной области привело Гиббса к утверждению, что в рамках строгой термодинамики невозможно точно провести межфазовую границу и, следовательно, термодинамический анализ адсорбционных систем необходимо проводить без разделения системы на отдельные фазы в рамках «метода избытков Гиббса» [23,24].

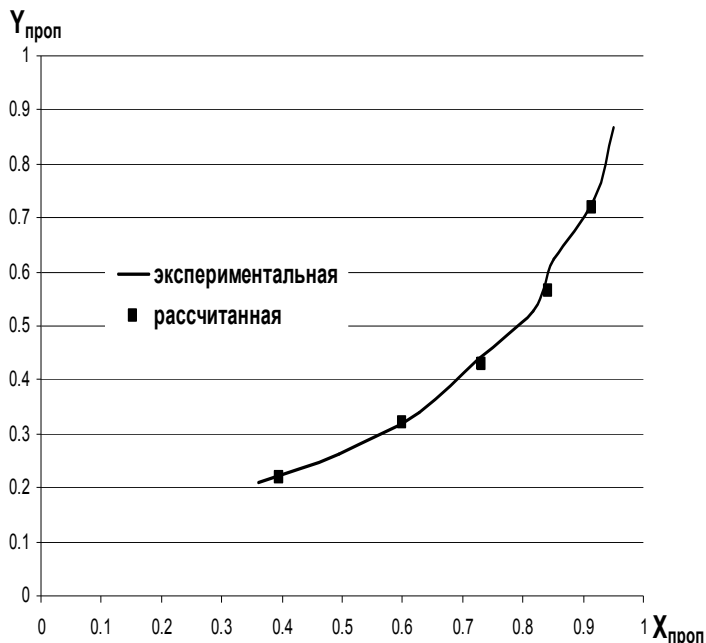


Рис. 7.16. Экспериментальная [9] (линия) и рассчитанная (точки) изотермы адсорбции пропана из смеси с бутаном на АУ «нуксит» при 293К.

При переходе к «методу полного содержания» [25], оперирующего с абсолютными концентрациями адсорбата и адсорбтива в равновесных фазах, адсорбционные системы разделяются на две фазы с приближенным проведением границы раздела фаз. В случае микропористых адсорбентов такое разделение с хорошим приближением проводится при допущении, что адсорбционная фаза ограничена объемом микропор [8,25,26].

Это наглядно демонстрирует приближение метода полного содержания, в котором определяются средние концентрации адсорбата в микропорах.

Отметим в заключение, что разработанный метод может быть распространен на расчеты равновесий адсорбции в многокомпонентных системах, что важно для решения практических задач разделения смесей веществ и защиты окружающей среды от вредных технологических выбросов, поскольку получение таких данных в физических экспериментах весьма сложно и трудоемко. Так, например, в банке данных по адсорбции [18] приведены только несколько трехкомпонентных систем, а данные для четырехкомпонентных систем вообще отсутствуют.

### **Топология молекулярных наноструктур адсорбированных в микропорах спиртов, диолов и воды.**

Разработанный ранее [27] метод (МДТГ), основанный на сочетании молекулярно - динамических расчетов и теории графов, подробно рассмотрим на примере количественного топологического анализа молекулярных наноструктур адсорбированных спиртов в зависимости от ширины модельной микропоры активного угля и температуры.

Образование и характеристики супрамолекулярных структур (ассоциатов) в жидкостях давно привлекает внимание исследователей. Это связано, с одной стороны, с важностью знания концентраций и структур ассоциатов для установления фундаментальной связи ассоциирование – макросвойства, а с другой – отсутствием экспериментальных методов позволяющих надежно определять характеристики таких структур.

Структура водородных связей в жидких спиртах и, в частности, в жидком этаноле исследовались различными экспериментальными методами [28 - 33], а также методами численного эксперимента [34,35]. Качественный анализ молекулярных наноструктур адсорбированного в микропорах активного угля этанола был проведен на основании мгновенных снимков, полученных при молекулярном моделировании таких систем [36,37].

Существующие экспериментальные методы: рентгено- и нейтронография, релеевское рассеяние света, акустическая и диэлектрическая спектроскопия позволяют фиксировать наличие ассоциатов и оценивать их размеры, но не дают детальной информации об их строении. Более информативными, а в случае веществ, адсорбированных в микропорах активных углей, практически единственными являются численные методы, особенно методы молекулярной динамики, поскольку они дают информацию о точном расположении атомов и молекул. В большинстве исследований конечный итог сводится к получению радиальных и ориентационных парных функций распределения, из которых делаются выводы о ближайшем окружении молекулы в жидкости и делаются предположения о возможных структурах ассоциатов.

### **Методика численного эксперимента.**

Впервые разработанный метод [27] (и соответствующие компьютерные программы) основан на анализе молекулярно-динамических траекторий с использованием элементов теории графов [38].

Алгоритм метода МДТГ заключается в следующем:

- При соответствующих температурах с использованием универсального силового поля OPLS-AA проводится расчет молекулярно-динамических траекторий в модельной микропоре различной ширины (рис. 7.1). Задавая разные количества молекул в системе, можно получать в соответствии с изотермой адсорбции (см., например, табл. 7.1) разные количества молекул спирта в микропоре.

Молекулярно-динамическое моделирование проводилось как описано выше. Расчет проводился в каноническом ансамбле (при постоянных значениях количества вещества, температуре и объёме). Шагом интегрирования была выбрана 1 фс ( $1 \cdot 10^{-15}$  с), через каждые 1000 шагов (каждую пикосекунду) сохранялся мгновенный снимок системы.

Ширина щели в порах была равна 1,0 нм и 1,6 нм, что

согласовывается с литературными данными. Под шириной щелевидной поры в данной работе подразумевается расстояние между плоскостями, проходящими через центры атомов углерода каждой из углеродных поверхностей. Исходя из строения графитовых микрокристаллитов в активных углях, было решено проводить расчет, не накладывая периодические граничные условия (ПГУ) на сами границы графитовой поры, так как в действительности между двумя микропорами присутствует пространство, в котором молекулы ведут себя как в газовой фазе. По этой причине ПГУ накладывались на границы ячейки (рис. 7.1).

Все молекулярно-динамические траектории были получены при трёх температурах при обоих значениях ширины поры.

- Достижение равновесных распределений (250-350 пс.) фиксируется по зависимости энергии системы от времени (рис. 7.2);

- Рассчитываются функции радиального распределения (ФРР), по которым выбираются максимальные расстояния для Н-Н и О-О связей, характеризующие водородную связь (см., например, рис. (7.17,7.18). Для увеличения точности определения геометрических критериев (расстояний Н-О и О-О) водородных связей была разработана компьютерная программа построения ФРР с точностью 0.005нм.

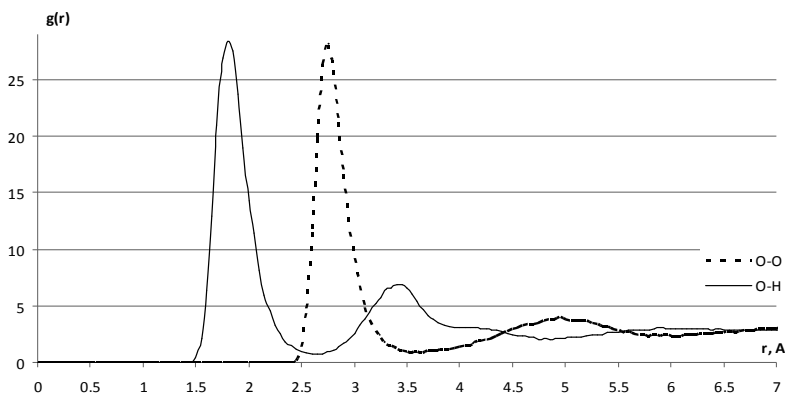


Рис. 7.17. ФРР для этанола в поре 1,0 нм, 298 К

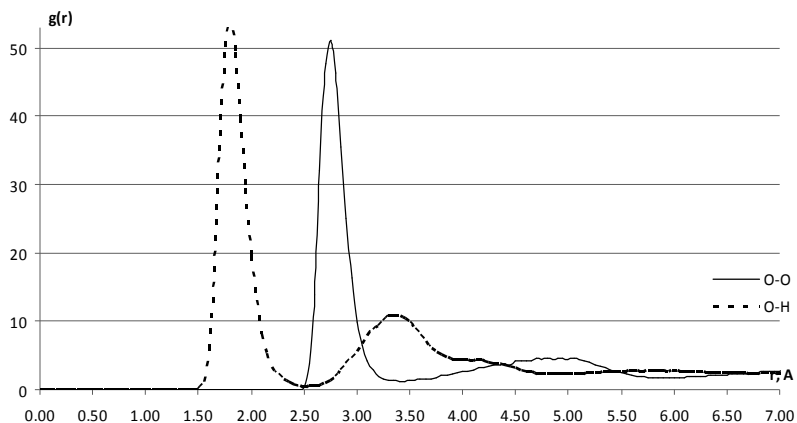


Рис. 7.18. ФРП для 1-бутанола в поре 1,6 нм, 185 К

- На основании теории графов создаются «математические образы» всех возможных молекулярных наноструктур в виде «матриц инцендентности» или «матриц смежности» [27,38], что позволяет перейти к компьютерному моделированию;

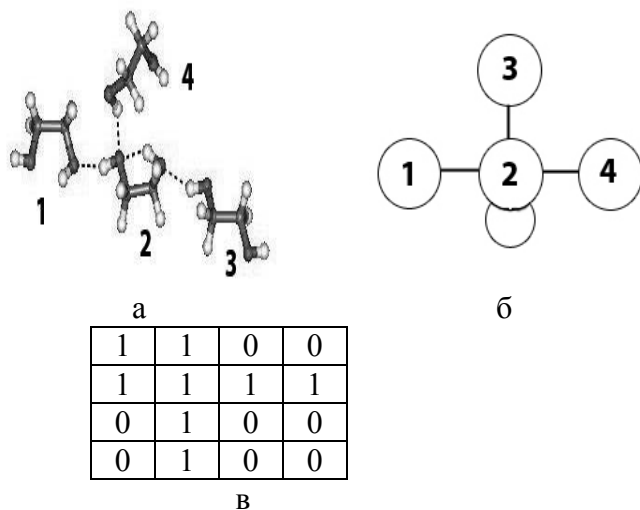


Рис. 7.19: Вид комплекса (а) и его представление графом (б) и матрицей смежности (в).

Например, для поиска конкретного типа топологических структур программа строит матрицы смежности для каждого идентифицированного ассоциата (пример соответствия ассоциата матрице смежности для этандиола приведён на рис. (7.19)).

-Компьютерная программа позволяет на первом этапе запомнить все молекулярные наноструктуры, наблюдаемые на каждом мгновенном снимке (Рис..7.19а) молекулярно-динамической траектории, усреднить полученные данные по большому числу мгновенных снимков и представить «средние» концентрации ассоциатов, содержащих разные количества молекул спирта;

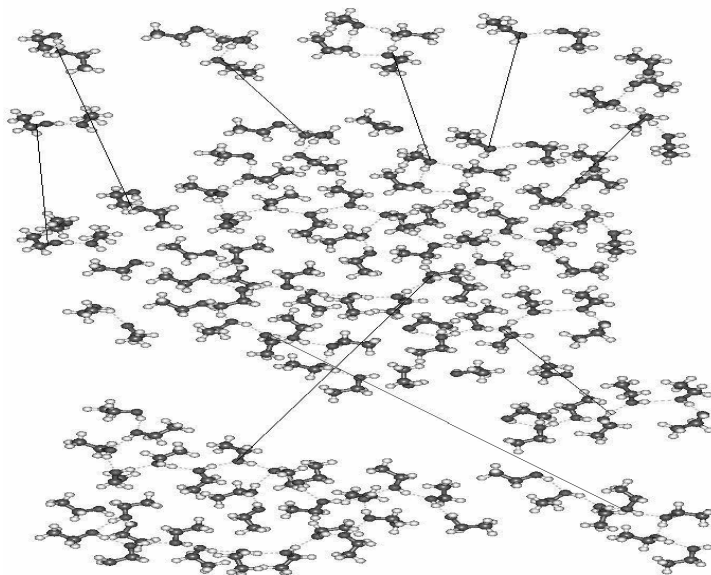


Рис. 7.19а. Мгновенный снимок для 50 молекул этанола в поре 1.0 нм.

- На следующем этапе проводится анализ конкретных топологических структур (цепочек, разветвленных цепочек, циклов, циклов с ответвлениями в виде разных цепочек и т. д.)

для каждой группы молекулярных наноструктур с данным числом молекул спирта в ассоциатах.

Поскольку разработанный нами метод впервые позволяет перейти от качественного к количественному анализу данных, необходимо оценить возможные ошибки численного эксперимента.

Как показали наши расчеты ошибка при определении концентраций различных ассоциатов в пяти параллельных расчетах не превышала 0.5-0.8%, а ошибка, связанная с неточностью определения параметров водородной связи в пределах  $\pm 0.005$ нм не превышала  $\pm 1-2\%$ .

Таким образом основным источником ошибок при определении концентраций молекулярных наноструктур является выбор потенциала межмолекулярных взаимодействий. Отсутствие независимых методов определения концентраций ассоциатов делает невозможным проведение точной оценки этой ошибки. В настоящем исследовании мы выбрали потенциал OPLS-AA.

Таблица 7.4. Экспериментальные [39,40] и рассчитанные с потенциалом OPLSAA коэффициенты самодиффузии при 298K ( $D \text{ м}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$ ) и плотности ( $\rho \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ ) жидких флюидов.

Вещества	$D \cdot 10^{-9}$ рассч.	$D \cdot 10^{-9}$ эксп.	$\rho$ рассч.	$\rho$ эксп.
вода	2.2	2.43	-	-
метанол	2.6	3.0	0.721 (337K)	0.740 (337K)
этанол	1.05	0.941	0.783(298K)	0.785 (298K)
бутанол	0.45	0.46	-	-
бензол	2.2	2.15	0.791(353K)	0.810 (353K)



Выбор этого потенциала обусловлен тем, что коэффициенты самодиффузии и плотности жидких флюидов, полученные нами при молекулярно-динамических расчетах равновесий жидкость-пар, как видно из таблицы 7.4, близки к экспериментальным [39,40].

Использование других потенциалов (MM3, Амбер) приводит к заметно худшим результатам.

Кроме того, в работе [41] было показано, что энергетические профили взаимодействия молекул пропана, бензола и метанола с углеродной поверхностью (короненом), рассчитанные методом квантовой химии (DFT-PBE0/6-311G) и молекулярной динамики с потенциалом OPLS-AA практически совпадают.

Хорошее совпадение экспериментальных дифференциальных теплот адсорбции бензола, этанола, пропана и бутана с рассчитанными методом молекулярной динамики с использованием этого потенциала отмечено в работе [42]. Приведенные данные показывают, что атом-атомный потенциал OPLSAA удовлетворительно описывает взаимодействия в жидких и адсорбированных флюидах. Поскольку данная работа посвящена определению структурных характеристик адсорбированных и спиртов, особенно важна близость экспериментальных и рассчитанных значений коэффициентов самодиффузии, которые очевидно зависят от концентраций и характеристик молекулярных наноструктур в адсорбатах.

### **Молекулярные наноструктуры адсорбированных спиртов.**

Информация о моделируемых системах для количественного определения молекулярных наноструктур адсорбированных спиртов (системы «в поре») представлена в таблице 7.5.

Применяя характеристики водородной связи, указанные в таблице 7.5, к моделируемым системам, были получены распределения ассоциатов, в виде зависимостей массовых долей ассоциатов (%), содержащих N молекул, от числа

молекул в ассоциатах (N) при трех температурах: близкой к температуре замерзания, близкой к температуре кипения, и промежуточной между ними, представленные на рисунках 7.20-7.23.

Приведем для сравнения аналогичные данные для жидких спиртов [43] (Таблица 7.6).

Данные, представленные на рисунках 7.20-7.23, в первую очередь имеет смысл сравнивать с данными, полученными для жидких спиртов [27,43], чтобы понять, как влияет адсорбционное поле на структурообразование.

Таблица 7.5а. Расстояния (О-Н и О-О нм) для водородных связей и средние числа связей на одну молекулу (n) для адсорбированных в порах разной ширины (d нм) спиртов при трех температурах Т(К) и соответствующих количествах молекул в системе и микропоре.

Параметры	Характеристики			
	d нм	О-Н	О-О	n
<b>Спирты, Т(К), колич. мол.</b>				
<b>Метанол, 180, 200, 124</b>	<b>1,0</b>	<b>0,245</b>	<b>0,325</b>	<b>1,90</b>
<b>Метанол, 298, 200, 116</b>	<b>1,0</b>	<b>0,255</b>	<b>0,345</b>	<b>1,83</b>
<b>Метанол, 335, 200, 112</b>	<b>1,0</b>	<b>0,260</b>	<b>0,355</b>	<b>1,78</b>
<b>Метанол, 180, 360, 233</b>	<b>1,6</b>	<b>0,250</b>	<b>0,325</b>	<b>1,90</b>
<b>Метанол, 298, 360, 212</b>	<b>1,6</b>	<b>0,260</b>	<b>0,350</b>	<b>1,79</b>
<b>Метанол, 335, 360, 203</b>	<b>1,6</b>	<b>0,260</b>	<b>0,355</b>	<b>1,72</b>
<b>Этанол, 160, 128, 84</b>	<b>1,0</b>	<b>0,260</b>	<b>0,335</b>	<b>1,82</b>
<b>Этанол, 298, 128, 75</b>	<b>1,0</b>	<b>0,265</b>	<b>0,355</b>	<b>1,76</b>
<b>Этанол, 350, 128, 71</b>	<b>1,0</b>	<b>0,265</b>	<b>0,360</b>	<b>1,57</b>
<b>Этанол, 160, 224, 170</b>	<b>1,6</b>	<b>0,245</b>	<b>0,330</b>	<b>1,95</b>
<b>Этанол, 298, 224, 154</b>	<b>1,6</b>	<b>0,265</b>	<b>0,350</b>	<b>1,83</b>
<b>Этанол, 350, 224, 146</b>	<b>1,6</b>	<b>0,265</b>	<b>0,370</b>	<b>1,66</b>

Таблица 7.6. Расстояния (О-Н и О-О, нм) для водородных связей и средние числа связей на одну молекулу (n) для исследованных жидких спиртов при различных Т(К) и количествах молекул в кубе.

Параметры	межмолекулярные		
	О-Н	О-О	n
Спирты, Т (К), колич. молекул			
Метанол, 180, 504	0,235	0,315	1,97
Метанол, 260, 504	0,240	0,330	1,91
Метанол, 335, 504	0,250	0,340	1,78
Этанол, 165, 378	0,245	0,335	1,88
Этанол, 298, 378	0,260	0,350	1,80
Этанол, 345, 378	0,265	0,360	1,68
1-бутанол, 185, 224	0,235	0,320	1,93
1-бутанол, 298, 224	0,240	0,325	1,69
1-бутанол, 385, 224	0,255	0,340	1,22

Во-первых, общие температурные тенденции сохраняются – при низких температурах наблюдается наличие в системе крупных ассоциатов (на рисунках не показаны). Можно предположить, что происходит их дополнительная стабилизация стерическими эффектами (отсутствуют возможности столкновения ассоциата со стороны адсорбционных поверхностей), за счёт чего наблюдается как увеличение размера крупных ассоциатов, так и их количества.

При высоких температурах распределение ассоциатов так же, как и в случае жидких спиртов, имеет вид убывающей функции.

Во-вторых, наблюдаются отклонения в области малого размера: количество единичных молекул (мономеров) в порах заметно превышает их количество в жидкости.

Таблица 7.5б. Расстояния (О-Н и О-О нм) для водородных связей и средние числа связей на одну молекулу (n) для адсорбированных в порах разной ширины (d нм) спиртов при трех температурах Т(К) и соответствующих количествах молекул в системе и микропоре.

Параметры Спирты, Т(К), колич. мол.	Характеристики			
	d нм	О-Н	О-О	n
1-пропанол, 150, 96, 57	1,0	0,245	0,335	1,71
1-пропанол, 298, 96, 53	1,0	0,270	0,370	1,51
1-пропанол, 370, 96, 50	1,0	0,275	0,370	1,16
1-пропанол, 150, 192, 125	1,6	0,255	0,335	1,78
1-пропанол, 298, 192, 121	1,6	0,265	0,370	1,72
1-пропанол, 370, 192, 107	1,6	0,270	0,375	1,37
1-бутанол, 185,70, 48	1,0	0,250	0,345	1,60
1-бутанол, 298, 70, 42	1,0	0,260	0,370	1,39
1-бутанол, 390, 70, 38	1,0	0,270	0,390	0,76
1-бутанол, 185, 140, 98 м	1,6	0,250	0,340	1,86
1-бутанол, 298, 140, 90 м	1,6	0,260	0,370	1,60
1-бутанол, 390, 140, 78 м	1,6	0,270	0,390	1,10

Вероятно, адсорбционное поле оказывает деструктурирующее влияние на водородные связи, взаимодействуя гидрофобно с углеводородным скелетом спиртов. С одной стороны, данная гипотеза подтверждается тем, что при меньшей ширине поры (и, следовательно, более сильном адсорбционном поле внутри поры) наблюдается большее количество мономеров, чем при большей ширине поры. С другой стороны, она не противоречит тому, что для метанола вышеприведённое наблюдение не выполняется (одинаковые результаты для обоих значений ширины поры), поскольку он практически негидрофобен, и гидрофобное

упорядочивание адсорбционным полем, вероятно, отсутствует. С этим наблюдением коррелирует тот факт, что, согласно таблицам 7.5-7.6, среднее число связей на молекулу в порах ниже, чем в жидкости, причём, чем длиннее углеродный скелет и сильнее адсорбционное поле (меньше ширина поры), и чем выше температура, тем больше это различие. Как можно заметить, 1-бутанол в узкой поре при высокой температуре образует в среднем менее 1 связи на молекулу, что означает подавляющее большинство мономеров в адсорбционном слое, что подтверждается данными рис. 7.23.

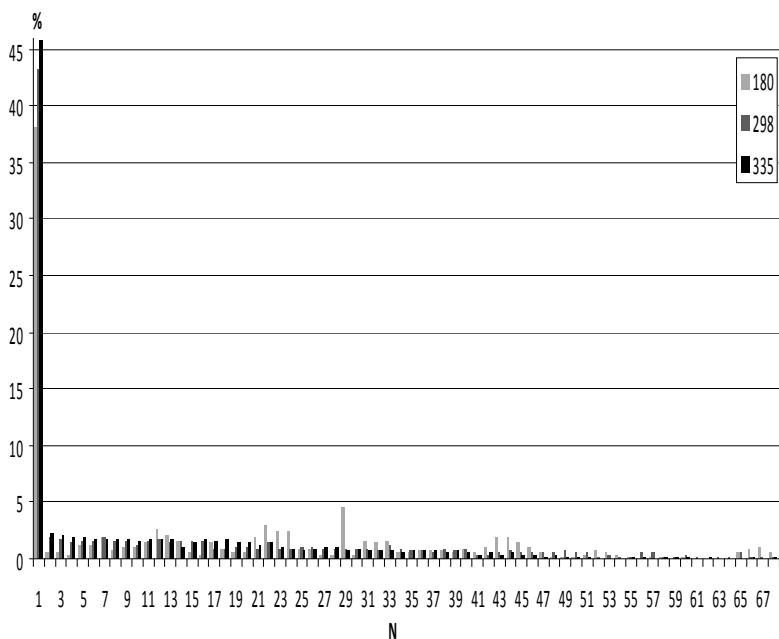


Рис. 7.20а. Массовые доли ассоциатов размера N молекул метанола в зависимости от температуры; потенциал OPLSAA, пора шириной 1,0 нм, 200 молекул в системе (в среднем, в поре – 124, 116, 112 молекул, соответственно).

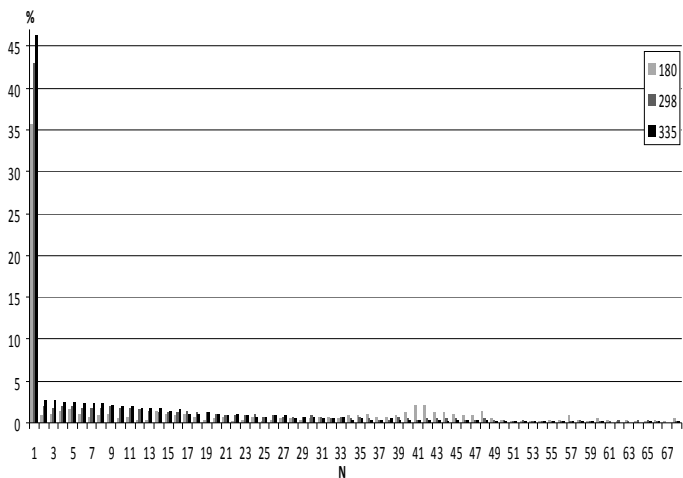


Рис. 7.20б. Массовые доли ассоциатов размера  $N$  молекул метанола в зависимости от температуры; потенциал OPLSAA, пора шириной 1,6 нм, 360 молекул в системе (в среднем, в поре – 233, 212, 203 молекулы, соответственно).

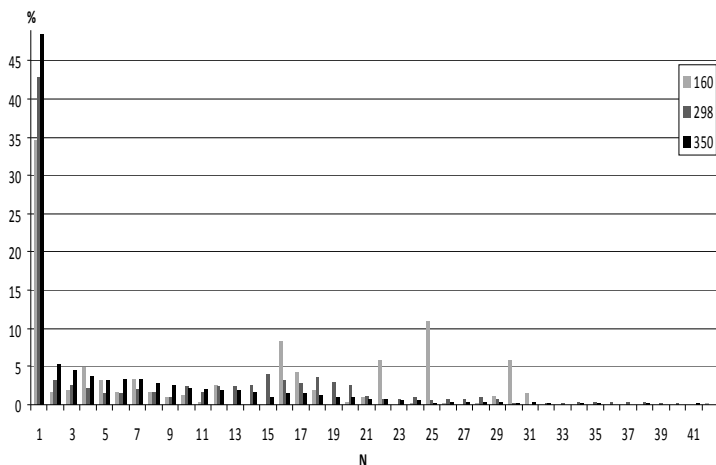


Рис. 7.21а. Массовые доли ассоциатов размера  $N$  молекул этанола в зависимости от температуры; потенциал OPLSAA, пора шириной 1,0 нм, 128 молекул в системе (в среднем, в поре – 84, 75, 71 молекула, соответственно).

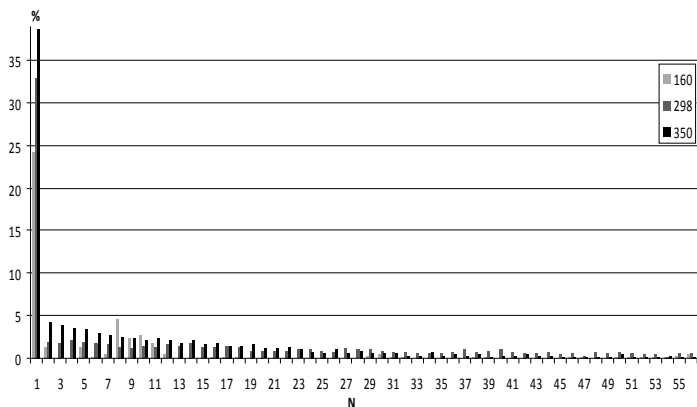


Рис. 7.21б. Массовые доли ассоциатов размера N молекул этанола в зависимости от температуры; потенциал OPLSAA, пора шириной 1,6 нм, 224 молекулы в системе (в среднем, в поре – 170, 154, 146 молекулы, соответственно).

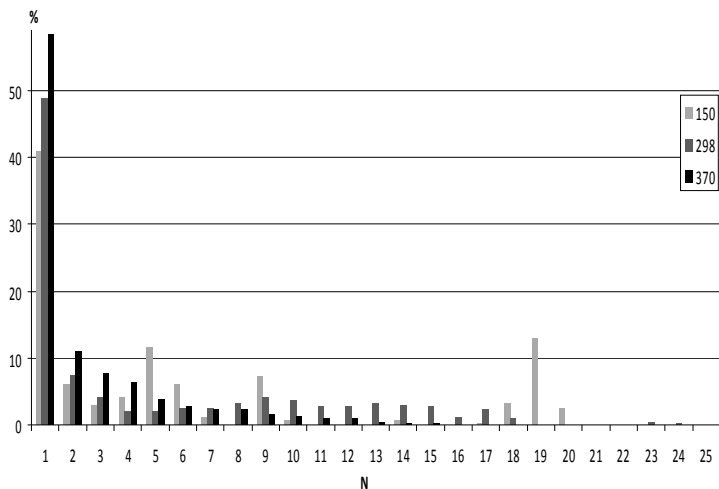


Рис. 7.22а. Массовые доли ассоциатов размера N молекул пропанола в зависимости от температуры; потенциал OPLSAA, пора шириной 1,0 нм, 96 молекул в системе (в среднем, в поре – 57, 53, 50 молекулы, соответственно).

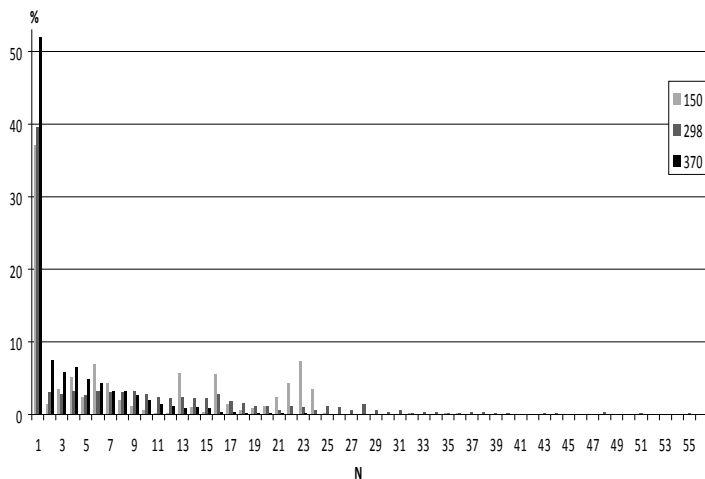


Рис. 7.22б. Массовые доли ассоциатов размера  $N$  молекул пропанола в зависимости от температуры; потенциал OPLSAA, пора шириной 1,6 нм, 192 молекулы в системе (в среднем, в поре – 125, 121, 107 молекулы, соответственно).

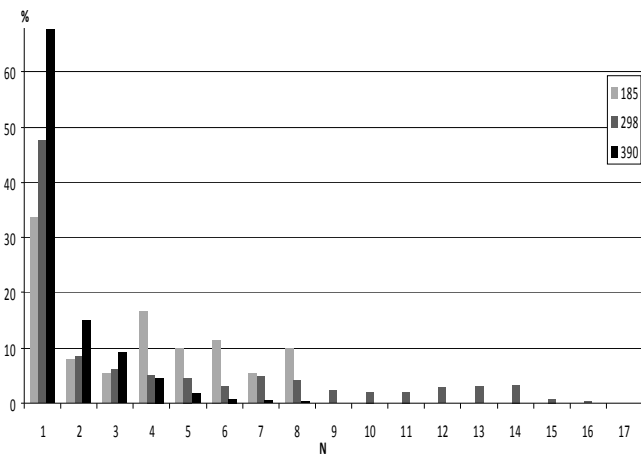


Рис. 7.23а. Массовые доли ассоциатов размера  $N$  молекул бутанола в зависимости от температуры; потенциал OPLSAA, пора шириной 1,0 нм, 70 молекул в системе (в среднем, в поре – 48, 42, 38 молекулы, соответственно).



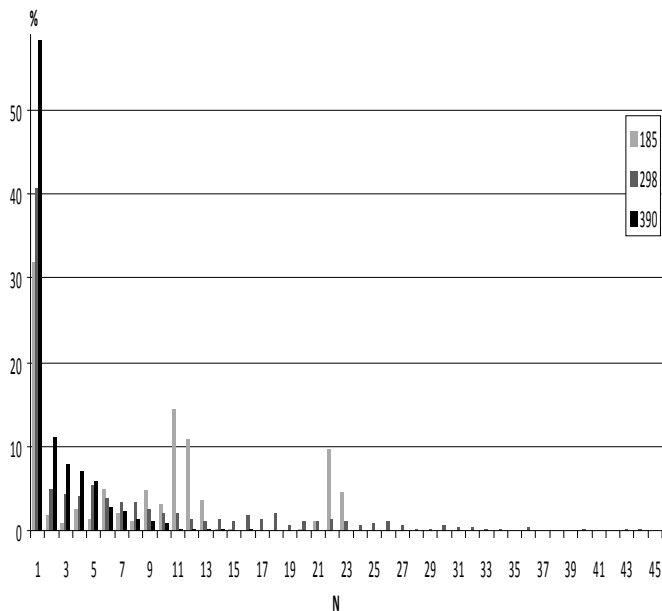


Рис. 7.236. Массовые доли ассоциатов размера  $N$  молекул бутанола в зависимости от температуры; потенциал OPLSAA, пора шириной 1,6 нм, 140 молекул в системе (в среднем, в поре – 98, 90, 78 молекулы, соответственно).

Аналогичные данные получены для адсорбированных диолов (этандиола, 1,2- и 1,3-пропандиолов, 2,5-гександиола) [43] и воды [44]. Не анализируя подробно эти данные, отметим лишь, что для диолов (при не очень высоких температурах) и, особенно, для воды характерно образование сетчатых структур, анализ которых требует особых приемов.

Приведем в качестве примеров зависимость распределения концентраций ассоциатов этандиола в модельной микропоре 1.0 нм при трех температурах (рис 7.24) [43] и мгновенный снимок воды, адсорбированной в микропоре 1.2 нм, наглядно демонстрирующий сетчатую структуру (рис. 7.25) [44].

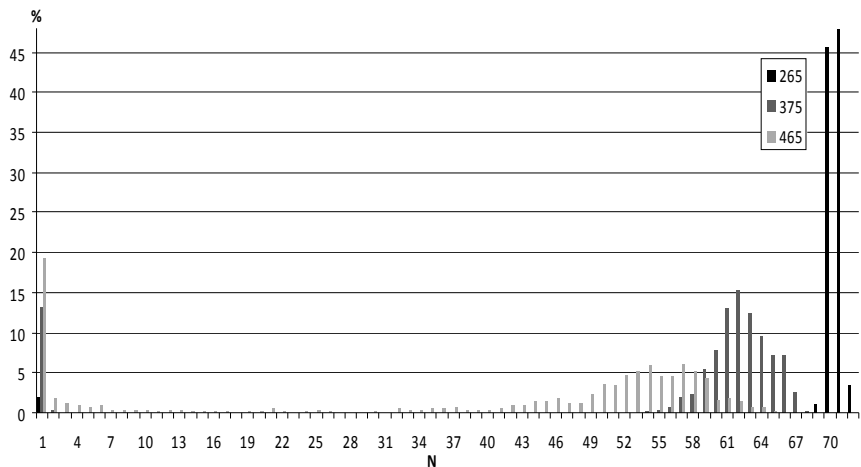


Рис. 7.24. Зависимость массовых долей ассоциатов ( $C_n\%$ ) адсорбированного этандиола, содержащих  $N$  молекул, от числа молекул  $N$  при трех температурах, пора 1,0 нм, 70,62,60 молекул (полное заполнение поры)

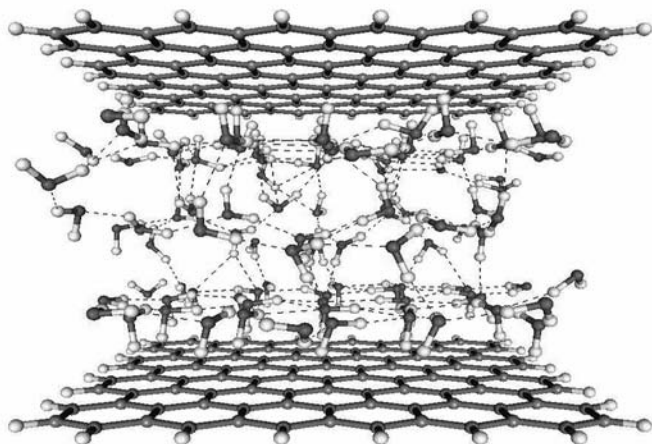


Рис. 7.25. Мгновенный снимок для 98 молекул воды в микропоре шириной 1.2 нм, температура 298К, пунктиром показаны водородные связи.

## Топология молекулярных наноструктур адсорбированных спиртов.

В соответствии с алгоритмом программы топологического анализа каждый ассоциат, содержащий то или иное количество молекул, может быть представлен в виде смеси структурных изомеров, различающихся топологией водородных связей.

Так, например, при помещении в модельную микропору разных количеств молекул этанола: (10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80) при  $d=1,0$  нм и 100, 120, 140, 160, 180 при  $d=1,6$  нм были определены концентрации изомеров для ассоциатов, состоящих из 4 молекул спирта: 1- цепочки, 2-разветвленные цепочки, 3-циклы, 4- трехчленные циклы с ответвлением. Данные топологического анализа структурных изомеров тетрамеров этанола приведены в таблице 7.7.

Таблица 7.7: Концентрации изомеров 1-4, для тетрамеров этанола, 303К

Система	Концентрации изомеров, %			
	1	2	3	4
10 мол., 1,0 нм	80,7	5,3	14,0	0,0
20 мол., 1,0 нм	49,4	0,0	49,0	1,2
30 мол., 1,0 нм	79,7	0,7	16,9	0,7
40 мол., 1,0 нм	69,4	0,9	27,9	1,5
50 мол., 1,0 нм	85,1	3,4	8,1	3,4
60 мол., 1,0 нм	82,9	4,5	10,2	2,0
70 мол., 1,0 нм	90,4	3,9	4,9	0,3
80 мол., 1,0 нм	85,4	5,6	7,0	1,2
100 мол., 1,6 нм	73,0	0,8	24,0	1,3
120 мол., 1,6 нм	79,5	0,5	17,9	1,5
140 мол., 1,6 нм	89,0	1,7	7,8	1,1
160 мол., 1,6 нм	90,9	2,3	6,1	0,5
180 мол., 1,6 нм	94,6	1,7	2,7	0,9

Из таблицы видно, что простые неразветвленные цепочки присутствуют в существенно большем количестве по сравнению с остальными изомерами, затем следуют 4-членные циклы, а содержание разветвленных цепочек и 3-членных циклов очень мало. Интересно отметить, что структурные ограничения микропор способствуют образованию 4-членных циклов, особенно при относительно небольшом (по сравнению с предельно возможным) числе молекул этанола.

Для ассоциатов, содержащих 6 молекул спирта, были выявлены 7 основных структурных изомеров (см. рис. 7.26). Данные топологического анализа структурных изомеров гексамеров спиртов приведены в таблице 7.8. Как видно из данных таблицы 7.8 гексамеры этанола, так же как и тетрамеры, более всего склонны образовывать неразветвлённые цепочки, хотя и в меньшей концентрации.

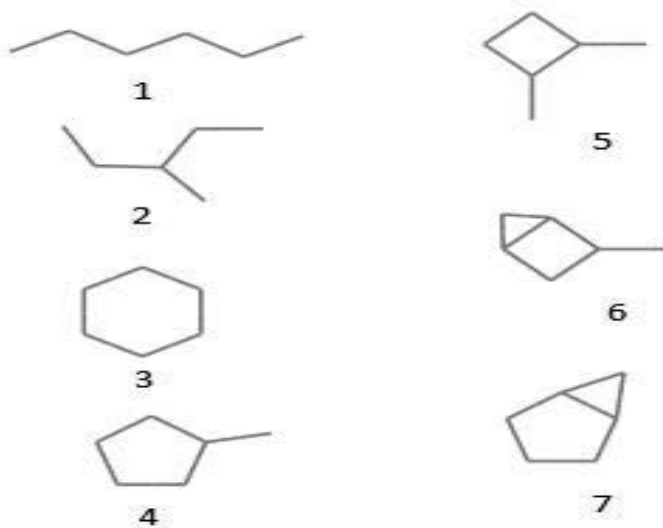


Рис. 7.26. Схематические изображения изомерных структур, образованных шестью молекулами спирта.

Таблица 7.8. Концентрации изомеров 1-7 для гексамеров спиртов в разных системах (количества молекул, ширина поры (нм), T(K)).

Системы	Концентрации изомеров%						
	1	2	3	4	5	6	7
<b>Метанол</b>							
150, 1.0, 180	97.9	2.1	-	-	-	-	-
145, 1.0, 298	50.4	32.1	9.2	0.4	0.8	2.1	1.2
143, 1.0, 335	55.4	28.5	3.0	7.8	3.0	1.9	0.4
240, 1.6, 180	44.0	48.6	1.3	0.6	-	-	-
236, 1.6, 298	70.2	22.1	0.6	3.0	2.6	0.6	0.2
504, куб, 180	40.0	1.1	56.8	1.1	-	1.1	-
504, куб, 298	74.9	10.7	7.0	6.0	0.9	-	0.5
504, куб, 335	50.9	22.7	0.3	11.2	12.3	1.2	0.3
<b>Этанол</b>							
88, 1.0, 160	60.2	39.2	-	0.6	-	-	-
86, 1.0, 298	48.9	25.5	-	6.8	18.8	-	-
84, 1.0, 350	63.6	20.9	2.2	7.8	4.4	1.1	0.0
190, 1.6, 160	64.3	35.7	-	-	-	-	-
186, 1.6, 298	64.9	19.5	2.7	9.6	2.0	1.3	-
184, 1.6, 350	76.6	10.0	0.6	10.4	0.1	0.2	
378, куб, 165	80.4	17.6	-	2.0	-	-	-
378, куб, 298	55.5	19.4	-	10.3	10.3	3.3	1.2
378, куб, 345	50.9	22.7	0.3	11.2	12.3	1.2	0.3
<b>1-пропанол</b>							
65, 1.0, 150	0.90	14.6	-	83.9	-	-	-
63, 1.0, 298	97.5	-	-	0.2	0.1	0.1	-
60, 1.0, 370	94.3	2.4	-	3.3	-	-	-

## 1-бутанол

<b>60, 1.0, 180</b>	<b>29.3</b>	<b>22.6</b>	<b>-</b>	<b>48.1</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>
<b>57, 1.0, 298</b>	<b>80.3</b>	<b>16.0</b>	<b>-</b>	<b>3.7</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>
<b>55, 1.0, 390</b>	<b>89.5</b>	<b>10.5</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>
<b>105,1.6, 180</b>	<b>63.6</b>	<b>27.3</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>9.1</b>	<b>-</b>	<b>-</b>
<b>100,1.6, 298</b>	<b>64.3</b>	<b>8.8</b>	<b>8.3</b>	<b>3.1</b>	<b>1.2</b>	<b>-</b>	<b>0.</b>
<b>97,1.6, 390</b>	<b>78.0</b>	<b>14.2</b>	<b>0.3</b>	<b>5.7</b>	<b>1.7</b>	<b>-</b>	<b>-</b>
<b>224,куб, 180</b>	<b>39.0</b>	<b>-</b>	<b>1.4</b>	<b>59.5</b>	<b>-</b>	<b>0.1</b>	<b>-</b>
<b>224,куб, 298</b>	<b>68.7</b>	<b>6.6</b>	<b>6.6</b>	<b>17.1</b>	<b>0.7</b>	<b>0.3</b>	<b>-</b>
<b>224,куб, 385</b>	<b>74.3</b>	<b>14.5</b>	<b>1.1</b>	<b>9.0</b>	<b>1.1</b>	<b>-</b>	<b>-</b>

В сильном адсорбционном поле (пора шириной 1,0 нм) наблюдается значительное количество структуры, содержащей четырёхчленный цикл с ответвлениями с максимумом концентрации при 298 К. Согласно данным таблицы 7.7, это характерно и для тетрамеров (в узкой поре концентрация циклов достигает 49% при малом заполнении). В отличие от четырёхчленных разветвлённых цепочек, шестичленные встречаются в большем количестве, по распространённости – вслед за неразветвлёнными, причём при низких температурах гексамеры состоят исключительно из цепочек обоих видов, что можно объяснить частичным сохранением кристаллоподобной структуры, в которой молекулы спирта находятся в бесконечных цепочках. Практически во всех случаях можно говорить о наличии подавляющего большинства цепочек и разветвленных цепочек. Однако, для крупных молекул (1-пропанол, 1-бутанол) при низких температурах наблюдается значительное количество пятичленных циклов с ответвлением. В случае метанола доля этих циклов, наоборот, увеличивается с ростом температуры раствора. Ассоциаты, содержащие трехчленные циклы, во всех случаях встречаются в следовых количествах. В целом, распределение ассоциатов не носит монотонный характер, в некоторых случаях наблюдаются зависимости от температуры и ширины поры с экстремумами,

для детального рассмотрения которых необходимо изучать изомеры всех видов в комплексе, и с меньшим шагом изменения температуры.

Эти и аналогичные данные для других ассоциатов позволяют проследить, как меняется структура, концентрации и изомерный состав ассоциатов при последовательном заполнении микропор, т.е. наглядно представить механизм «объемного заполнения микропор» по теории М.М. Дубинина.

### **Заключение.**

Данные, приведенные в настоящей главе, показывают, что метод молекулярной динамики с успехом может быть использован как для решения термодинамических задач - теоретического (в том числе априорного) расчета изотерм адсорбции на микропористых активных углях индивидуальных адсорбтивов и компонентов жидких и паровых растворов, так и для анализа зависимостей концентраций и изомерного состава молекулярных наноструктур адсорбатов от температуры, ширины и степени заполнения микропор углеродных адсорбентов.

### **Литература.**

1. Толмачев А.М., Фирсов Д.А., Анучин К.М., Фомкин А.А. // Коллоидный Журнал, 2008, Т. 70. № 4, с. 539.
2. Толмачев А.М., Крюченкова Н.Г., Анучин К.М., Фомкин А.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов, 2011, Т. 47, № 2 с. 124.
3. Дубинин М.М. // вкн: «Адсорбция в микропорах». М.: Наука, 1983, с. 186.
4. Hirsch P.B. // Proc. Roy. Soc., 1954, vol. A226, p. 143.
5. URL <http://dasher.wustl.edu/tinker/>
6. Lii J.H., Allinger N.L.  
[http://europa.chem.uga.edu/allinger/mm32000\\_new.html](http://europa.chem.uga.edu/allinger/mm32000_new.html)

7. Verle L.// Phys. Rev., 1967, vol. 159, p. 98.
8. Szepesy I., Illes V.// Acta Chim. Hung., 1963, vol. 35, pp. 37, 54, 245, 373.
9. Ларионов О.Г.// Дисс. докт. хим. наук, М., ИФХ АН СССР, 1975.
10. Фомкин А.А.// Дисс. докт. физ-мат. Наук, М., ИФХ АН СССР, 1993.
11. Фомкин А.А //Adsorption, 2005, vol. 11, no. 3, p. 425.
12. Dubinin M. M.//Progress in Surface and Membrane Sci., 1975, vol. 9, p.1.
13. Dubinin M.M., Fomkin A.A., Seliverstova I.I., Serpinsky V.V. // Proceedings of the 5-th International conference on zeolites, Elsvier, Naples, 1980, p. 468.
14. Seliverstova I.I., Fomkin A.A., Serpinsky V.V.// Preprints of the Workshop "Adsorption of hydrocarbons in microporous adsorbents-II," ZIFC, Eberswalde, GDR, 1982, p. 39.
15. Кельцев Н.В.// «Основы адсорбционной техники», М., Химия, 1984, 592с.
16. Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П.//Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях, М., Химия, 1974, 384с.
17. Толмачев А.М., Фирсов Д.А., Анучин К.М., Кузнецова Т.А. //Физикохимия поверхности и защита материалов, 2009, Т. 45, № 2, с. 177.
18. Толмачев А.М., Годовиков И.А., Кузнецова Т.А., Крюченкова Н.Г. // <http://www.adsorption.ru>, <http://www.chem.msu.ru/~Adsorption>
19. Толмачев А.М., Кузнецова Е.А., Годовиков И.А. //Физикохимия поверхности и защита материалов, 2011, Т. 47, № 3, с. 227.
20. А.М.Толмачев, К.М.Анучин, А.В. Бибин, Н.Г. Крюченкова, А.А.Фомкин //Коллоидный журнал, 2012, Т. 74, № 1, с. 1.
21. Tolmachev A.M., Trubnikov O.I. // Carbon, 2002, vol. 40 (9), p. 1401.
22. Толмачев А.М., Трубников О.И.//Журн. Физич. Химии,



- 1998, Т. 72, №7, с. 1278.
23. Гиббс Дж.В.// Термодинамика. Статистическая механика, Наука, Москва, 1982.
  24. Лопаткин А.А.// Теоретические основы физической адсорбции, Изд-во МГУ, 1983.
  25. Толмачев А.М.//Физикохимия поверхности и защита материалов, 2010, Т. 46, № 2, с. 136.
  26. Фомкин А.А.// Дис. ... докт. физ-мат. Наук, М., ИФХ АН СССР, 1993.
  27. Толмачев А.М., Хондарь Г.О., Анучин К.М., Кучеров А.В., Богдан Т.В.//Коллоидный журнал, 2009, Т. 71, № 6, с. 844.
  28. Benmore C. J., Loh Y. L. // J. Chem. Phys., 2000, vol. 112, p. 5877.
  29. Jorgensen W. L. // J. Phys. Chem., 1986, vol. 90, p. 1276.
  30. Sarkar S., Joarden R. N.// J. Phys. Chem., 1993, vol. 100, p. 5118.
  31. Narten A. H., Habenschuss A. // J. Chem. Phys., 1984, vol. 80, p. 3387.
  32. Saiz L., Padro J.A., Guardia E. // J. Phys. Chem. 2000, vol. 113, p. 2814.
  33. Tanaka Y., Ohtomo N., Arakawa K. // Bull. Chem. Soc. Jpn., 1984, vol. 57, p. 2569.
  34. Jorgensen W. L. // J. Am. Chem. Soc., 1981, vol. 103, p. 345.
  35. Saiz L., Padro J.A., Guardia E. // J. Phys. Chem., 1997, vol. 101, p. 78.
  36. Gao J., Habibollazadeh D., Shao L. // J. Phys. Chem., 1995, vol. 99, p. 16460.
  37. Толмачев А.М., Фирсов Д.А., Анучин К.М., Фомкин А.А. //Коллоидный Журнал, 2008, Т. 70, № 4, с. 528.
  38. Под. ред. Р. Кинга, Химические приложения топологии и теории графов, Москва: Мир, 1987.
  39. Двояшкин И.К.//Дисс. докт. хим. наук, Казань, КазГУ, 1995г.
  40. Равдель А.А., Понамарева Ф.М.//Краткий спр. ф.-х. величин, Изд. 10, СПб., 2003, с. 117.

41. Толмачев А.М., Фирсов Д.А., Кузнецова Т.А., Анучин К.М.  
// Физикохимия поверхности и защита материалов, 2009,  
Т.45, № 2, с. 177.
42. Толмачев А.М., Анучин К.М., Крюченкова Н.Г., Фомкин  
А.А. //Физикохимия поверхности и защита материалов,  
2011, Т. 47, № 2, с. 1.
43. Кучеров А.В.//Дисс. канд. хим. наук. Москва. МГУ. 2011г.
44. Спиридонов А.С., Хондарь Г.О., Толмачев А.М.  
//Коллоидный журнал, 2011, Т. 73, № 5, с. 686.

## Глава 8. Компьютерный банк данных по адсорбции.

При решении научных и технических задач в области адсорбции часто бывает необходима информация о равновесных характеристиках конкретных адсорбционных систем. Такая информация представлена в недавно созданном под руководством автора компьютерном банке данных по адсорбции:

### Банк данных по адсорбции

Химический факультет московского  
государственного университета им. М. В.  
Ломоносова

Авторы: **Руководитель: д.х.н., проф. Толмачев А.М.**

**Ответственный исполнитель: Годовиков И.А.**

**Исполнители: Кузнецова Т.А., Крюченкова Н.Г.,  
Годовикова М.И., Бородулина М.В.**

**<http://www.adsorption.ru>,**

**<http://www.chem.msu.ru/~Adsorption>**

Данный банк представляет собой интерактивную систему просмотра и поиска адсорбционных данных [1-3]. В настоящее время в банке содержатся большое количество изотерм адсорбции индивидуальных паров и газов на макро- и микропористых адсорбентах, изотерм адсорбции компонентов растворов на макро- и микропористых адсорбентах и изотерм адсорбции смесей газов на различных адсорбентах. Приведены также данные по равновесию адсорбции в тройных системах и данные более чем по 230 углеродным адсорбентам. Банк открыт для свободного пользования и постоянно пополняется.

Для удобства пользователей в банке приводятся результаты обработки экспериментальных изотерм адсорбции паров и компонентов бинарных растворов уравнениями, константы которых дают важную информацию о соответствующих адсорбционных системах. Соответствующие

уравнения выбраны на основании анализа, описанного в главах 4 и 5.

На основании проведенного анализа обработка экспериментальных данных в банке данных проводилась следующим образом:

**На макропористых адсорбентах** для физико-химической характеристики адсорбционных систем использовались уравнения БЭТ [4] (1) и Арановича [5] (2):

$$a = \frac{a_m C \frac{P}{P_s}}{\left(1 - \frac{P}{P_s}\right) \left(1 + (C - 1) \frac{P}{P_s}\right)} \quad (8.1)$$

Приводятся значения констант  $a_m, C$  и соответствующие графики

$$a = \frac{a_m * C * \frac{P}{P_s}}{\left(1 + C * \frac{P}{P_s}\right) \sqrt{1 - \frac{P}{P_s}}} \quad (8.2)$$

Приводятся значения констант  $a_m^*, C^*$  и соответствующие графики

Здесь и далее:  $a$ - адсорбция при давлении  $P$ ,  $a_m$ ,  $a_m^*$ , - емкости монослоя,  $C$ ,  $C^*$ -константы адсорбции,  $P_s$ - давление насыщенного пара адсорбтива.

**На микропористых адсорбентах** использовали уравнения Дубинина-Радушкевича ( $n=2$ , адсорбция на углях) или Дубинина-Астахова ( $n=3$ , адсорбция на цеолитах) [6] (8.3):

$$\ln a = \ln a_0 - \frac{RT^n}{E_0^n} \left[ \ln\left(\frac{P_s}{P}\right) \right]^n \quad (8.3)$$

Приводятся значения констант:  $a_0$  - предельной адсорбции при  $P_s$  и характеристической энергии адсорбции -  $E_0$ .

Если температура превышала  $T_{кр}$  адсорбтива, проводили расчет по уравнению (8.3) с использованием в качестве стандартных давлений вместо  $P_s$  значений  $P_s^*$  [7,8], которые находились экстраполяцией в закритическую область температур зависимостей (см. главу 7):

$$\ln P_s = A - \frac{B}{T} \quad (A, B - \text{константы})$$

В тех случаях, когда имелись значения плотностей паров ( $\rho_v$ ) и жидкостей ( $\rho_l$ ) при температурах ниже критических (при температурах выше критических  $\rho_v = \rho_l$  и вместо  $P_s$  использовали  $P_s^*$ ) использовали также численное решение системы уравнений Толмачева-Арановича [9,10], основанных на решеточной модели Оно-Кондо [11]. В большинстве случаев реальные размеры микропор допускают размещение в них 1-го или 2-х слоев адсорбата и соответствующие уравнения для одно-(8.4,8.6) и двухслойной-(8.5,8.6) моделей имеют вид [7,10]:

$$\ln \frac{X_1(n)[1 - Y_1]}{Y_1[1 - X_1(n)]} + 2 \frac{\varepsilon_{01}}{kT} - \frac{\varepsilon_{11}}{kT} 6X_1(1) - \frac{\varepsilon_{11}^*}{kT} 12Y_1 = 0 \quad (8.4)$$

$$\ln \frac{X_1(n)[1 - Y_1]}{Y_1[1 - X_1(n)]} + 1.12 \frac{\varepsilon_{01}}{kT} - \frac{\varepsilon_{11}}{kT} 9X_1(1) - \frac{\varepsilon_{11}^*}{kT} 12Y_1 = 0 \quad (8.5)$$

$$a_1 = a_1^0 \sum_n X_1(n), \quad n=1 \text{ или } 2 \quad (8.6)$$

$$Y_1 = \frac{\rho_v}{\rho_l} \frac{P}{P_s} \quad (8.7)$$

Здесь и далее:  $\Gamma_1$ - избыточная адсорбция первого компонента,  $\mathbf{a}_1$ - абсолютная адсорбция 1-го компонента,  $\mathbf{a}_1^0$ - емкость монослоя 1-го компонента (ммоль\*г.<sup>-1</sup>),  $Y_1, X_1$  - мольные доли первого компонента в равновесных объемном (в данном случае –вакансионном [9,10]) и адсорбционном растворах,  $\epsilon_{11}, \epsilon_{11}^*, \epsilon_{01}$  - парные энергии взаимодействия компонентов в адсорбционном, вакансионном растворах и с адсорбентом.

Расчеты абсолютных величин адсорбции при температурах ниже и выше критических были возможны практически во всех случаях. При этом при относительно низких температурах значения  $\Gamma_1$  и  $\mathbf{a}_1$  совпадали, и последние термы в (8.4,8.5) были практически равны нулю, и система становилась трехпараметрической, а при  $T > T_{кр.}$  и относительно больших давлениях определялись все 4 параметра (подробнее см главы 5 и 7).

Приводятся значения констант  $a_{01}, \epsilon_{01} / kT, \epsilon_{11} / kT$ . В случае необходимости (при  $T > T_{кр.}$ ) в поле “Notes” приводятся дополнительно значения  $\epsilon_{11}^* / kT$ .

**Изотермы избыточной адсорбции компонентов бинарных растворов на макропористых адсорбентах** описывали системой уравнений Арановича-Толмачева для монослойной модели адсорбции [1,12]. В этом случае энергии взаимообмена ( $\Delta^*, \Delta$ ) имели практически одинаковые значения и уравнения имели только три параметра:

$$\ln \frac{X_1(n)[1 - Y_1]}{Y_1[1 - X_1(n)]} + \frac{\epsilon_{02} - \epsilon_{01}}{kT} + \frac{3(\epsilon_{12}^* - \epsilon_{22}^*)}{kT} + \frac{\Delta}{kT} [6X_1(n) - 12Y_1] = 0, \quad (8.8)$$

$$\Delta = 2\epsilon_{12} - \epsilon_{11} - \epsilon_{22}$$

$$\Gamma_1 = a_{1,m}[X_1(n) - Y_1] \quad (8.9)$$

$a_{1,m}$ -емкость монослоя. С параметром :

$$B = -[\epsilon_{02} - \epsilon_{01} + 3(\epsilon_{22}^* - \epsilon_{12}^*)]/kT,$$

$\epsilon_{ij}^*$  - энергии парного взаимодействия в объемном растворе

Приводятся значения констант  $a_{1,m}$ ,  $B$ ,  $\frac{\Delta}{kT}$  (в таблицах -  $D/kT$ )

Изотермы адсорбции компонентов растворов на микропористых адсорбентах описывались 4-х параметрической системой уравнений Толмачева-Арановича [1,13] для двухслойной модели адсорбции:

$$\ln \frac{X_1(1)(1-Y_1)}{Y_1(1-X_1(1))} - B + 9 \frac{\Delta}{kT} X_1(1) - 12 \frac{\Delta^*}{kT} Y_1 = 0 \quad (8.10)$$

$$\Gamma_i = a_{1,m} \sum_n [X_1(n) - Y_1] \quad (8.11)$$

$$B = 1.12 \frac{\epsilon_{02} - \epsilon_{01}}{kT} + 6 \frac{(\epsilon_{22} - \epsilon_{22}^*) + (\epsilon_{12}^* - \epsilon_{12})}{kT} + 3 \frac{(\epsilon_{12}^* - \epsilon_{22}^*)}{kT}$$

$$\Delta^* = 2\epsilon_{12}^* - \epsilon_{11}^* - \epsilon_{22}^*, \quad \Delta = 2\epsilon_{12} - \epsilon_{11} - \epsilon_{22}$$

Приводятся значения констант  $a_{1,m}$ ,  $B$ ,  $\frac{\Delta^*}{kT}$  ( в таблицах -  $D_1/kT$ ),  $\frac{\Delta}{kT}$  ( в таблицах -  $D_2/kT$ )

В этом случае параметр  $a_{1m}$  носит подгоночный характер и не соответствует значениям предельной емкости [13].

Также, где это возможно, представлены коэффициенты разделения для смесей газов (паров)  $S$ :

$$S = \frac{X_1 Y_2}{X_2 Y_1} \quad (8.12)$$

### Априорные расчеты для тройных систем

В связи с весьма ограниченным числом экспериментальных данных для адсорбции тройных систем, в банке данных приводятся результаты теоретического расчета для адсорбции тройных систем по экспериментальным данным для соответствующих двойных систем. Возможность таких расчетов обоснована в работах А.М. Толмачева и сотрудников [1, 14], в которых показано что расчет равновесий адсорбции трехкомпонентных растворов по экспериментальным данным для соответствующих двухкомпонентных растворов может быть выполнен с достаточно высокой точностью, практически не уступающей точности экспериментальных определений (2-5%) (подробнее см. главу 6).

В банке данных представлены константы приведенных выше уравнений, табличные данные экспериментальных изотерм адсорбции и соответствующие экспериментальные и расчетные графики.

Характеристики адсорбентов соответствуют опубликованным в специализированных каталогах или технологическим данным фирм-производителей (см. соотв. ссылки).

**Реализованный банк данных не является завершенной системой. Авторы будут признательны всем желающим за предоставление новых экспериментальных данных по адсорбции различных субстратов или смесей**



**субстратов на различных адсорбентах, а также за новые данные по химико-технологическим характеристикам адсорбентов.**

Как упоминалось выше, банк данных по адсорбции представляет базу данных адсорбционных систем и одновременно систему построения поисковых запросов в виде стандартных интернет-форм. При запуске соответствующего раздела сайта пользователь выходит в начальную форму:

**Adsorption databank 2009** v. 1.22-1e

<p><b><u>Browsing</u></b></p> <p>System Type: <input type="text" value="Adsorbents"/> <input type="button" value="Browse Table"/></p> <hr/> <p><b><u>Searching</u></b></p> <p>Search for: <input type="text" value="System Name:"/> <input type="text"/></p> <p>in <input type="text" value="Adsorbents"/> system <input type="button" value="Search"/></p>	<p><b><u>Operation Results</u></b></p>
---	--

(C) 2009 provider

Основное окно разделено на 3 зоны: 1. Зона выбора параметров просмотра в базе. 2. Зона вывода результатов запросов. 3. Зона выбора параметров поиска в базе. Для просмотра данных необходимо в первой зоне выбрать интересующий раздел базы (таблицу) из следующего списка:

**Adsorbents** (данные об адсорбентах),

**Binvapor** (экспериментальные данные изотерм адсорбции смесей газов на различных адсорбентах),

**Binsmi** (экспериментальные данные изотерм адсорбции из растворов на микропористых адсорбентах),  
**Binsma** (экспериментальные данные изотерм адсорбции из растворов на макропористых адсорбентах),  
**Macro** (экспериментальные данные изотерм адсорбции индивидуальных газов/паров на макропористых адсорбентах),  
**Micro** (экспериментальные данные изотерм адсорбции индивидуальных газов/паров на микропористых адсорбентах),  
**Ternary** (экспериментальные данные изотерм адсорбции тройных смесей растворов/газов на различных адсорбентах)  
и нажать кнопку “browse table”. После этого во второй зоне будет выведена таблица в следующем виде (для примера выбрана таблица индивидуальной адсорбции соединений на микропористых адсорбентах - Micro):

Во второй зоне выведена таблица найденных систем по 10.

**Adsorption databank 2009** v. 1.22-4e

---

**Browsing**

System Type:

**Searching**

Search for: System Name:

in  system

**Operation Results**

*Micro table includes info about following  
Micro — systems:*

Next 100  
Next Last

#	System Name
1	<a href="#">C2H2-AC-313</a>
2	<a href="#">C2H2-AC-333</a>
3	<a href="#">C2H2-AC-353</a>
4	<a href="#">C2H2-AC-373</a>
5	<a href="#">C2H4-AC-293</a>
6	<a href="#">C2H4-AC-313</a>
7	<a href="#">C2H4-AC-333</a>
8	<a href="#">C2H4-AC-298</a>
9	<a href="#">C2H4-AC40-323</a>
10	<a href="#">C2H6-AC40-323</a>

**Total records found : 649  
Shown from 1 to 10**

Next Last

(C) 2009 provider

Пользователь может перемещаться по таблице с помощью

ссылок управления таблицей (Next, Next100, Last, Previous, Previous100, First) либо выбрать интересующую систему, кликнув кнопкой мыши на соответствующей ссылке. В результате вся первичная информация о системе будет представлена в отдельном окне в следующем виде:

CO2-NaE-303 - Windows Internet Explorer  
http://127.0.0.1/inc/detaled.php?table=Micro&recordID=650

Избранное

System Name: **CO2-NaE-303**  
Adsorbat Name: **Carbon dioxide**  
Adsorbat Formula: **CO2**  
Adsorbent Name: **NaE**  
Temperature: **303 K**

---

**Constants:**

$P_s = 7280 \text{ kPa}$   
 $a_0 = 4,6 \text{ mol/kg}$   
 $E_0 = 22,5 \text{ kJ/mol}$   
 $\rho_{\text{vap}} = 0,3358 \text{ g/cm}^3$   
 $\rho_{\text{vap}}/\rho_{\text{liq}} = 0,5561$   
 $\rho_{\text{liq}} = 0,603 \text{ g/cm}^3$   
 $a_{01} = 4,6 \text{ mol/kg}$   
 $\varepsilon_{01}/kT = -8,8$   
 $\varepsilon_{11}/kT = 1,08$

---

**Data from Chvoshev**  
Reference: **S.S.//Leningrad Inst. Chem. Jf Silicates AS USSR, 1971.**  
Notes: **NaE-шабазит синт. Состав 0,88 Na2O\*Al2O3\*5,6SiO2**

---

**Show graph...**  
**Show data...**

Интернет | Защищенный режим: вкл. 125%

Здесь указаны основные параметры системы – название системы, название (названия) и формула (формулы) адсорбатов, название адсорбента, температура, основные

параметры обработки данной системы по различным физико-химическим уравнениям (зависит от типа системы):

**Adsorbents** (данные об адсорбентах):  $\Delta$  - плотность адсорбента,  $V_{\Sigma}$  - суммарный объем пор,  $V_{\text{micro}}$  - объем микропор,  $V_{\text{meso}}$  - объем мезопор,  $V_{\text{macro}}$  - объем макропор,  $w_{01}, w_{02}$  - предельные объемы сорбционного пространства,  $E_{01}$  -  $E_{02}$  - характеристические энергии сорбции.

**Binsmi** (экспериментальные данные изотерм адсорбции смесей растворов на микропористых адсорбентах):  $a_{1m}$ ,  $B$ ,  $D_1/kT$ ,  $D_2/kT$  - параметры уравнения Толмачева-Арановича для адсорбции смесей компонентов из растворов на микропористых адсорбентах (8.10,8.11),  $a_{01}$ ,  $a_{02}$  - предельные адсорбции паров соответствующих компонентов на данном адсорбенте, определенные по уравнению Дубинина-Радушкевича (Дубинина-Астахова), если таковые есть.

**Binsma** (экспериментальные данные изотерм адсорбции смесей растворов на макропористых адсорбентах):  $a_{1m}$ ,  $B$ ,  $D/kT$  - параметры уравнений Арановича-Толмачева для адсорбции компонентов растворов на макропористых адсорбентах (8.8,8.9),  $a_{1m}$ ,  $a_{2m}$  - предельные адсорбции паров компонентов на данном адсорбенте, определенные по уравнениям БЭТ (Арановича), если таковые есть.

**Macro** (экспериментальные данные изотерм адсорбции индивидуальных паров на макропористых адсорбентах):  $p_s$  - давление насыщенного пара при данной температуре,  $a_m$ ,  $C$  - параметры уравнения БЭТ (8.1),  $a_m^*$ ,  $C^*$  - параметры уравнения Арановича (8.2).

**Micro** (экспериментальные данные изотерм адсорбции индивидуальных газов/паров на микропористых адсорбентах):  $p_s$  - давление насыщенного пара при данной температуре,  $\rho_{\text{vap}}$ ,  $\rho_{\text{liq}}$ ,  $\rho_{\text{vap}}/\rho_{\text{liq}}$  - плотности пара, жидкости и их отношение,  $a_0$ ,  $E_0$  - параметры уравнения Дубинина-Радушкевича (для углей) или Дубинина-Астахова (для цеолитов),  $a_{01}$ ,  $\epsilon_{11}/kT$ ,  $\epsilon_{01}/kT$  - параметры уравнений Толмачева-Арановича для адсорбции индивидуальных компонентов на микропористых адсорбентах

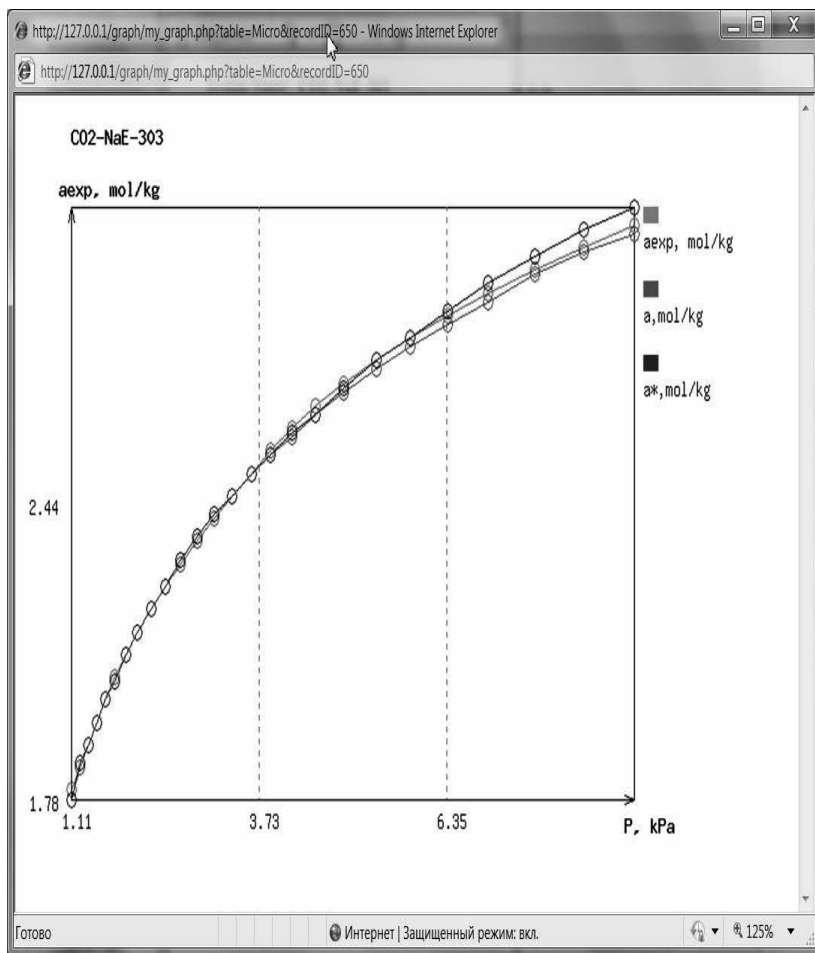
при  $T < T_{кр}$  - когда параметр  $\epsilon_{11}^*/kT$  не определялся из-за практически незначимых величин  $Y_1$ . При  $T > T_{кр}$  в поле "Notes" приводятся дополнительно значения  $\epsilon_{11}^*/kT$ .

Кроме того, приведены литературная ссылка и гиперссылки на таблицу данных и графики, нажав на которые пользователь открывает в отдельных окнах таблицу экспериментальных данных или графики изотерм:

CO2-NaE-303

P. kPa	aexp. mol/kg	a.mol/kg	D.%	a*.mol/kg	D.%
1.11	1.8	1.78	0.9	1.78	1
1.24	1.85	1.85	0	1.86	-0.4
1.35	1.9	1.9	0	1.9	-0.2
1.47	1.95	1.95	0	1.95	-0.2
1.59	2	2	0.2	2	0.1
1.72	2.05	2.04	0.3	2.04	0.3
1.88	2.1	2.1	0.1	2.1	0.1
2.04	2.15	2.15	0.1	2.15	0.1
2.23	2.2	2.2	0	2.2	-0.1
2.43	2.25	2.25	-0.1	2.25	-0.2
2.64	2.3	2.3	-0.1	2.31	-0.3
2.87	2.35	2.35	-0.1	2.36	-0.3
3.11	2.4	2.4	-0.1	2.41	-0.3
3.36	2.45	2.45	0	2.45	-0.2
3.63	2.5	2.5	0.2	2.5	0
3.89	2.55	2.54	0.4	2.54	0.3
4.19	2.6	2.58	0.7	2.59	0.6
4.52	2.65	2.63	0.8	2.63	0.6
4.92	2.7	2.68	0.7	2.69	0.4
5.37	2.75	2.73	0.6	2.75	0.1
5.84	2.8	2.78	0.6	2.8	-0.1
6.37	2.85	2.83	0.6	2.86	-0.4
6.93	2.9	2.88	0.6	2.92	-0.5
7.59	2.95	2.94	0.5	2.98	-0.9
8.27	3	2.99	0.5	3.04	-1.2
8.97	3.05	3.03	0.6	3.09	-1.3

Интернет | Защищенный режим: вкл. 125%



Полученные данные могут быть скопированы в любое другое приложение операционной системы или распечатаны стандартными средствами.

Со всеми предложениями, замечаниями или вопросами можно обращаться по следующим E. mail адресам:

[amtolmach@yandex.ru](mailto:amtolmach@yandex.ru), [pr0vider@yandex.ru](mailto:pr0vider@yandex.ru), [tchess54@mail.ru](mailto:tchess54@mail.ru).

## Литература

1. Толмачев А.М. // Физикохимия поверхности и защита Материалов, 2010, Т. 46, № 3, с. 291; Толмачев А.М., Годовиков И.А. // Вестн.Моск. Ун-та. Сер.2.Химия, 2001, Т. 42, №4, с. 241.
2. Годовиков И.А., Кузнецова Т.А., Толмачев А.М. // Журн. физич. химии., 2001, Т.75, №11, с. 2030.
3. Толмачев А.М., Трубников О.И., Годовиков И.А., Кузнецова Т.А. // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия, 2001, Т. 42, №4, с. 247.
4. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. // J. Am. Chem. Soc., 1938, vol. 60, p. 309.
5. Аранович Г.Л. // Журн. физич. химии, 1988, Т. 62, №11, с. 3000.
6. Dubinin M.M. // Progress in surface and membrane Sci. New York:Acad. Press., 1975, vol. 9, p. 1; Дубинин М.М., Астахов В.А.. Изв. АН СССР. Сер.хим., 1971, сс. 5,11,17.
7. Толмачев А.М., Кузнецова Т.А., Годовиков И.А. //Физикохимия поверхностных явлений и защита материалов, 2012, Т. 48, № 2, с. 145.
8. Толмачев А.М., Анучин К.М., Бибин А.В., Крюченкова Н.Г., Фомкин А.А.//Коллоидный журнал, 2012, Т. 74, № 3, с. 392
9. Tolmachev A.M., Trubnikov O.I. // Carbon., 2002, vol. 40 (9), p. 1401.
10. Толмачев А.М., Стекли Ф., Трубников О.И., Кузнецова Т.А. // Журн. физич. химии, 1999, Т. 73, № 7, с. 1267.
11. Оно С., Кондо С.// Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях. Пер. с англ. М.:МИР, 1963, с. 262.
12. Толмачев А.М., Еремина Е.М., Трубников О.И., Окишева Н.А. // Журн. физич. химии, 1997, Т. 71, № 4, с. 682.
13. Толмачев А.М., Годовикова М.И., Егорова Т.С.. // Журн.физич.химии, 2005, Т. 79, № 1, с. 1.

14. Толмачев А.М. // Adsorption, Science and Technology, 1993, vol. 10, p. 155; Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия, 1994, Т. 35, № 2, с. 115.



**А. М. Толмачев**

# **АДСОРБЦИЯ ГАЗОВ, ПАРОВ И РАСТВОРОВ**

*Издано в авторской редакции.*

Формат 60х90/16. Бумага офсетная.

Усл. печ. л. 15. Тираж 500 экз.

Заказ № 254. Подписано в печать 13.11.12.

Отпечатано в ООО «Издательская группа «Граница»

123007 Москва, Хорошевское шоссе, д. 38

Тел.: (495) 941-26-66, 941-27-49

Факс: (495) 941-36-46

E-mail: [granica\\_publish@mail.ru](mailto:granica_publish@mail.ru)

[Http://granicagroup.ru](http://granicagroup.ru)