

**Химический факультет московского государственного университета
им. М. В. Ломоносова**

**УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ
«ТЕРМОДИНАМИКА АДСОРБЦИИ ГАЗОВ, ПАРОВ И РАСТВОРОВ»
(СПЕЦКУРС).**

А. М. ТОЛМАЧЕВ

2008Г.

ВВЕДЕНИЕ

Настоящая разработка является изложением материала специального курса лекций, который автор в течение ряда лет читает студентам, дипломникам и аспирантам, специализирующимся в области адсорбции. Автор надеется, что это учебно-методическое пособие восполнит пробел, который имеется в научной и учебной литературе по рассматриваемой теме, и поможет начинающим исследователям познакомиться с основными проблемами и достижениями науки об адсорбции – этом сложнейшем разделе термодинамики.

В предлагаемом варианте разработки не рассмотрены такие важные разделы, как адсорбция на мезопористых адсорбентах, сопровождающаяся процессами капиллярной конденсации, применение аппарата молекулярно-статистической термодинамики, сложных решеточных моделей, квантово-химических и численных методов для анализа адсорбционных явлений. Автор надеется осуществить необходимые дополнения в 2008-2009г.г. и будет признателен за все замечания и предложения по улучшению данного пособия.

Email: tolmach@phys.chem.msu.ru

Заслуженный профессор МГУ

А.М.Толмачев

Оглавление:

- Лекции 1. Метод избытков Гиббса.
- Лекция 2. Метод полного содержания.
- Лекции 3. Термодинамика адсорбции. Стехиометрическая теория адсорбции.
- Лекция 4. Термодинамика адсорбции бинарных смесей флюидов и термодинамика адсорбированных растворов.
- Лекция 5: Описание адсорбционных равновесий газов, паров и растворов на макро и микропористых адсорбентах.
- Лекция 6: Априорные расчеты адсорбционных равновесий смесей веществ.

Лекция 1.

Метод избытков Гиббса.

Введение.

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 приходится проводить с использованием средних по фазе значений параметров (концентраций, химических потенциалов и т. д.)³.

Параметры адсорбционной фазы: концентрации – c , x , коэффициенты активности – γ , химические потенциалы – μ 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**³ (подробнее см. методическую разработку к курсу лекций по физической химии, гл. 2: <http://www.chem.msu.su/rus/teaching/tolmachev/tolmachev.pdf>):

Для объемной газовой или паровой фазы:

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

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

Для объемной жидкой фазы:

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

$$\mu_i(C_i, T, P) = \mu_{i,\text{ид.}}^0(T, P, C_{\text{ст.}}) + RT \ln \frac{C_i \gamma_i}{C_{i,\text{ст.}}}, \quad C_{i,\text{ст.}} = 1 \text{ или } C_{i,\text{ст.}} = C_i^0 \quad (1.2a)$$

Для адсорбционной фазы:

Введем новую функцию состояния:

$$G^* = G - \sigma W, \quad dG^* = dG - Wd\sigma - \sigma dW = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i - Wd\sigma$$

где: W - поверхность (объем пор) адсорбента, σ – 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):

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

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

Стандартные состояния для адсорбатов и отсчетные состояния для γ_i :

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

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 ($\bar{C}_{i,ст.} = \bar{C}_i^0$).

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 ($P, T = \text{const.}$):

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

(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, $P, T = \text{const.}$):

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

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

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

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 строгому описанию 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 критерий (см. ниже) при выборе модели для перехода к методу полного содержания. Рассмотрим кратко оба эти метода:

1.2. Метод избытков Гиббса.

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

1. «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.** По Гиббсу величина адсорбции (Γ), а также связанные с ней термодинамические функции – это **избыточные величины**, для вычисления которых вместо одной системы нужно рассматривать две: реальную, интересующую нас систему и определенным образом вводимую **систему сравнения** – нулевой уровень, от которого производится отсчет адсорбционных свойств»² и далее: «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;

2. «Некоторые особенности предложенного термодинамического формализма для описания адсорбционных явлений находятся, как нам кажется, в резком несоответствии с современным состоянием учения об адсорбции. Величина адсорбции определяется по Гиббсу как некоторая избыточная величина, представляющая собой разность количества адсорбтива в реальной адсорбционной системе и в фиктивной системе, характеризуемой теми же макроскопическими параметрами состояния (объем, давление, температура), что и реальная система, но в которой сосуществующие фазы однородны вплоть до некоторой математической поверхности раздела фаз. 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

Суть этого метода рассмотрим сначала на примере адсорбции однокомпонентного газа.

Введем в три (I, II, III) одинаковых сосуда (рис. 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 ρ_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 ρ .

V_0	II	III
$\rho_0 V_0$	V_0	$V_0 - \bar{V}$
	ρV_0	

		$(V_0 - \bar{V})\rho$
		\bar{V}

Рис. 1.1.

Поскольку адсорбционная фаза не выделяется, объем сосуда не изменяется, а количество газа в этом объеме уменьшается до ρV_0 , если считать, что плотность ρ 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:

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

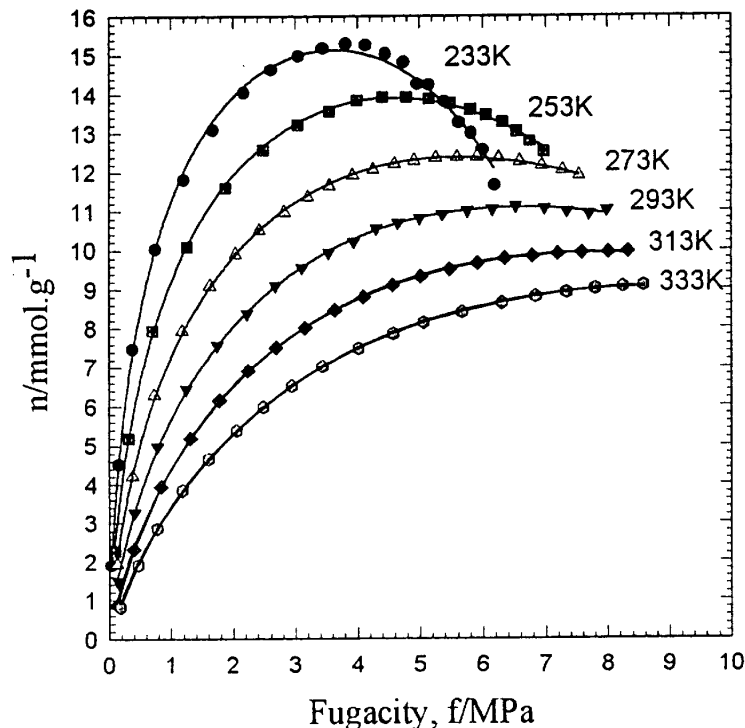
Поскольку при небольших (до нескольких атмосфер) давлениях последние термы в правых частях уравнений (1.13) и (1.14) исчезающе малы по сравнению с избыточной адсорбцией, при описании адсорбции газов и паров часто не делают различия между абсолютными и избыточными величинами. Только в экспериментах с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

$$\bar{n}^{-0} = \frac{\bar{V}}{v} \quad (1.15)$$

где \bar{V}^{-0} - 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.

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, а изотерм полного содержания на рис. 1.3:

Рис. 1.2. Изотермы избыточной адсорбции метана на активном угле.

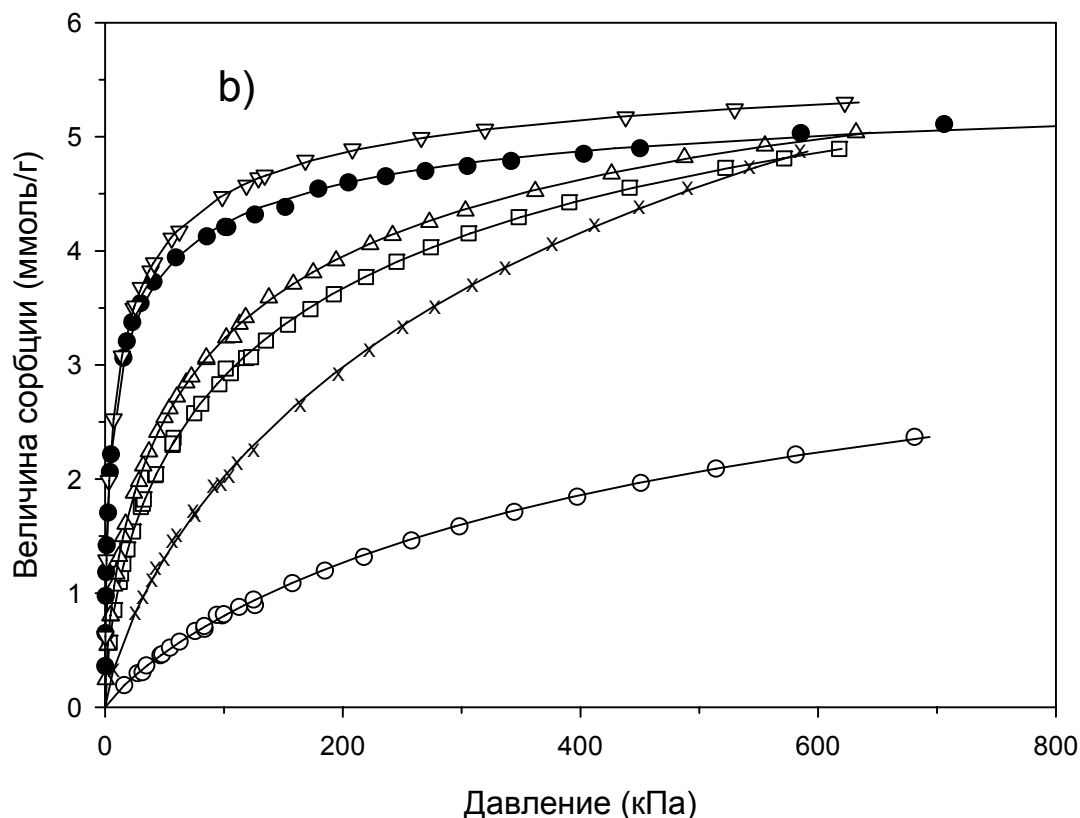


Рис. 1.3. Изотермы адсорбции углеводородов и CO_2 на активном угле Nuxit при 20°C . Обозначения: ○ – метан, □ – этилен, Δ - этан, ▽ – пропилен, ● – пропан, × - CO_2 .

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:

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

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:

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

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

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 ($P, T = \text{const.}$):

$$\Gamma_1 d\bar{\mu}_1 + \Gamma_2 d\bar{\mu}_2 + Wd\sigma = 0 \quad (1.21)$$

(W , σ - 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:

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

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 (17) и (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:

$$\begin{aligned}
-(\sigma - \sigma_0)W &= \int_{a_1}^{\text{inc}_1\gamma_1} \Gamma_1^t d\text{inc}_1\gamma_1 + \int_{a_2}^{\text{inc}_2\gamma_2} \Gamma_2^t d\text{inc}_2\gamma_2 = \\
&= \int_{a_1}^{\text{inc}_1\gamma_1} \left(\Gamma_1^t - \frac{\mathbf{x}_1}{\mathbf{x}_2} \Gamma_2^t \right) d\text{inc}_1\gamma_1 = \\
&= \int_{a_1}^{\text{inc}_1\gamma_1} \left(\Gamma_1^v - \frac{\mathbf{x}_1}{\mathbf{x}_2} \Gamma_2^v \right) d\text{inc}_1\gamma_1 = \\
&= \int_{a_1}^{\text{inc}_1\gamma_1} \frac{\Gamma_1^x}{\mathbf{x}_2} d\text{inc}_1\gamma_1
\end{aligned} \tag{1.25}$$

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

$$-(\sigma - \sigma_0)W = \int_{a_1}^{\text{inp}_1\gamma_1} \Gamma_1 d\text{inp}_1\gamma_1 \tag{1.26}$$

Нижние пределы интегрирования в (1.25) и (1.26) определяются выбором значений адсорбции, при которых поверхностное натяжение принимается равным σ_0 . Например, если σ_0 относится к чистой поверхности, то a_1 в (25) равно $-\infty$; если σ_0 относится к поверхности, заполненной чистым компонентом 2, то a_1 в (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 отсчетного состояния выбрать адсорбент, смоченный чистым вторым компонентом, то соответствующее уравнение для изменения избыточного изобарного потенциала Гиббса (ΔG^e) имеет вид:

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

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.1.4⁷.

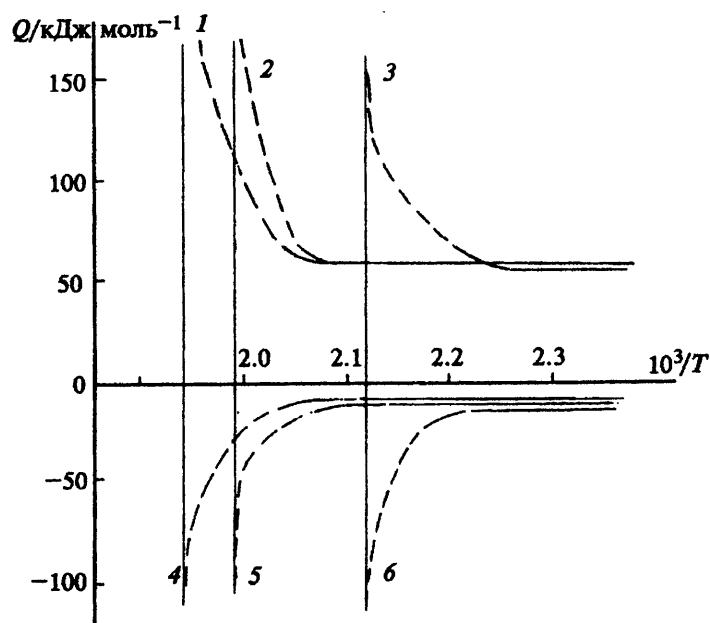


Рис.1.4. Зависимость изостерической избыточной теплоты адсорбции метана на цеолите Rho от температуры при Γ_1^x (ммоль/г): 0.5 (1,4); 0.535 (2,5); 0.645 (3,6).

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.

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.

Литература:

1. Дж.В.Гиббс. *Термодинамика. Статистическая механика*. Наука, Москва, 1982.

2. А.А.Лопаткин. *Теоретические основы физической адсорбции*. Изд-во МГУ, 1983.
3. А.М.Толмачев. *Langmuir*. № 7, 1400 (1991); А.М. Толмачев *Вестн. Моск. Ун-та. Серия 2. Химия*. **31**, №6, 529 (1990); А.М. Толмачев *Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия*. **35**, № 2, 115 (1994).
4. О.Г.Ларионов. Дис. д-ра. хим. наук. ИФХ АН СССР, Москва. 1975.
5. В.В.Серпинский., Т.С.Якубов. *Изв. АН СССР. Сер.хим.*, 12 (1985)
6. А.А.Фомкин. Дис. д-ра. физ-мат. наук. ИФХ РАН, Москва. 1993
7. А.А.Прибылов, Т.С.Якубов, Г.Ф.Стекли, Л.Кюрри, И.А.Калинникова, Л.Г.Шеховцова. *Изв. АН. Сер.хим.*, 568 (1996)

Лекция 2.

Метод 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 рассуждений¹:

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

$$\bar{C}_i^0 = \int_0^{\infty} \rho dz \quad (2.1)$$

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

В то же время интеграл, определяющий избыточную адсорбцию Γ_i

$$\Gamma_i = \int_0^{\infty} (\rho - \rho_0) dz \quad (2.2)$$

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

$$\bar{C}_i^0 = \int_0^{z_0} \rho dz \quad (2.3)$$

Термин «полное содержание» появился в литературе в последней четверти прошлого века, однако, по мнению автора его основы были впервые сформулированы именно Ленгмюром², 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 в результате квазихимической реакции:



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 абсолютные³⁻⁵.

Прежде чем рассматривать эту проблему получим соотношения, аналогичные (1.13, 1.14) для адсорбции из бинарных жидких растворов.

Соответствующие расчетные формулы легко могут быть получены на основании балансовых соотношений^{3,4}. Действительно, если n_i и \bar{n}_i - числа молей компонента в равновесных объемной и адсорбционной фазах, то:

$$n_0 x_{01} = \bar{n}_1 + n_1 = \bar{n}_1 + (n_0 - \bar{n}_1 - \bar{n}_2) x_1 ;$$

$$\bar{n}_1 = n_0 x_{01} - n_0 x_1 + x_1 \sum \bar{n}_i$$

и после деления на массу адсорбента (см. 1.17)

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

аналогично

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

и далее

$$\frac{\Gamma_1^x - \bar{c}_1}{x_1} = \frac{\Gamma_2^x - \bar{c}_2}{x_2} \quad (2.5)$$

Уравнения (2.5) недостаточно для решения задачи, поэтому используют дополнительное соотношение:

$$\bar{c}_1 \bar{v}_1 + \bar{c}_2 \bar{v}_2 = \bar{V} = \bar{c}_1^0 \bar{v}_{01} = \bar{c}_2^0 \bar{v}_{02} \quad (2.6)$$

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

$$\bar{v}_i = \bar{v}_{0i} \quad (2.7)$$

Совместное решение (2.5)-(2.6) приводит к соотношениям для расчета абсолютных адсорбций компонентов раствора по данным для избыточных адсорбций:

$$\bar{c}_1 = \frac{\Gamma_1^x + x_1 \bar{c}_2^0}{1 - x_1 \left(1 - \frac{\bar{c}_2^0}{\bar{c}_1}\right)} ; \quad \bar{c}_2 = \frac{-\Gamma_1^x + x_2 \bar{c}_1^0}{1 - x_2 \left(1 - \frac{\bar{c}_1^0}{\bar{c}_2}\right)} \quad (2.8)$$

Соотношения (2.6-2.8) легко могут быть обобщены на случай адсорбции из многокомпонентных растворов.

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.

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. Дубининым⁶, 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.

Прежде всего отметим, что квантово-химические расчеты показывают⁷, что адсорбционный потенциал резко убывает с расстоянием от адсорбирующей поверхности. Это хорошо видно из рис. 2.1, на котором результаты квантово-химических расчетов сравниваются с расчетами с использованием атом - атомного потенциала OPLSAA. В классической термодинамике принимают, обычно, что потенциал взаимодействия адсорбат-адсорбент E убывает с номером адсорбционного слоя (n) в соответствии с формулой:

$$E = 1/n^3 \quad (2.9.)$$

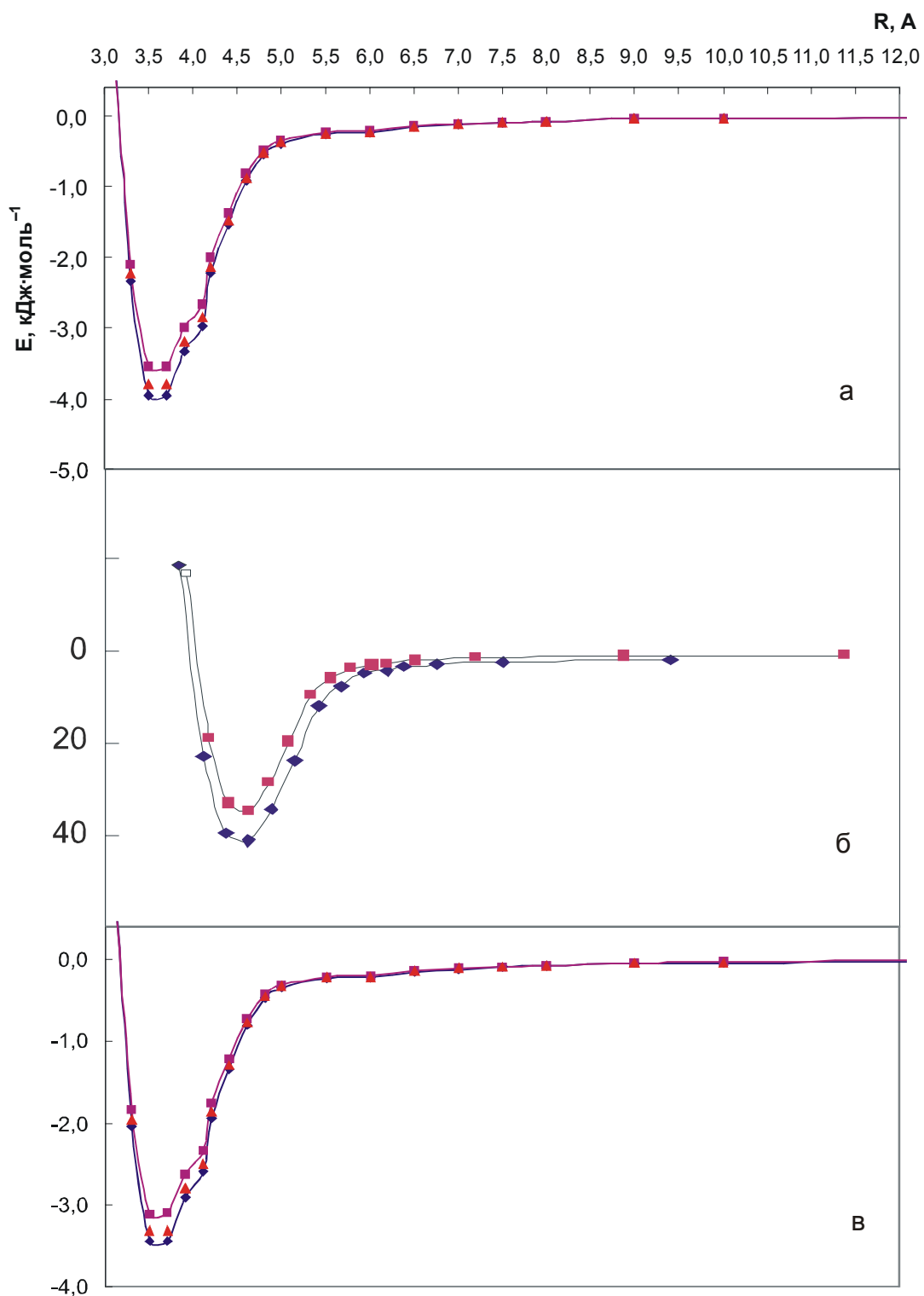


Рис.2.1 Энергетические профили взаимодействия молекул пропена (а) бензола (б) и метанола (в) с короненом, рассчитанные методом квантовой химии (DFT-PBE0/6-311G) (◆) и молекулярной механики с оригинальным (■) и модифицированным (Δ) потенциалом OPLSAA.

Адсорбция на гладких поверхностях (макропористые и мезопористые адсорбенты):

В соответствии с (2.9) при адсорбции газов адсорбционная фаза всегда представляет монослой. Однако, для определения предельной адсорбции (емкости монослоя $c_i^{-0} = a_m$ моль.см⁻²) необходимо знать площадь поверхности адсорбента (A) и площадь, приходящуюся на одну молекулу адсорбата (ω):

$$a_m = A / N_a \omega \quad (2.10)$$

Вместе с тем, уравнение (2.10) 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 ω 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 адсорбтива во втором и последующих слоях из-за наличия сорбционного 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 и Арановича (подробнее см. лекцию 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. лекцию 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 двуслойную. Для определения объема (емкости) адсорбционной фазы в этом случае используются два способа:

1. Универсальный термодинамический метод О. Г. Ларионова³,
2. Метод, основанный на использовании уравнения Оно-Кондо-Арановича¹⁰.

Первый из них основан на сопоставлении изменений

$$\Delta G^e(x_1) = -RT \int_0^{\ln x_1 \gamma_1} \frac{\Gamma_1^x}{x_2} d \ln x_1 \gamma_1 + n_0 RT \sum_i x_i^0 \ln \frac{x_i \gamma_i}{x_i^0 \gamma_i^0} \quad (2.11)$$

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 $V - \bar{V}$):

$$\Delta G(x_1) = (\bar{V} \Delta G_{\text{адс.}} + (V - \bar{V}) \Delta G_{\text{объемн.}})(x_1) \quad (2.12),$$

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 и полученного в рамках этой модели уравнения Оно-Кондо-Арановича, был предложен в работах Толмачева и сотр.

В этих работах 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, выведенных в рамках простой решеточной модели Оно-Кондо.

Соответствующие уравнения будут представлены в лекции 5.

Параметры уравнений ($a_{1,m}$, $\Delta/kT, B$) находятся численным методом (минимизацией отклонений рассчитываемых и экспериментальных значений Γ_1). Далее с помощью специальной программы рассчитывают составы превых двух слоев адсорбата. Результаты представлены в таблице 2.1. Из таблицы видно, что для систем с Δ/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 $X_1(\infty)$ для различных систем при 303К.

CCl ₄ -изо-C ₈ H ₁₈ - -графит. сажа, $\Delta/kT_{\text{теор.}}=0.01$	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 (∞)	0.10	0.25	0.35	0.45	0.65	0.85	0.95
C ₆ H ₅ CH ₃ - C ₆ H ₅ Cl- -силикагель, $\Delta/kT_{\text{теор.}}=0.04$	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 (∞)	0.07	0.20	0.29	0.39	0.59	0.69	0.89
Ц-C ₆ H ₁₂ - C ₆ H ₅ NO ₂ -Al ₂ O ₃ , $\Delta/kT_{\text{теор.}}=0.16$	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 (∞)	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.

И в этом случае уравнений для описания изотерм адсорбции газов практически нет (см. ниже), однако, в случае паров предложено достаточное количество уравнений, позволяющих не только количественно описывать экспериментальные изотермы, но и получать при

этом важные характеристики адсорбентов и адсорбционных систем.

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)⁶ и Дубинина – Астахова (цеолиты)¹¹ и уравнения, полученные в рамках модели Оно - Кондо – Арановича (микропористые угли и цеолиты)¹², 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 лекции.
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 Фомкиным⁵. 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.**

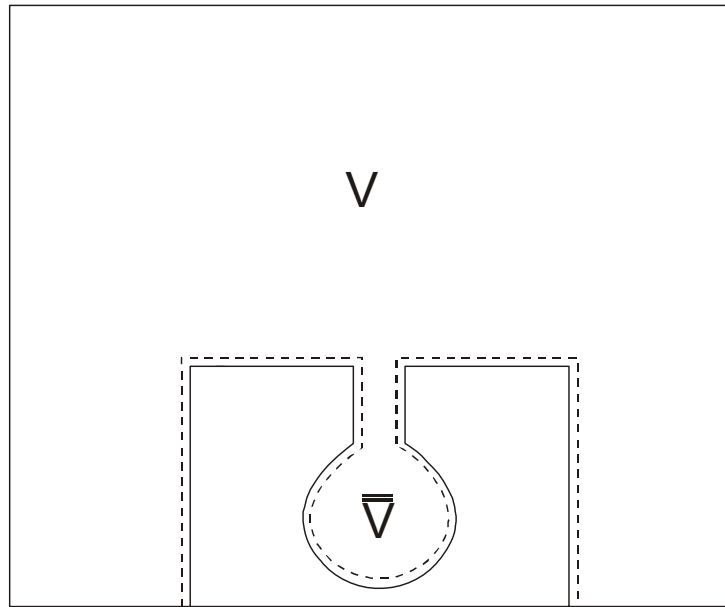


Рис. 2.2. Схема определения абсолютной адсорбции.

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

$$\bar{C}_i^0(p_s) = \Gamma_n + \bar{V}\rho_n = \bar{C}_i^0(l) = \Gamma_l + \bar{V}\rho_l \quad (2.13),$$

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

Из (2.13) следует:

$$\bar{V} = \frac{\Gamma_n - \Gamma_l}{\rho_l - \rho_n} \quad (2.14)$$

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

$$V_{\text{газ.}} = V - (\bar{V} + \bar{V}) \quad (2.15),$$

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 адсорбата⁵. **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 (2.8), 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 ($\bar{c}_{\text{общ}}$) от состава ($\bar{x}_i = \bar{c}_i / \bar{c}_{\text{общ}}$). Из пяти изученных к настоящему времени систем¹³ 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)

$C_{\text{общ.}}$

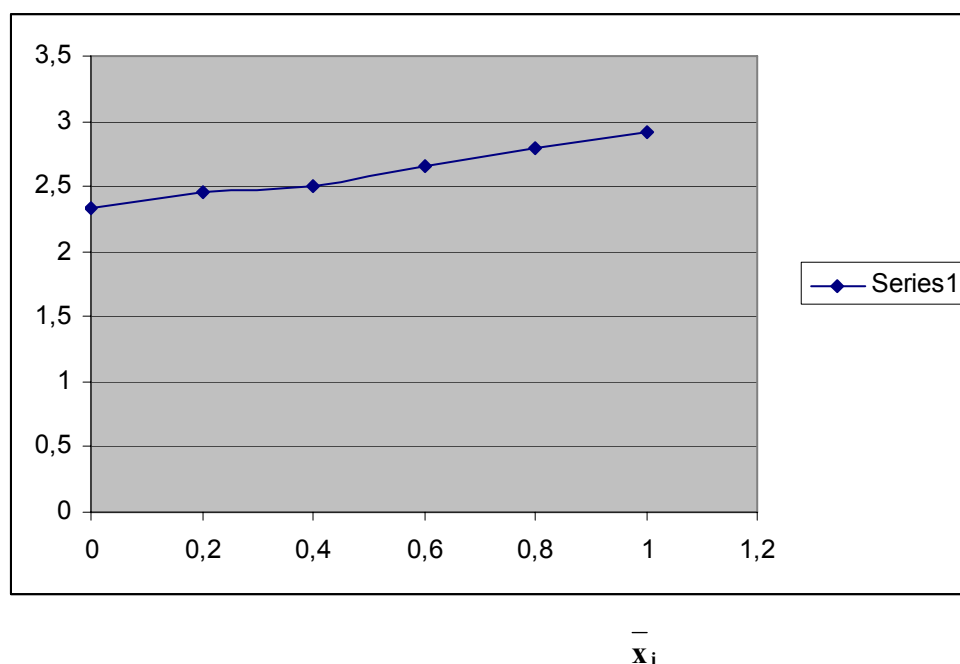


Рис. 2.3а. Зависимость $\bar{C}_{\text{общ.}}$ от $\bar{x}_i = \bar{c}_i / \bar{c}_{\text{общ.}}$ для адсорбции раствора бензол-циклогексан на цеолите NaX

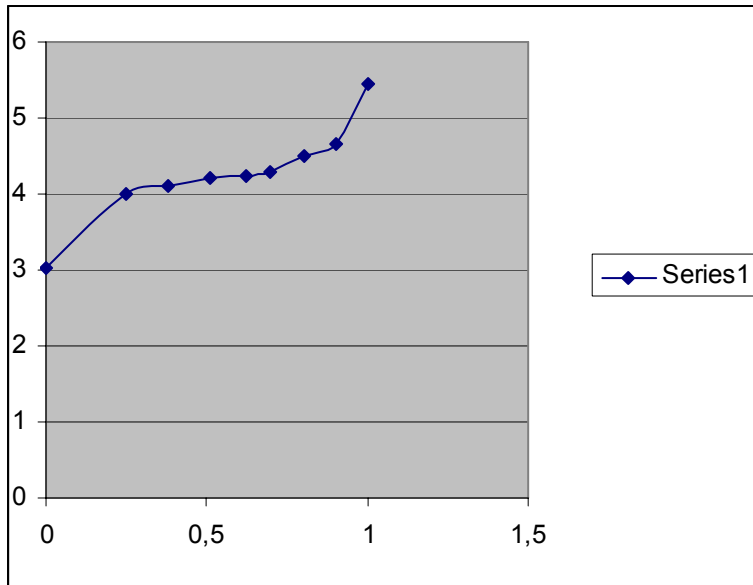
$C_{\text{общ.}}$  x_i

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.

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.^{5,14}

В этих работах было показано:

- **Адсорбция** газов, паров и жидкостей в микропористых адсорбентах плавно растёт с ростом давления при переходе через критическую температуру и при фазовых переходах в адсорбтиве. 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).³⁹

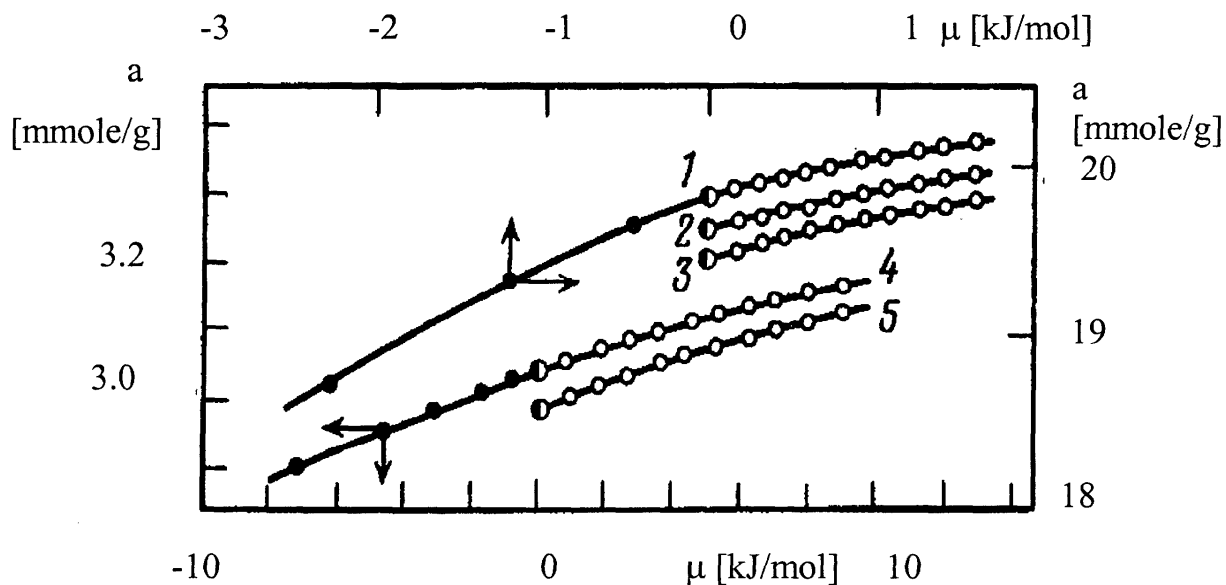


Рис. 2.4. Изотермы адсорбции воды (1-3) и бензола (4,5) на цеолите NaX при T, K : 1-303; 2-313; 3-323; 4-303, 5-323.

- **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. 2.5.-2.6.

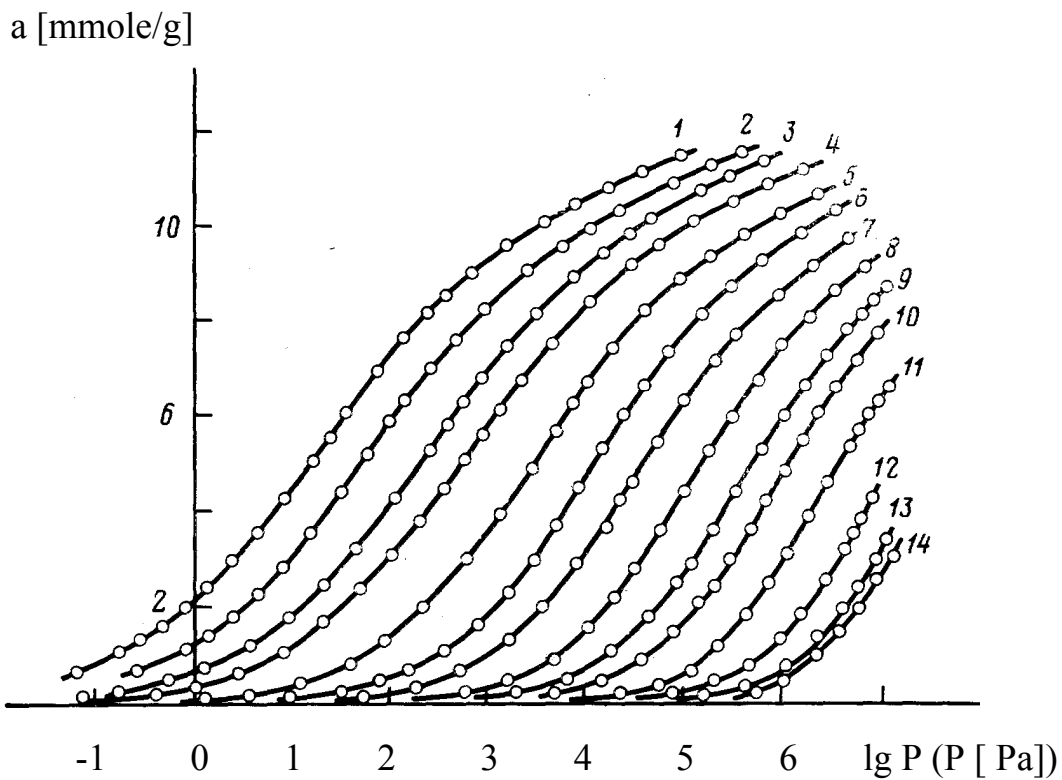


Рис. 2.5. Изотермы адсорбции CH_4 на микропористом углеродном адсорбенте РАУ-10, при Т, К: 1 - 120; 2 - 130; 3 - 140; 4 - 150; 5 - 170; 6 - 190; 7 - 210; 8 - 240; 9 - 273; 10 - 303; 11 - 370; 12 - 450; 13 - 550; 14 - 600.

Как следует из рис. 2.5., изотермы адсорбции симбатно изменяются с ростом температуры при переходе через температуру критической точки адсорбтива: $T_{\text{крит.}} = 190.55\text{K}$, что свидетельствует об отсутствии конденсационных эффектов в адсорбате.

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 [Pa])

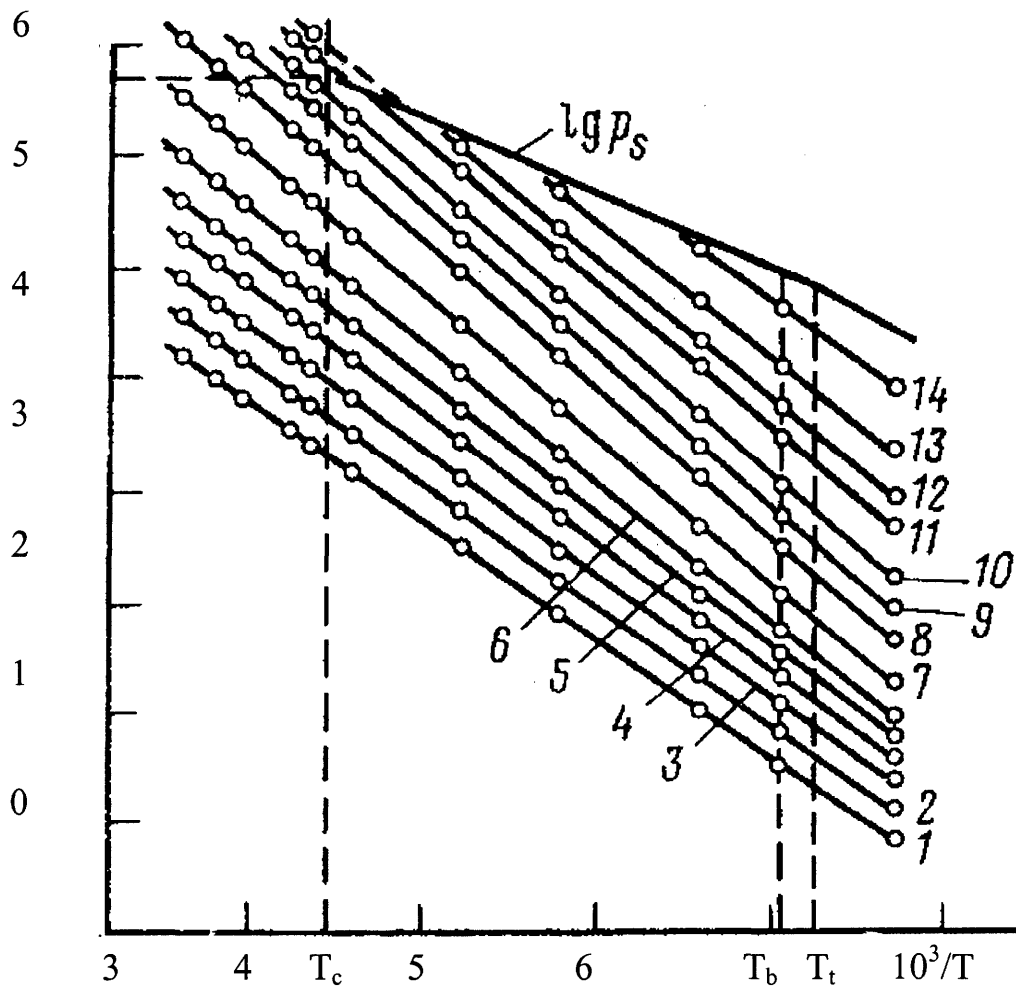


Рис. 2.6. Изостеры адсорбции Хе на цеолите NaX при адсорбции, ммоль/г: 1 - 0.1; 2 - 0.2; 3 - 0.4; 4 - 1.0; 5 - 2.5; 6 - 3.5; 7 - 4.0; 8 - 4.5; 9 - 4.7; 10 - 4.9; 11 - 5.15; 12 - 5.3; 13 - 5.5; 14 - 5.8. $\ln P_s$ — линия давления насыщенного пара.

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. Основные результаты этих исследований таковы: средняя плотность адсорбированных углеводородов (CH_4 , $\text{n-C}_4\text{H}_{10}$, $\text{n-C}_5\text{H}_{12}$, $\text{n-C}_9\text{H}_{20}$, CF_3Cl) и инертных газов (Хе,

Kr, Ar) в области низких температур — меньше, а вблизи критической температуры — больше плотности жидкого адсорбтива. Температура, при которой они равны между собой, составляет примерно $\sim 0,8 T_c$. Средние плотности адсорбированных полярных веществ (H_2O , C_6H_6 , C_2H_5OH) 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 вследствие неидеальности газовой фазы и инертности адсорбента (рис.2.7.).

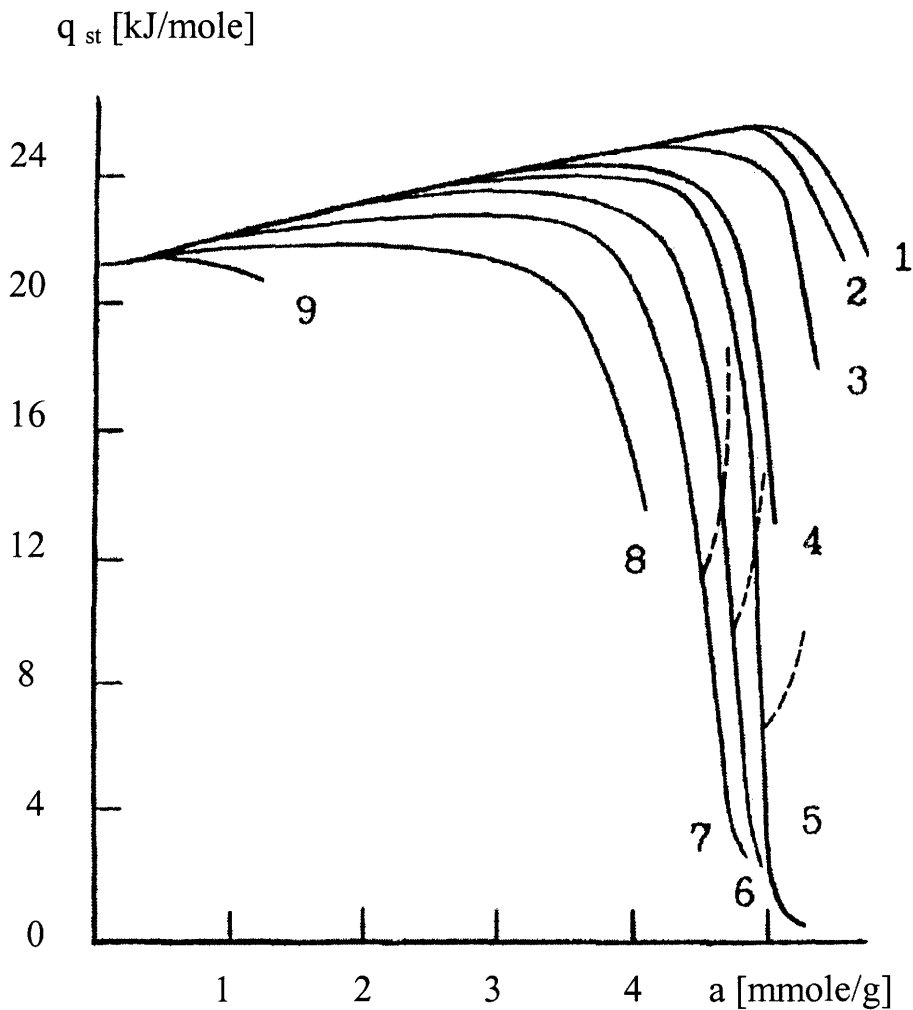


Рис. 2.7. Зависимость дифференциальной мольной изостерической теплоты адсорбции Xe на цеолите NaX с учетом адсорбционной деформации от

величины адсорбции при температурах, К: 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).

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

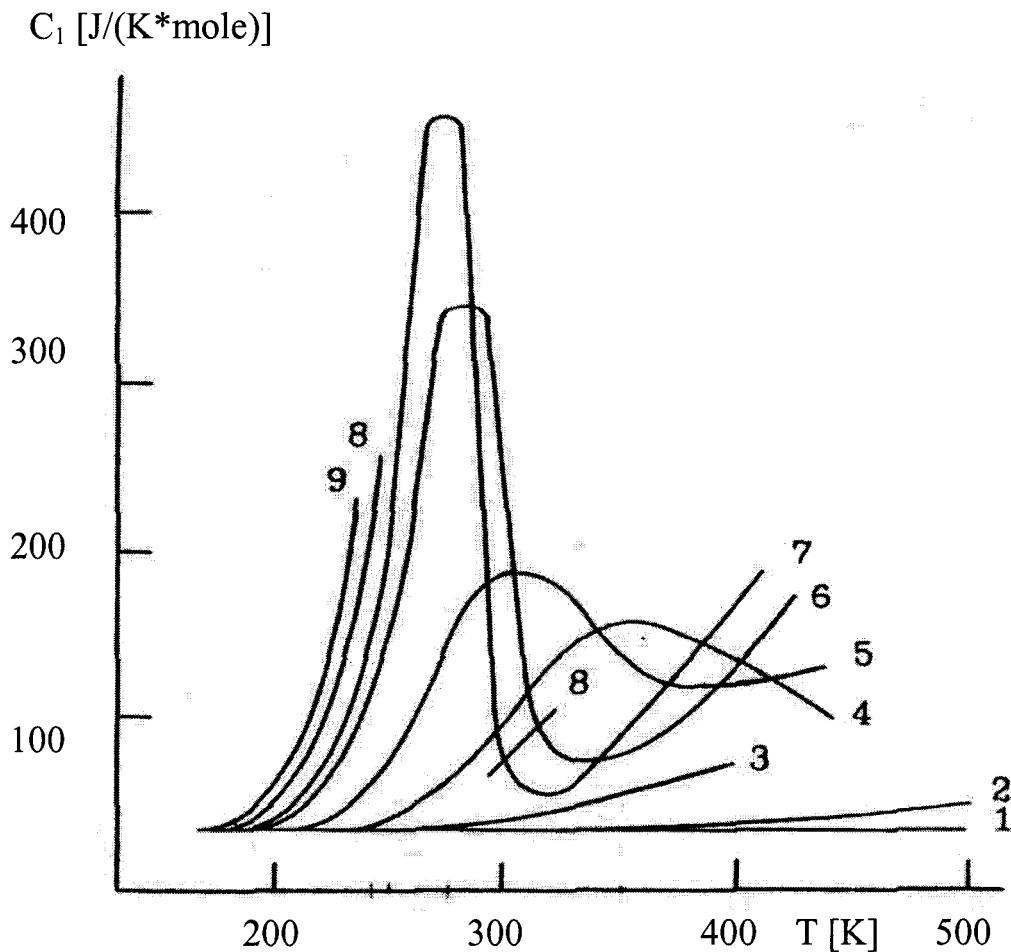


Рис.2.8. Температурные зависимости дифференциальной молярной изостерической теплоемкости адсорбционной системы «Xe – цеолит NaX» при различных величинах адсорбции, ммоль/г: 1-1.0; 2 – 2.0; 3 – 4.0; 4 – 4.5; 5 – 4.7; 6 – 4.9; 7 – 5.0; 8 – 5.15; 9 – 5.30.

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.

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.

Адсорбционная деформация микропористого адсорбента (рис. 2.9, 2.10.) в общем случае может вносить существенные поправки при расчете самой величины адсорбции и термодинамических функций адсорбционной системы. 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]

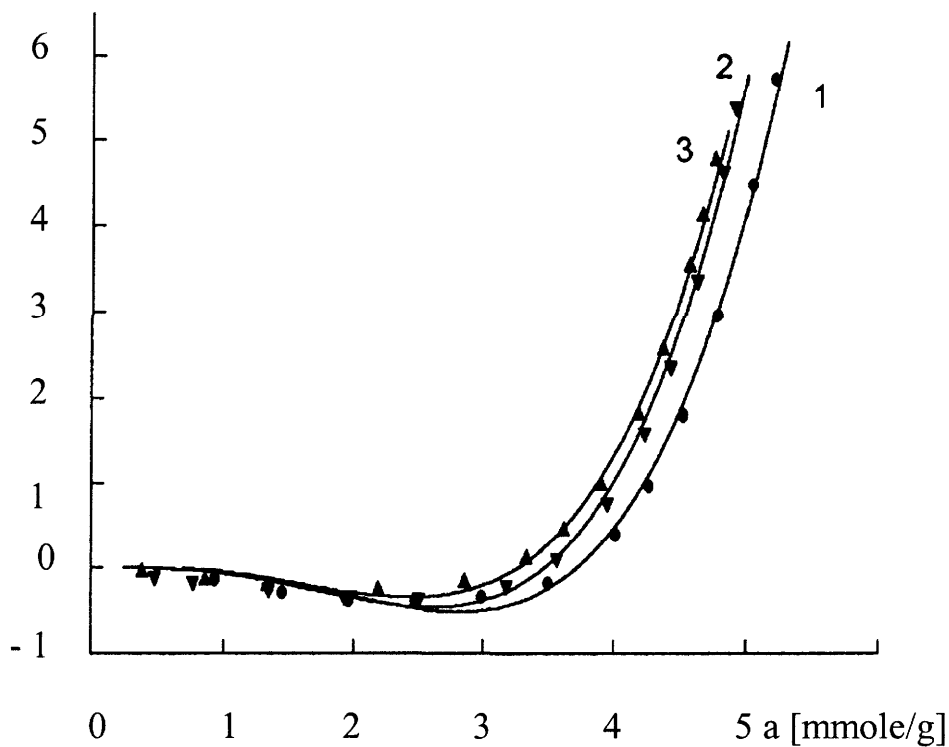


Рис. 2.9. Зависимость относительной линейной деформации кристаллического цеолита NaX от величины адсорбции Xe при температурах, К: 1 – 273; 2 – 303; 3 – 333.

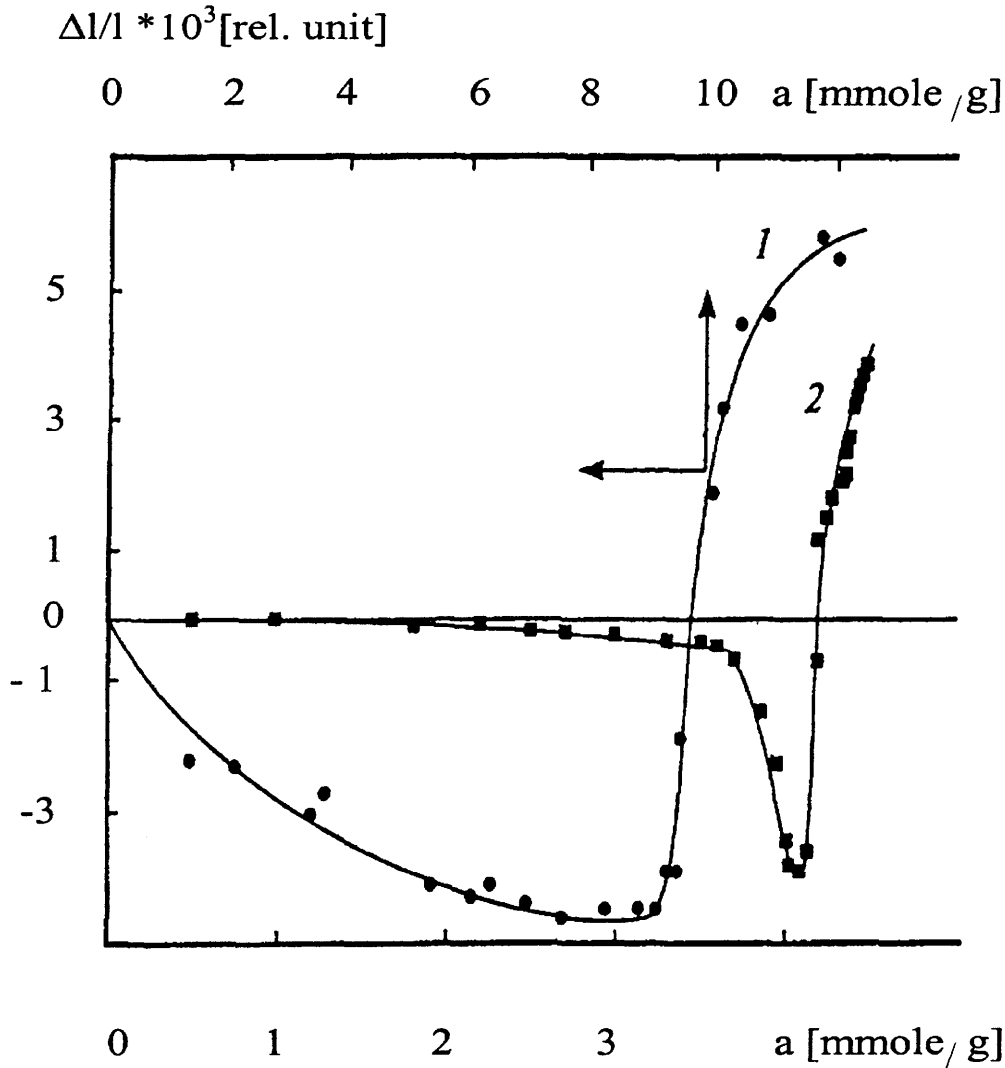


Рис. 2.10. Зависимость относительной линейной деформации микропористых углеродных адсорбентов FAS (1) и ACC (2) от величины адсорбции бензола при температуре 293 К.

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.

Литература:

1. В.В.Серпинский., Т.С.Якубов. *Изв. АН СССР. Сер.хим.*, 12 (1985)
2. I. Langmuir. *J.Am.Chem.Soc.*, **40**, 1361 (1918)
3. О.Г.Ларионов. Дис. д-ра. хим. наук. ИФХ АН СССР, Москва. 1975.
4. А.М.Толмачев, М.Н.Рахлевская, Т.О.Рябухова. *Журн. физ. химии*, **68**, 190 (1994)
5. А.А.Фомкин. Дис. д-ра. физ-мат. наук. ИФХ РАН, Москва. 1993
6. М.М. Dubinin. *Progress in surface and membrane Sci. New York:Acad. Press.* **9**, 1(1975)
7. А.М.Толмачев, Д.А.Фирсов, К.М.Анучин, Т.А.Кузнецова. *Физикохимия поверхности и защита материалов.***45**, № 2, 177 (2009)
8. S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller. *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 309 (1938)
9. Г.Л. Аранович. *Журн. физич. химии.* **62**, №11, 3000 (1988)
10. А.М Толмачев., О.И.Трубников, М.В.Бородулина. *Журн. физич. химии.* **74**, № 2, 357 (2000)
11. М.М.Дубинин,В.А.Астахов. *Изв. АН СССР. Сер.хим.*5,11,17 (1971)
12. Г.Л. Аранович, Л.А.Дроб, А.М.Толмачев. *Вестн. Моск. Ун-та. Сер.2. Химия.* **35**, №3, 231 (1994)
13. Э.С. Якубов. *Дис. канд. хим. наук.* ИФХ РАН, Москва. 2001.
14. А.А Fomkin. *Adsorption.* **11**, № 3, 425 (2005)

Лекция 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 приходится применять методы «полного содержания», основанные на той или иной модели адсорбционной фазы.

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.

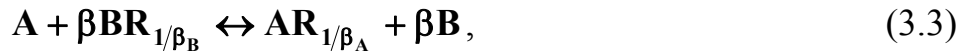
С учетом сформулированных требований А.М. Толмачевым в 1972 г. в рамках метода «полного содержания» была предложена достаточно общая модель адсорбционного раствора, на основе которой была затем разработана термодинамическая теория стехиометрической адсорбции (СТА)¹⁻³.

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**_{1/β_A}, **BR**_{1/β_B} ...) и свободные адсорбционные центры адсорбента (**R**), вся

масса которого разбита на определенное число «молей» (n_R) и с каждым молем соотносится определенная площадка или объем микропор (s_R) соответственно. Адсорбаты с эффективными (учитывающими число слоев в адсорбционной фазе в случае макропористых адсорбентов) парциальными молярными площадками или объемами (при адсорбции в микропорах) могут занимать некоторую часть поверхности или объема адсорбционной фазы ($s_{AR}, s_{BR} \dots$) 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, 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 разработку 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 (γ_{iR} , γ_R) включают в себя указанные выше отклонения от принятой модели «жесткого» адсорбционного раствора. По мере накопления экспериментальных данных вклад этих отклонений в значения γ_{iR} , γ_R может быть специально исследован.

При термодинамическом анализе адсорбционных систем иногда различают адсорбцию на поверхности и в объеме микропор. 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 ($\bar{\mu}_i$):

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

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 (σ , Дж·см⁻²) или внутреннего давления (σ , Дж·см⁻³) 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» (μ_{iR}) химические потенциалы компонентов адсорбционного раствора (аналогично $\bar{\mu}_R$ и μ_R) связаны соотношениями:

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

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 $\tilde{\mu}_i$ 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⁻¹, моль·кг⁻¹) 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.); $\sigma_{iR,ct.}$

$\sigma_{R, \text{ст}}$ — 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:

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

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 σ и в сочетании с (3.8) приводят к уравнениям типа закона действующих масс, отличающихся от классического варианта последних лишь тем, что β_i, β 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 **A** и **B**, 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 , β_i , β 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°) величина адсорбции достигает значений c_{AR}° , которую часто считают «предельной». Однако, в этом случае адсорбционная фаза двухкомпонентна (AR_{1/β_A} с концентрацией c_{AR}° и R с концентрацией c_R^*). Измерить экспериментально значения $c_{AR,макс}$, т. е. ($c_R=0$), необходимые для определения β_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°) или значение (s_R) и далее β_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° (и далее c_R) определяется произвольно, но однозначно для данного адсорбента выбором стандартного адсорбтива и

значениями $\overset{\circ}{c}_{MR}$ 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:

$$\beta_i(T) = \frac{s_R}{s_{iR}} = \frac{\overset{\circ}{c}_{iR}(T)}{k\overset{\circ}{c}_R} = \beta_M(T) \frac{\overset{\circ}{c}_{iR}(T)}{\overset{\circ}{c}_{MR}(T)} = \beta_j \frac{\overset{\circ}{c}_{iR}(T)}{\overset{\circ}{c}_{jR}(T)}, \quad (3.18)$$

$$\beta(T) = \frac{\overset{\circ}{c}_{jR}(T)}{\overset{\circ}{c}_{iR}(T)}, \quad (3.19)$$

$$c_R = \overset{\circ}{c}_R - c_{iR}/\beta_i = (\overset{\circ}{c}_{iR} - k c_{iR}/\beta_i)/k\beta_i, \quad (3.20)$$

$$c_R^* = \overset{\circ}{c}_{iR} \frac{1-k}{k\beta_i}. \quad (3.21)$$

Значения $\overset{\circ}{c}_{iR}=f(T)$ определяются экспериментально при адсорбции чистых жидкостей или как параметры соответствующих уравнений теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ) (см. лекцию 5).

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

$$\ln \overset{\circ}{c}_{iR}(T) = \ln \overset{\circ}{c}_{iR}(T_0) - \alpha_{iR}(T-T_0), \quad (3.22)$$

Поскольку (см. (3.18)) зависимостью s_R (т. е. c_R) от температуры можно пренебречь, то изменение $\beta_i=f(T)$ определяется зависимостью $\overset{\circ}{c}_{iR}=f(T)$ и может быть рассчитана по (3.22). Поскольку для многих адсорбатов значения термических коэффициентов расширения (α_{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 $T > T_{кр}$ до значений $T^* \approx T_{кр} + 100 \div 150^\circ$. 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}° равновесно $c_{i,s}$ (или \tilde{c}_i°)). 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 γ_{iR} и γ_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 $c_{iR} = c_{iR}^\circ$, 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 $c_{i,ct} = c_{i,s}^*$ при температурах, больших критических ($T_{кр}$) для чистых индивидуальных адсорбтивов. Детальный анализ этого вопроса, показал, что значения c_{iR}° и $c_{i,s}^*$ оказываются равновесно согласованными, если $c_{iR}^\circ (T > T_{кр})$ 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 $c_i \leq c_{i,s}^*$.

Аналогичным образом можно провести определение всех необходимых параметров и для случая адсорбции газов на макропористых адсорбентах. Необходимо вначале на основании данных о полимолекулярной адсорбции соответствующего пара ($T < T_{кр}$) определить температурную зависимость емкости монослоя (c_{iR}°) по (3.22), используя теории БЭТ или Арановича, а затем по (3.22) и (3.25) найти значения $c_{iR}^\circ = f(T)$, $c_{i,ct}^\circ = f(T)$ для $T^* > T > T_{кр}$ и, далее, все необходимые величины (c_{iR}° , $\beta_i(T)$, $\beta(T)$ и т. д.) по соотношениям (3.16)–(3.21). Определение верхней возможной границы (T^*) для такой экстраполяции требует в этом случае дополнительной экспериментальной проверки.

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° — мольные объемы чистых жидких адсорбтивов, а значения c_R° и s_R выбрать произвольно, но так, чтобы для любых адсорбатов $c_R^\circ s_R > c_{iR}^\circ s_{iR}$. 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 c_R° на $c_R^\circ(\bar{V}_B)$ и $c_R^\circ(\bar{V} - \bar{V}_B)$ 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

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

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

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

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

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

$$\tilde{K}_i = \frac{\bar{K}'_i}{(k\beta_i)^{1/\beta_i} c_{iR}^{\circ(1-1/\beta_i)}} = \frac{c_{iR}}{c_i \gamma_i (c_{iR}^{\circ} - kc_{iR})} e^u, \quad u = \int_{\ln \gamma_{iR}(c_{iR}=0)}^{\ln \gamma_{iR}(c_{iR})} \frac{c_{iR}}{c_R^{\circ} - kc_{iR}} d \ln \gamma_{iR}. \quad (3.31)$$

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:

$$\gamma_{iR} = c_{iR}^{g_i - 1}, \quad \gamma_R = c_R^{g_R - 1}, \quad (32)$$

причем g_i, g_R сохраняют постоянные значения в широком интервале изменения $c_{iR}^{\circ} > c_{iR} > 0$, а при $c_{iR} \rightarrow c_{iR}^{\circ}$, $g_i \rightarrow 1$ (при $c_{iR} \rightarrow 0$, т. е. $c_R \rightarrow c_R^{\circ}$, $g_R \rightarrow 1$). 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:

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

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 γ_{iR} , γ_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 $\gamma_{iR} / \gamma_R^{1/\beta_i} = \text{const}$:

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

позволяющей находить β_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 γ_{iR} , γ_R и \bar{K}_i . Соответствующие соотношения могут быть получены при совместном решении (3.14) и (3.30):

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

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

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

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

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

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

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

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

Здесь $I_{i(\mathbf{M})}$ — коэффициент подобия \mathbf{XK} i -го адсорбтива по \mathbf{XK} стандартного пара \mathbf{M} . Для дальнейшего важно отметить, что, как правило, $I_{i(\mathbf{M})} \beta_i / \beta_M$ не сильно отличается от единицы и, следовательно, $\gamma_{R(i)}$, $\gamma_{R(j)}$, $\gamma_{R(\mathbf{M})}$ и т. д. имеют близкие значения. Конечно, уравнения (3.39)–(3.41) верны лишь в том интервале изменения z_{iR} , в котором выполняется условие $I_{i(\mathbf{M})} = \text{const} \neq f(z_{iR})$.

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

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

Поскольку значения ΔH_i° как правило, велики, а изменения энтропии адсорбента (жесткие адсорбенты!) малы, можно с хорошим приближением принять, что

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

Более полная информация о процессах (3.1) или (3.2) может быть получена из анализа зависимостей γ_{iR} , γ_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 (\mathbf{AR}_{1/β_A} и \mathbf{R}):

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

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

Подставляя (3.47) в (3.14), получим:

$$\begin{aligned} RT \ln K_i &= RT \ln \bar{K}_i - RT \ln \gamma_{iR} + \frac{1}{\beta_i} RT \ln \gamma_R = \\ &= -\Delta H_i^0 + T \Delta S_i^0 - (\mu_{iR} - \mu_{iR,ид.}) + \frac{1}{\beta_i} (\mu_R - \mu_{R,ид.}) = \\ &= -h_{iR}^{\circ} + h_i^{\circ} + \frac{1}{\beta_i} h_R^{\circ} - h_{iR} + h_{iR}^{\circ} + \frac{1}{\beta_i} h_R - \frac{1}{\beta_i} h_R^{\circ} - \\ &+ T(S_{iR}^{\circ} - S_R^{\circ} - S_i^{\circ} + S_{iR} - \frac{1}{\beta_i} S_R - S_{iR}^{\circ} + S_{iR}^{\circ}) + RT \ln \frac{z_{iR}}{z_R^{1/\beta_i}} = \\ &= -\Delta H_{i,z}^0 + T \Delta S_{i,z}^{0*} + RT \ln \frac{z_{iR}}{z_R^{1/\beta_i}} = -\Delta H_{i,z}^0 + T \Delta S_{i,z}^0 = -\Delta G_{i,z}^0 \end{aligned} \quad (3.48)$$

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 молярные 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:

$$RT \ln z_i \gamma_i = RT \ln \frac{c_i \gamma_i}{c_i} = \Delta H_{i,z}^0 - \Delta S_{i,z}^{0*} \quad (3.53)$$

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

$$RT \ln z_i \gamma_i = f(z_{iR}) \neq f(T) \quad (3.54)$$

заключается в том, что термическая часть энтропии $\Delta S_{i,z}^{0*} = 0$.

Адсорбция смесей флюидов будет рассмотрена в следующей лекции.

Литература:

1. А.М Толмачев. *Langmuir*. № 7, 1400 (1991)
2. А.М. Толмачев *Вестн. Моск. Ун-та. Серия 2. Химия*. **31**, №6, 529 (1990)
3. А.М. Толмачев *Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия.* **35**, № 2, 115 (1994)

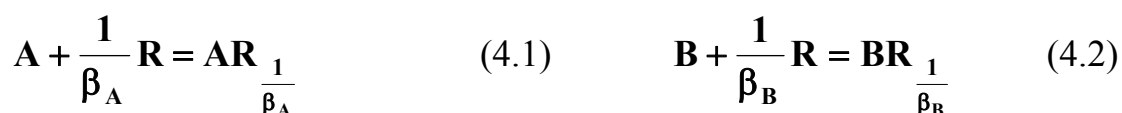
Лекция 4.

**Термодинамика адсорбции бинарных смесей флюидов и
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 работах Толмачева и сотр. были получены 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.

Напомним, что в рамках СТА адсорбционный процесс рассматривается как набор квазихимических реакций образования адсорбционных комплексов адсорбатов А, В с адсорбционными центрами адсорбента R (4.1, 4.2) и соответствующих реакций их взаимного вытеснения (4.3) при адсорбции бинарных смесей:



где β_i - стехиометрические коэффициенты, равные отношению мольных объемов адсорбатов и адсорбционных центров (\bar{v}_i), $\beta = \beta_B / \beta_A$ (подробнее см. лекцию 3).

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, $X_{iR} \cong 1$.

С учетом сказанного выше уравнения для термодинамических констант равновесия адсорбции (см. уравнения 4.1, 4.2) компонентов бинарной смеси ($\bar{K}_{i(j)}$) и взаимного вытеснения (4.3) (\bar{K}_{ij}) и соответствующих коэффициентов равновесия ($K_{i(j)}$, K_{ij}) с использованием шкалы мольных долей могут быть представлены в виде:

$$\bar{K}_{i(j)} = \frac{x_{iR} \gamma_{iR}}{z_i \gamma_i (x_R \lambda_R)^{1/\beta_i}} = K_{i(j)} \frac{\gamma_{iR}}{(\gamma_R)^{1/\beta_i}} \quad (4.4),$$

$$\bar{K}_{ij} = \frac{x_{iR} \gamma_{iR} (z_j \gamma_j)^\beta}{z_i \gamma_i (x_{jR} \lambda_{jR})^\beta} = K_{i(j)} \frac{\gamma_{iR}}{(\gamma_{jR})^\beta} \quad (4.5)$$

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,

$$x_{iR} = \frac{c_{iR}}{c_{AR} + c_{BR} + c_R}, \quad c_R = \frac{c_{AR}^0}{k\beta_A} - \frac{c_{AR}}{\beta_A} - \frac{c_{BR}}{\beta_B}, \quad (4.6)$$

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

Соответствующие уравнения в шкале молярных концентраций приведены в лекции 3 (см. ур-ия 3.14, 3.15).

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:

$$\begin{aligned} x_{AR} d \ln \bar{\mu}_{AR} + x_{BR} d \ln \bar{\mu}_{BR} + x_R d \ln \bar{\mu}_R + \bar{V} d \sigma = \\ x_{AR} d \ln \mu_{AR} + x_{BR} d \ln \mu_{BR} + \mu_R d \ln \mu_R = \\ x_{AR} d \ln \lambda_{AR} + x_{BR} d \ln \gamma_{BR} + x_R d \ln \gamma_R = 0 \end{aligned} \quad (4.7),$$

поскольку полные ($\bar{\mu}_{iR}$) и внутренние (μ_{iR}) (по терминологии Гиббса) химические потенциалы компонентов адсорбционного раствора связаны соотношением, учитывающим наличие внутреннего давления (σ) в порах адсорбента (см. лекцию 3).

Полученные после несложных преобразований дифференциальные уравнения для соответствующих коэффициентов активности:

$$d \ln \gamma_{AR} = - \frac{1 - x_{AR} - x_R(1 - \beta_B)}{1 - x_R(1 - \beta_B) - x_{AR}(1 - \beta)} d \ln K_{A(B)} + \frac{\beta(1 - x_{AR} - x_R)}{1 - x_R(1 - \beta_B) - x_{AR}(1 - \beta)} d \ln K_{B(A)} \quad (4.8)$$

$$d \ln \gamma_{BR} = \frac{x_{AR}}{1 - x_R(1 - \beta_B) - x_{AR}(1 - \beta)} d \ln K_{A(B)} - \frac{\beta x_{AR} + \beta_B x_{RR}}{1 - x_R(1 - \beta_B) - x_{AR}(1 - \beta)} d \ln K_{B(A)} \quad (4.9)$$

$$d \ln \gamma_R = \frac{\beta_B x_{AR}}{1 - x_R(1 - \beta_B) - x_{AR}(1 - \beta)} d \ln K_{A(B)} + \frac{\beta_B(1 - x_{AR} - x_R)}{1 - x_R(1 - \beta_B) - x_{AR}(1 - \beta)} d \ln K_{B(A)} \quad (4.10)$$

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»(см.лекцию 6).

При этом значения x_R изменяются с изменением состава адсорбированного раствора, поскольку (см. соотношения (4.6) при постоянном значении c_R суммарные концентрации компонентов А и В в ограниченном объеме адсорбированного раствора изменяются из-за различий их мольных объемов. По этой же причине при адсорбции жидких смесей x_R (в отличие от c_R)-переменная величина. В этой связи уравнения (4.8-4.10) можно преобразовать к более удобному для практического использования виду, используя (4.6) и очевидные балансовые соотношения:

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

$$N_{AR} = \frac{\beta c_{AR}}{\beta c_{AR} + c_{BR}} = \frac{z_{AR}}{\theta_{AB}}, \quad \left[\ln K_{AB} = \frac{\ln K_{A(B)}}{\beta \ln K_{B(A)}} \right]_{\theta_{AB}=\text{const.}} \quad (4.11),$$

где: K_{AB} – коэффициент равновесия процесса (4.3), θ_{AB} - степень заполнения объема микропор суммой адсорбатов (A,B), N_{AR} - доля суммарно занятого объема микропор, соответствующая компоненту A.

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

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{AR}(N_{AR}) = & \ln \gamma_{AR}(N_{AR} = 1) - k\theta_{AB}(1 - N_{AR}) \ln K_{AB}(N_{AR}) + \\ & + (1 - k\theta_{AB}) \left[\ln K_{A(B)}(N_{AR}) - \ln K_{A(B)}(N_A = 1) \right] - k\theta_{AB} \int_{N_{AR}=1}^{N_{AR}} \ln K_{AB}(N_{AR}) dN_{AR} \end{aligned} \quad (4.12)$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{BR}(N_{AR}) = & \ln \gamma_{BR}(N_{AR} = 0) + \frac{k\theta_{AB}}{\beta} N_{AR} \ln K_{AB}(N_{AR}) - \\ & - (1 - k\theta_{AB}) \left[\ln K_{B(A)}(N_{AR}) - \ln K_{B(A)}(N_{AR} = 0) \right] - \frac{k\theta_{AB}}{\beta} \int_{N_{AR}=0}^{N_{AR}} \ln K_{AB}(N_{AR}) dN_{AR} \end{aligned} \quad (4.13)$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_R(N_{AR}) = & \ln \gamma_R(N_{AR} = 0) + k\theta_{AB} \beta_A N_{AR} \ln K_{AB}(N_{AR}) + \\ & + k\beta_B \theta_{AB} \left[\ln K_{B(A)}(N_{AR}) - \ln K_{B(A)}(N_{AR} = 0) \right] - k\theta_{AB} \beta_A \int_{N_{AR}=0}^{N_{AR}} \ln K_{AB}(N_{AR}) dN_{AR} \end{aligned} \quad (4.14),$$

Очевидно, что полученные зависимости легко пересчитать в соответствующие зависимости от x_{AR} (при постоянных θ_{AB} , c_{AR} , но не x_R), поскольку значения x_{AR} и N_{AR} связаны соотношениями (4.6) и (4.11).

При адсорбции из паровой фазы значения первых членов правых частей уравнений (4.8-4.10 и 4.12-4.14) находятся из данных по адсорбции индивидуальных адсорбтивов для соответствующих значений $\theta_{AB} = z_{iR}$, а при адсорбции из растворов ($\theta_{AB} = 1$) в (4.8, 4.9 и 4.12, 4.13) 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):

$$\ln \gamma_{AR}(z_{AR}) = \ln \gamma_{AR}(z_{AR} = 1) - \ln K_A(z_{AR}) + \ln K_A(z_{AR} = 1) + \\ + k[z_{AR} \ln K_A(z_{AR}) - \ln K_A(z_{AR} = 1)] - k \int_{z_{AR}=1}^{z_{AR}} \ln K_A(z_{AR}) dz_{AR} \quad (4.15)$$

$$\ln \gamma_R(z_{AR}) = \ln \gamma_R(z_{AR} = 0) + k\beta_A z_{AR} \ln K_A(z_{AR}) - k\beta_A \int_{z_{AR}=0}^{z_{AR}} \ln K_A(z_{AR}) dz_{AR} \quad (4.16)$$

Важно подчеркнуть, что в этом случае концентрационные зависимости коэффициентов активности будут зависеть от принятых значений β_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 ($c_R = 0, k=1$).

Равновесия процессов (4.1, 4.2), коэффициенты равновесия которых стремятся к бесконечности при x_{iR} , стремящихся к единице (см.(4.5)), при этом не рассматриваются. В этом случае совместное решение уравнения (4.5) для константы равновесия процесса (4.3) и уравнения Гиббса-Дюгема приводит к следующим уравнениям для коэффициентов активности адсорбатов: ($\gamma'_{AR}, \gamma'_{BR}$):

$$\ln \gamma'_{AR}(N_{AR}) = \ln \gamma'_{AR}(N_{AR} = 1) - (1 - N_{AR}) \ln K_{AB}(N_{AR}) - \int_{N_{AR}=1}^{N_{AR}} \ln K_{AB}(N_{AR}) dN_{AR} \quad (4.17)$$

$$\ln \gamma'_{BR}(N_{AR}) = \ln \gamma'_{BR}(N_{AR} = 0) + \frac{1}{\beta} N_{AR} \ln K_{AB}(N_{AR}) - \frac{1}{\beta} \int_{N_{AR}=0}^{N_{AR}} \ln K_{AB}(N_{AR}) dN_{AR} \quad (4.18)$$

В таблице 4.1 приведены значения соответствующих коэффициентов активности, рассчитанные по экспериментальным данным для адсорбции раствора $C_6H_6-CCl_4$ по соотношениям (4.12, 4.13) и (4.17, 4.18). 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.

Интересно проанализировать два частных случая:

1. Если $\frac{\gamma_{AR}}{\gamma_{BR}^\beta} = \mathbf{const.}$ вдоль линии $\bar{z}_A + \bar{z}_B = \mathbf{const.}$, то представляя (3.15) в

линейной форме ($\gamma_A, \gamma_B = 1$):

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

(4.19) Можно определить из экспериментальных данных β и сравнить с

$\beta = \frac{c_{BR}^0}{c_{AR}^0}$. Во всех возможных случаях значения β совпали практически

точно.

Таблица 4.1. Концентрационные зависимости коэффициентов активности компонентов (C_6H_6 , CCl_4) адсорбированного раствора, рассчитанные по уравнениям (4.12-4.13) ($\ln \gamma_{iR}$) и (4.17-4.18) ($\ln \gamma'_{iR}$) 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
0,121	0,103	-2,46	-0,25	-2,47	-0,25
0,180	0,156	-1,45	-0,42	-1,45	-0,42
0,227	0,198	-0,96	-0,55	-0,97	-0,55
0,287	0,252	-0,59	-0,67	-0,60	-0,67
0,366	0,327	-0,34	-0,79	-0,35	-0,79
0,435	0,393	-0,23	-0,87	-0,23	-0,87
0,601	0,559	-0,089	-1,02	-0,09	-1,02
0,689	0,651	-0,054	-1,08	-0,055	-1,08
0,787	0,757	-0,037	-1,13	-0,037	-1,13
0,863	0,841	-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*

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 компонента А:

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

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

$$\bar{K}_{A(B)} = \frac{c_{AR}}{c_A \gamma_A \left[\frac{c_{AR}^0}{\beta_A k} - (1/\beta_A) c_{AR} - (1/\beta_B) c_{RB} \right]^{1/\beta_A}} \quad (4.20)$$

И точно соответствует ему, если β_i, γ_A, k равны единице.

Полезно привести балансовые соотношения:

$$\begin{aligned} \bar{z}_R + k\bar{z}_B + k\bar{z}_A &= 1, & \bar{z}_R &= 1 - k\theta, & \beta c_A^0 &= c_B^0 \\ \theta &= \frac{\beta c_A^0 + c_B^0}{\beta c_A^0} = \bar{z}_B + \bar{z}_A = \frac{1 - \bar{z}_R}{k} & & & & (4.21) \\ \bar{N}_A &= \frac{\beta c_A^0}{\beta c_A^0 + c_B^0} = \frac{\bar{z}_A}{\theta}, & \bar{N}_B &= \frac{\bar{z}_B}{\theta}, & \bar{N}_A + \bar{N}_B &= 1 \end{aligned}$$

Отметим, что, как и в случае однокомпонентной адсорбции (см. лекцию 3, ур-ия 48-53):

$$-RT \ln K_{N,\theta} = \Delta G_{N,\theta}^0 = \Delta H_{N,\theta}^0 - T\Delta S_{N,\theta}^0 + RT \ln \frac{z_{RA}}{z_{BR}^\beta} \quad (4.22)$$

$$RT \ln Z_{AB} = -(RT \ln z_A - \beta RT \ln z_B) = -\Delta H_{N,\theta}^0 + T\Delta S_{N,\theta}^0 \quad (4.23)$$

Зависимость (4.23) можно рассматривать как характеристическую кривую взаимного вытеснения компонентов адсорбционного раствора (ХККВ), анализ свойств которой позволил распространить метод характеристических кривых ТОЗМ на многокомпонентную адсорбцию (см. лекцию 6).

Термодинамика адсорбированных растворов²⁻⁵.

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 (γ_i, γ_{iR}) компонентов объемных (4.24) и адсорбированных (4.25) растворов от их мольного состава (x_i, x_{iR}) имеют вид:

$$\ln \gamma_i = x_j^2 \left[\tau_{ji} \frac{\exp(-2\alpha\tau_{ji})}{(x_i + x_j \exp(-\alpha\tau_{ji}))^2} + \tau_{ij} \frac{\exp(-\alpha\tau_{ij})}{(x_j + x_i \exp(-\alpha\tau_{ij}))^2} \right] \quad (4.24)$$

$$\ln \gamma_{iR} = x_{jR}^2 \left[\bar{\tau}_{ji} \frac{\exp(-2\bar{\alpha}\bar{\tau}_{ji})}{(x_{iR} + x_{jR} \exp(-\bar{\alpha}\bar{\tau}_{ji}))^2} + \bar{\tau}_{ij} \frac{\exp(-\bar{\alpha}\bar{\tau}_{ij})}{(x_{jR} + x_{iR} \exp(-\bar{\alpha}\bar{\tau}_{ij}))^2} \right] \quad (4.25)$$

В соответствии с моделью «локального состава» параметры

$$\tau_{ij} = \frac{(\epsilon_{ij} - \epsilon_{jj})}{kT}, \quad \tau_{ji} = \frac{(\epsilon_{ij} - \epsilon_{ii})}{kT} \quad (4.26)$$

определяют соотношения одинаковых и разных молекул в ближайшем окружении молекул объемного раствора, выбранных в качестве центральных. При этом энергии взаимодействия одинаковых молекул ($\epsilon_{ii}, \epsilon_{jj}$) находятся из теплот испарения чистых жидкостей, а для разных молекул рассчитываются по соотношению:

$$\epsilon_{ij} = -(1-t)(\epsilon_{ii} \times \epsilon_{jj})^{1/2} \quad (4.27)$$

(все ϵ 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 $(\bar{\epsilon}_{0i}^*, \bar{\epsilon}_{0j}^*)$.

Соответственно:

$$\bar{\tau}_{ij} = \frac{(\bar{\epsilon}_{ij} - \bar{\epsilon}_{jj} + \bar{\epsilon}_{0i}^* - \bar{\epsilon}_{0j}^*)}{kT}, \quad \bar{\tau}_{ji} = \frac{(\bar{\epsilon}_{ij} - \bar{\epsilon}_{ii} + \bar{\epsilon}_{0j}^* - \bar{\epsilon}_{0i}^*)}{kT}, \quad (4.28)$$

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 (4.28) могут различаться.

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

Для анализа возможности использования уравнений (4.24) и (4.25) 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; в случае адсорбированных растворов экспериментальные изотермы избыточной адсорбции компонентов растворов пересчитывались в изотермы полного содержания по уравнениям, проанализированным ранее (см. уравнения (2.8)), а затем по уравнениям стехиометрической теории адсорбции (4.12, 4.13) находились зависимости коэффициентов активности от мольных долей компонентов в адсорбированных растворах.

Параметры уравнений (4.24) и (4.25) находились на основе минимизации отклонений «экспериментальных» и рассчитываемых значений γ_i, γ_{iR} .

При этом для всех исследованных 29 объемных и адсорбированных растворов, характеризующихся значительными различиями в размерах молекул и в энергиях межмолекулярных взаимодействий ($\epsilon_{ii}, \epsilon_{jj}, \epsilon_{ii}^-, \epsilon_{jj}^-, \epsilon_{0i}^*, \epsilon_{0j}^*$), максимальные относительные отклонения рассчитанных и «экспериментальных» значений коэффициентов активности в интервале составов (x_1, x_{1R}) растворов 0.1-0.9 не превышали 3-5%, т.е. возможных экспериментальных ошибок. Некоторые типичные примеры приведены на рис. 4.1, 4.2 и в табл. 4.2 и 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.

Таблица 4.2. Относительные ошибки ($\Delta_i\%$) описания уравнениями (4.24) и (4.25) концентрационных зависимостей коэффициентов активности компонентов объемного и адсорбированного на активном угле WS растворов.

C₂H₅OH - <i>i</i>-C₈H₁₈ - 298K					C₂H₅OH - <i>i</i>-C₈H₁₈ – WS - 298K				
x₁	ln γ_1	$\Delta_1\%$	ln γ_2	$\Delta_2\%$	x_{1R}	ln γ_{1R}	$\Delta_1\%$	ln γ_{2R}	$\Delta_2\%$
0	-	-	0	0	0	0,547	0,02	0	0
0,06	2,445	0,91	0,034	19,74	0,60	0,231	-0,13	0,190	0,69
0,12	1,835	-2,39	0,101	17,51	0,71	0,154	-0,02	0,340	0,15
0,17	1,521	-1,63	0,152	4,68	0,72	0,147	0,00	0,358	0,12
0,27	1,091	0,97	0,272	-3,89	0,77	0,116	0,07	0,451	-0,02
0,38	0,796	1,94	0,414	-3,03	0,79	0,100	0,07	0,508	-0,03
0,54	0,463	1,27	0,696	0,15	0,85	0,061	0,11	0,684	-0,07
0,72	0,206	-0,73	1,142	1,75	0,86	0,055	0,06	0,720	-0,02
0,85	0,088	14,71	1,608	-0,68	0,89	0,038	0,26	0,837	-0,14
0,96	-	-	2,280	-1,01	0,92	0,023	0,24	0,977	-0,14
0,98	-	-	2,452	0,89	0,92	0,021	0,45	1,006	-0,09
1,0	0	0	-	-	0,95	0,008	0,34	1,189	-0,13
					1	0	0	1,549	-0,10

Таблица 4.3. Относительные ошибки ($\Delta_i\%$) описания уравнением (4.25) концентрационных зависимостей коэффициентов активности компонентов растворов, адсорбированных на активных углях ТА95 и ROTH.

<i>n</i> -C ₈ H ₁₈ - <i>n</i> -C ₆ H ₁₄ –ТА95-293К					C ₄ H ₉ CH(C ₂ H ₅) ₂ CH ₂ OH- <i>c</i> -C ₆ H ₁₂ - ROTH-298К				
x_{1R}	$\ln \gamma_{1R}$	$\Delta_1\%$	$\ln \gamma_{2R}$	$\Delta_2\%$	x_{1R}	$\ln \gamma_{1R}$	$\Delta_1\%$	$\ln \gamma_{2R}$	$\Delta_2\%$
0	-0,503	-5,8	0	0	0	0,239	-0,06	0	0
0,09	-0,248	-1,0	-0,01	-8,8	0,20	0,173	-0,01	0,008	-0,1
0,26	-0,023	7,49	-0,05	-2,4	0,27	0,152	0,00	0,014	-0,1
0,31	0,011	-3,4	-0,07	-1,0	0,28	0,147	0,00	0,016	-0,1
0,37	0,031	2,66	-0,08	0,06	0,36	0,123	0,01	0,027	-0,0
0,45	0,044	4,05	-0,09	1,05	0,41	0,110	0,01	0,036	-0,0
0,57	0,039	3,78	-0,08	1,12	0,42	0,105	0,01	0,039	-0,0
0,61	0,034	3,29	-0,07	0,73	0,53	0,076	0,00	0,065	0,00
0,67	0,026	2,26	-0,06	-0,3	0,67	0,040	-0,03	0,120	0,01
0,72	0,020	1,19	-0,04	-1,8	0,72	0,031	-0,04	0,142	0,01
0,76	0,015	0,11	-0,03	-4,2	0,80	0,017	-0,07	0,184	0,00
0,91	0,0023	-5,5	0,034	3,50	0,85	0,010	-0,10	0,219	-0,0
1	0	0	0,082	-2,8	1	0	0	0,345	-0,0

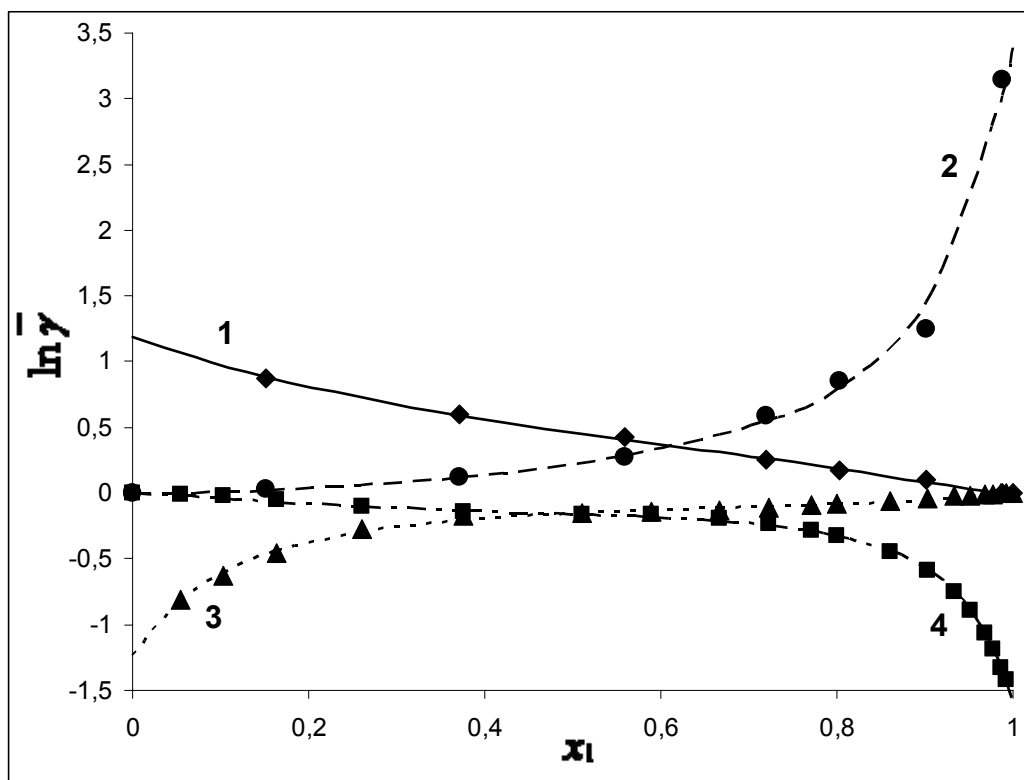


Рис. 4.1 Описание экспериментальных зависимостей коэффициентов активности уравнением (4.25). Системы $C_6H_5CH_3(1)$ - $n-C_6H_{14}(2)$ -АУ, R23-273К и $C_2H_5OH(3)$ - $i-C_6H_{11}CH_3(4)$ -WS-298.

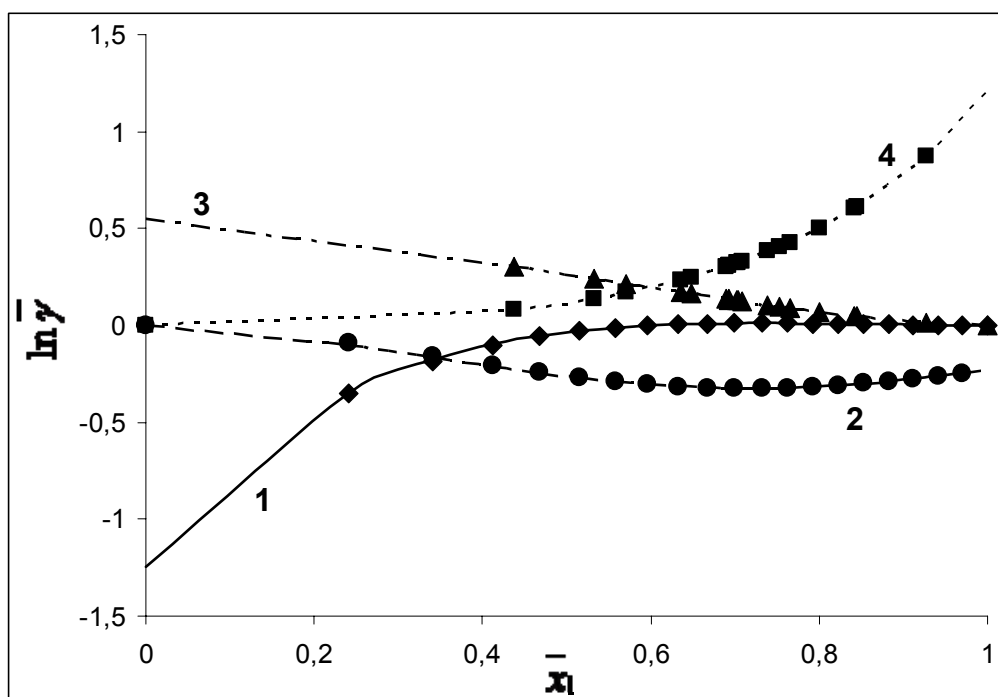


Рис. 4.2. Описание экспериментальной зависимости коэффициентов активности компонентов адсорбционного раствора уравнением (4.25): $n-C_{14}H_{30}(1)$ - $n-C_6H_{14}(2)$ -ТА95-293К и $CCl_4(3)$ - $i-C_8H_{18}(4)$ -АУ-303.

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 τ_{ij} и τ_{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).

Однако, если $1 > t > 0,1$, что имеет место в растворах с сильными межмолекулярными взаимодействиями (см. табл. 4.5), то и τ_{ij} , и τ_{ji} будут положительны и могут изменяться в интервале $0.1 \leq \tau \leq 1 \div 2$. Таким образом, можно констатировать, что уравнения модели НРТЛ со значениями параметров, находящимися в физически допустимых интервалах, количественно описывают концентрационные зависимости коэффициентов активности компонентов объемных растворов.

При переходе к адсорбированным растворам численные значения и знаки $\bar{\tau}_{ij}$ и $\bar{\tau}_{ji}$ 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 (4.28) из данных $(\bar{\epsilon}_{ii}, \bar{\epsilon}_{jj}, \bar{\epsilon}_{oi}, \bar{\epsilon}_{oj})$, полученных независимо при обработке индивидуальных изотерм адсорбции соответствующих паров на том же адсорбенте в рамках решеточной модели Оно-Кондо (см. ниже).

Оказалось, например, что для систем 1(табл. 4.4), 14, 16, 17 (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, полученными в наших расчетах⁵.

Таблица 4.4. Параметры уравнений (4.24) и (4.25) для объемных и адсорбированных различными активными углями растворов неполярных веществ (T=298K).

№	Системы	Параметры					
		τ_{12}	τ_{21}	α	$\bar{\tau}_{12}$	$\bar{\tau}_{21}$	$\bar{\alpha}$
1	CCl₄ - <i>i</i>-C₈H₁₈ -АУ	0,00	0,00	0,00	-1,9	1,10	-1,4
2	C₆H₅CH₃ -CCl₄ - БАУ	0,31	-0,4	-0,4	1,27	-3,61	0,27
3	C₆H₅CH₃ - <i>n</i>-C₆H₁₄ - R23	-0,04	0,57	0,12	8,72	-12,0	-0,1
4	<i>n</i>-C₈H₁₈ - <i>n</i>-C₆H₁₄ - ТА95	-0,17	0,17	1,02	1,60	-2,81	-0,2
5	C₆H₅CH₃ - <i>i</i>-C₈H₁₈ - БАУ	0,85	-0,31	0,16	1,49	-1,28	0,91
6	<i>n</i>-C₆H₁₄ -<i>i</i>-C₈H₁₈ - ROTH	0,19	-0,19	0,84	-1,42	0,47	0,65
7	<i>n</i>-C₆H₁₄ - <i>i</i>-C₈H₁₈ - WS	0,19	-0,19	0,84	-2,51	0,60	0,61
8	<i>n</i>-C₆H₁₄-<i>c</i>-C₆H₁₁CH₃- ROTH	0,89	-0,86	0,03	-0,71	0,25	1,34
9	<i>n</i>-C₆H₁₄ - <i>c</i>-C₆H₁₁CH₃- WS	0,89	-0,86	0,02	-1,15	1,15	1,54
10	<i>n</i>-C₁₄H₃₀-<i>n</i>-C₆H₁₄-ТА95	-0,56	0,54	0,87	2,96	0,71	0,61
11	<i>n</i>-C₁₄H₃₀-<i>n</i>-C₈H₁₈-ТА95	-0,36	0,33	0,78	1,72	0,40	1,26

Таблица 4.5. Параметры уравнений (4.24) и (4.25) для объемных и адсорбированных различными активными углями растворов.

№	Системы	Параметры					
		τ_{12}	τ_{21}	α	$\bar{\tau}_{12}$	$\bar{\tau}_{21}$	$\bar{\alpha}$
12	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{OH} - n\text{-C}_6\text{H}_{14}\text{-R23}$	0,43	2,44	0,57	-3,15	1,32	-0,42
13	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 - n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{OH-R23}$	1,52	0,31	0,59	5,34	-3,02	0,12
14	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - i\text{-C}_8\text{H}_{18}\text{-AY}$	1,85	2,37	0,47	1,92	-11,3	-0,16
15	$\text{C}_6\text{H}_6 - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH-AY}$	2,55	0,95	0,53	18,0	-23,8	-0,01
16	$\text{C}_6\text{H}_6 - \text{CCl}_4\text{-AY}$	0,20	-0,01	0,36	-1,50	3,64	1,29
17	$\text{C}_6\text{H}_6 - i\text{-C}_8\text{H}_{18}\text{-AY}$	0,86	0,012	0,79	-2,25	4,29	0,59
18	$\text{C}_6\text{H}_6 - \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5\text{-BPL}$	0,201	-0,05	0,64	-0,51	0,51	1,77
19	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5\text{-C}_6\text{H}_6\text{-CKT2Б}$	-0,04	0,18	0,73	6,45	-8,36	-0,03
20	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 - c\text{-C}_6\text{H}_{12}\text{-BPL}$	0,46	0,70	0,31	1,55	-3,49	-0,28
21	$\text{C}_4\text{H}_9\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_2\text{OH} - c\text{-C}_6\text{H}_{12}\text{-ROTH}$	0,14	2,07	0,72	0,53	-0,17	0,49
22	$\text{C}_4\text{H}_9\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_2\text{OH} - c\text{-C}_6\text{H}_{12}\text{-WS}$	0,14	2,07	0,72	0,33	0,0	2,40
23	$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH} - c\text{-C}_6\text{H}_{12}\text{-ROTH}$	0,89	2,60	0,46	-1,14	3,148	0,060
24	$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH} - c\text{-C}_6\text{H}_{12}\text{-WS}$	0,9	2,58	0,47	-4,47	6,56	0,016
25	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - i\text{-C}_8\text{H}_{18}\text{-WS}$	1,85	2,36	0,47	1,54	0,0	0,67
26	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH-c-C}_6\text{H}_{11}\text{CH}_3\text{-ROTH}$	1,93	2,33	0,50	2,07	-0,9	0,04
27	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - c\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{CH}_3\text{-WS}$	1,93	2,33	0,50	1,21	0,00	0,65

С другой стороны, отдельные примеры показывают, что уравнения (4.24) и, особенно, (4.25) 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.

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 изменяющимися от нуля до единицы) значениями α , 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 1,3,4,12,14,15,19,20) (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. 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.

Таблица 4.6 . Описание уравнениями (4.25) концентрационных зависимостей коэффициентов активности компонентов адсорбированных растворов.

параксилол - <i>n</i> -C ₈ H ₁₈ - NaX- 338K					C ₆ H ₆ - <i>c</i> -C ₆ H ₁₂ -NaX-338K				
X _{1R}	ln γ _{1R}	Δ ₁ ,%	ln γ _{2R}	Δ ₂ ,%	X _{1R}	ln γ _{1R}	Δ ₁ ,%	ln γ _{2R}	Δ ₂ ,%
0	-2,42	-9,07	0	0	0	-0,88	-13	0	0
0,30	-2,03	2,09	-0,1	25,1	0,20	-0,64	0,60	-0,03	-28,5
0,41	-1,73	2,61	-0,26	11,5	0,27	-0,57	1,00	-0,05	-21,6
0,45	-1,62	2,39	-0,35	8,01	0,45	-0,39	0,16	-0,15	-4,65
0,49	-1,47	1,86	-0,48	4,58	0,68	-0,21	-2,2	-0,39	2,42
0,52	-1,38	1,40	-0,57	2,88	0,79	-0,1	-2,9	-0,61	3,18
0,59	-1,12	-0,43	-0,89	-0,34	0,85	-0,09	1,71	-0,79	0,15
0,61	-1,04	-1,20	-1,03	-0,95	0,89	-0,06	6,20	-1,03	-1,11
0,65	-0,91	-2,52	-1,23	-1,50	0,92	-0,04	8,09	-1,20	-0,93
0,72	-0,62	-6,59	-1,87	-1,15	0,95	-0,02	9,45	-1,50	-0,18
0,74	-0,56	-7,60	-2,03	-0,80	0,96	-0,01	9,61	-1,6	0,22
0,80	-0,35	-12,2	-2,74	1,42	0,97	-0,01	9,47	-1,84	0,40
1	0	0	-6,30	11,3	1	0	0	-2,46	-0,06

Таблица 4.7. Параметры уравнений (4.24) и (4.25) для объемных и адсорбированных различными цеолитами растворов.

№	Система	Параметры					
		τ ₁₂	τ ₂₁	α	$\bar{\tau}_{12}$	$\bar{\tau}_{21}$	$\bar{\alpha}$
1	параксилол- <i>n</i> -C ₈ H ₁₈ -NaX	0,93	-0,47	0,13	1,71	-4,50	0,17
2	ортоксилол- <i>n</i> -C ₈ H ₁₈ -NaX	1,0	-0,43	0,14	1,30	-6,5	-0,16
3	C ₆ H ₆ - <i>c</i> -C ₆ H ₁₂ -NaX-303	2,08	-1,51	0,04	-3,47	0,37	-0,41
4	Кумол- <i>n</i> -C ₈ H ₁₈ -NaX	0,75	-0,75	0,28	2,71	-1,40	1,24
5	Псевдокум.- <i>n</i> -C ₈ H ₁₈ -NaX	0,59	-0,94	0,12	0,66	-5,57	0,04

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 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 (подробный анализ уравнений модели Оно - Кондо – Арановича, применительно к реальным системам с молекулами различных размеров будет дан в 5 лекции) изменение энтропии (ΔS) легко рассчитывается, а при равновесии изменения $T\Delta S$ и энтальпии (ΔH) системы равны. С другой стороны изменение энтальпии системы определяется разницей энергий взаимодействия молекул компонентов в равновесных объемном и адсорбированном растворах. 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 взаимобмена Δ (для объемного) и $\bar{\Delta}$ (для адсорбированного растворов):

$$\Delta = 2\varepsilon_{12} - \varepsilon_{11} - \varepsilon_{22} \qquad \bar{\Delta} = 2\bar{\varepsilon}_{12} - \bar{\varepsilon}_{11} - \bar{\varepsilon}_{22} \qquad (4.29)$$

Соответствующий этому отличию вывод для двухслойной модели поры приведен ниже с использованием следующих обозначений ⁵:

Γ_1 -избыточная адсорбция 1-го компонента (моль.кг.⁻¹); $a_{i,m}$ - емкость монослоя; $N_{01}, N_1(\infty), N_1(\mathbf{n})$ - мольные доли первого компонента в исходном и равновесном растворах и в соответствующем адсорбционном слое; $\varepsilon_{ij}, \bar{\varepsilon}_{ij}, \bar{\varepsilon}_{0i}$ – энергии взаимодействия адсорбат-адсорбат в объемном и адсорбированном растворах и адсорбат-адсорбент; m_0 -общее количество молей в исходном растворе; g - навеска адсорбента (кг.); $L(\mathbf{n})$ - коэффициент, зависящей от числа слоев адсорбата в щелевидной поре. Поскольку энергия

взаимодействия молекул адсорбата с поверхностью поры убывает с номером слоя, как n^3 , $L(n)=1.12$ для двухслойной модели, Z, Z_Γ, Z_B - общее координационное число, равное 12 и координационные числа, характеризующие взаимодействия молекулы в адсорбционном слое - 6 и с молекулами в соседних слоях - 3.

$$\begin{aligned} \Delta S/k &= \ln \frac{N_1(1)(1-N_1(\infty))}{N_1(\infty)(1-N_1(1))} = -\frac{\Delta H}{kT} = \\ &= \frac{-\bar{\varepsilon}_{01} - \bar{\varepsilon}_{11}Z_\Gamma N_1(1) - \bar{\varepsilon}_{11}Z_B N_1(2) - \bar{\varepsilon}_{12}Z_\Gamma + \bar{\varepsilon}_{12}Z_\Gamma N_1(1) - \bar{\varepsilon}_{12}Z_B + \bar{\varepsilon}_{12}Z_B N_1(2) - \varepsilon_{12}ZN_1(\infty)}{kT} + \\ &+ \frac{-\varepsilon_{22}Z + \varepsilon_{22}ZN_1(\infty) + \bar{\varepsilon}_{02} + \bar{\varepsilon}_{12}Z_\Gamma N_1(1) + \bar{\varepsilon}_{12}Z_B N_1(2) + \bar{\varepsilon}_{22}Z_\Gamma - \bar{\varepsilon}_{22}Z_\Gamma N_1(1)}{kT} + \\ &+ \frac{\bar{\varepsilon}_{22}Z_B N_1(2) + \varepsilon_{11}ZN_1(\infty) + \varepsilon_{12}Z - \varepsilon_{12}ZN_1(\infty)}{kT} = \\ &= \frac{\bar{\varepsilon}_{02} - \bar{\varepsilon}_{01}}{kT} - \frac{\Delta}{kT} N_1(\infty) + \frac{\bar{\Delta}}{kT} N_1(1)Z_\Gamma + \frac{\bar{\Delta}}{kT} N_1(2)Z_B + \frac{Z_B(\varepsilon_{22} - \varepsilon_{12})}{kT} + \\ &+ \frac{-\bar{\varepsilon}_{12}Z_\Gamma - \varepsilon_{22}Z + \bar{\varepsilon}_{22}Z_\Gamma + \varepsilon_{12}Z}{kT} \end{aligned}$$

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

$$\ln \frac{N_1(1)(1-N_1(\infty))}{N_1(\infty)(1-N_1(1))} - \bar{B} + 9 \frac{\bar{\Delta}}{kT} N_1(1) - 12 \frac{\Delta}{kT} N_1(\infty) = 0 \quad (4.30),$$

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

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

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

Другие формы уравнения (4.30) применительно к адсорбции индивидуальных паров на микропористых адсорбентах с различной шириной пор и при адсорбции жидких растворов на макропористых адсорбентах будут рассмотрены в 5 лекции.

Совместное решение (4.29) с

$$\Gamma_{1, \text{рас.}} = a_{1,m} \sum_{n=1}^n [N_1(n) - N_1(\infty)] \quad (4.30a)$$

и соотношением для экспериментального определения избыточной адсорбции:

$$\Gamma_{1,\text{эксп.}} = m_0 [N_{01} - N_1(\infty)]/g \quad (4.31)$$

позволяет получить соотношение:

$$\Gamma_1 = 2a_{1,m} \frac{\exp\left(0.5 \frac{2B_{a_{1,m}} + 9 \frac{\bar{\Delta}}{kT} \Gamma_{1,\text{эксп.}} - 6 \frac{\Delta}{kT} N_1(\infty) a_{1,m}}{a_{1,m}}\right) N_1(\infty)}{\exp\left(0.5 \frac{2B_{a_{1,m}} + 9 \frac{\bar{\Delta}}{kT} \Gamma_{1,\text{эксп.}} - 6 \frac{\Delta}{kT} N_1(\infty) a_{1,m}}{a_{1,m}}\right) N_1(\infty) + 1 - N_1(\infty)} - N_1(\infty) \quad (4.32)$$

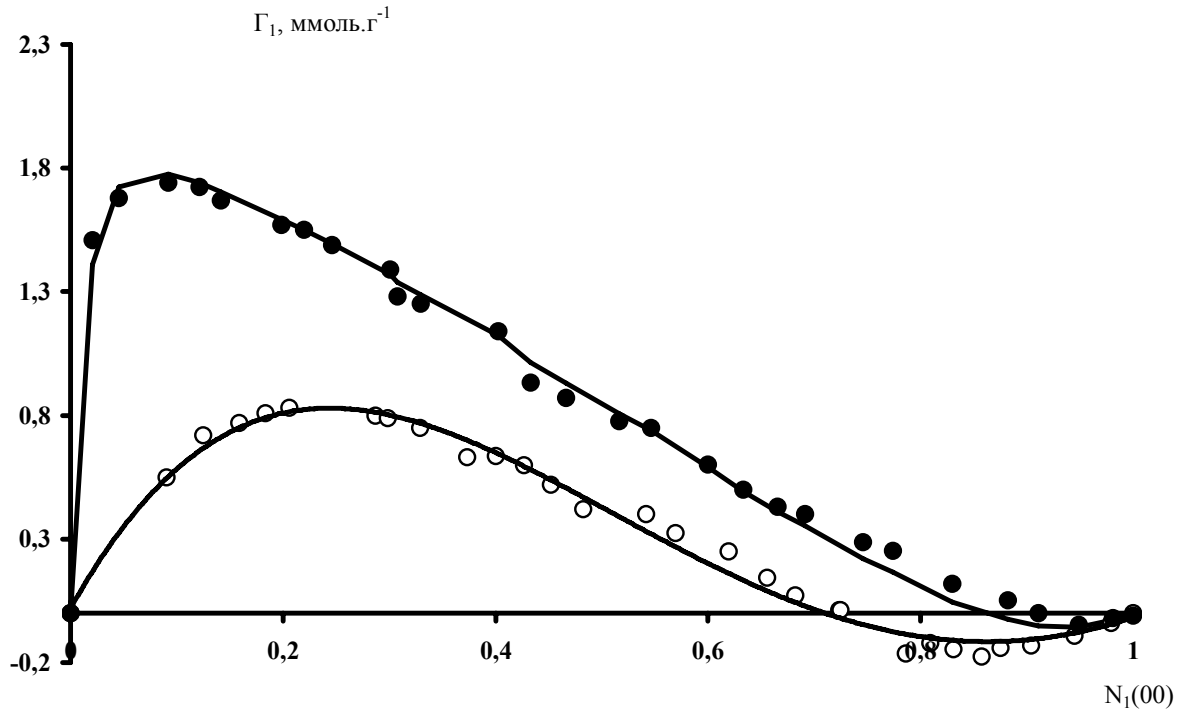
параметры которого находятся минимизацией среднеквадратичных отклонений экспериментальных и рассчитываемых значений Γ_1 .

Как и при использовании 3-х параметрической модели уравнение (4.32) количественно описывало все наблюдаемые экспериментально типы изотерм избыточной адсорбции, но позволяло получать отдельно характеристики энергий взаимодействия для объемного (Δ/kT) и адсорбированного в микропорах ($\bar{\Delta}/kT$) растворов.

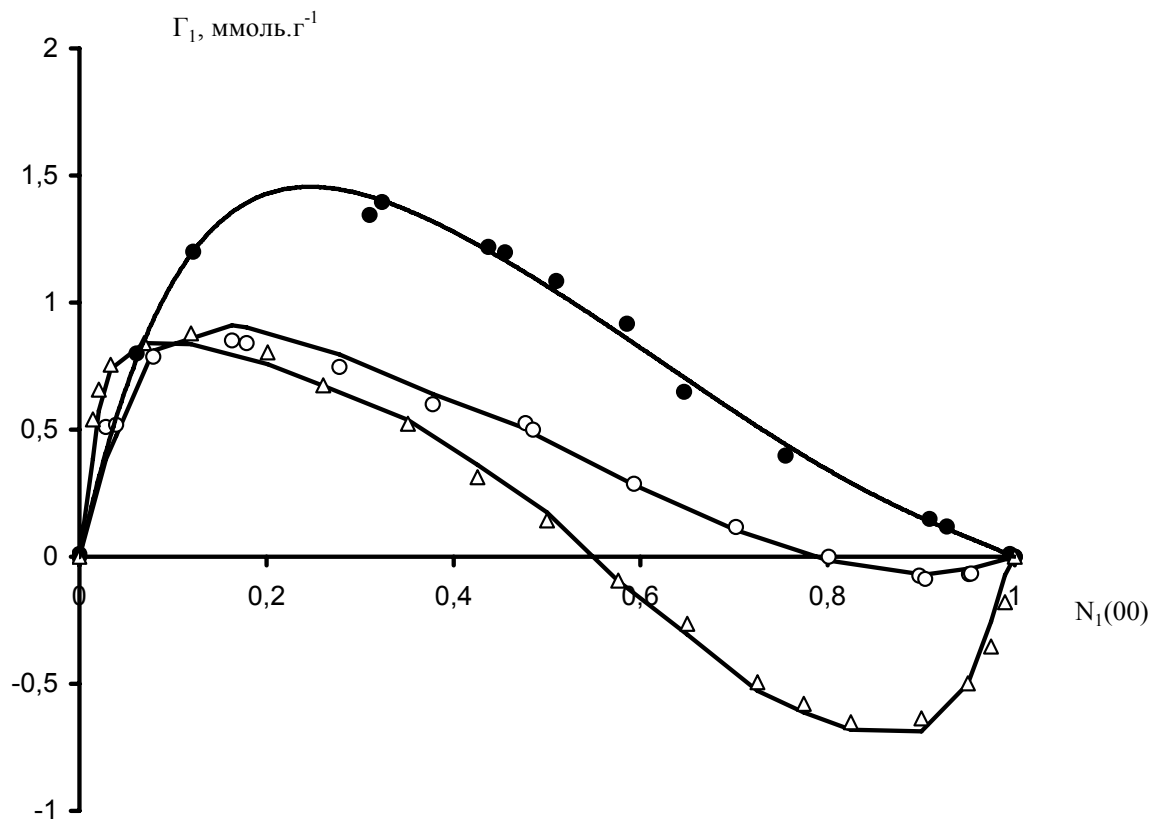
В качестве примера в таблице 4.8 и на рис. 4.3, приведены результаты расчетов для адсорбции растворов на активных микропористых углях.

Таблица 4.8. Избыточные величины адсорбции первых компонентов растворов ($\Gamma_{1, \text{эксп.}}$, моль.кг⁻¹) и относительные ошибки их расчета S (%).

Бензол- этилацетат- АУ			Циклогексан- этанол-АУ			Толуол-гексан- АУ		
N ₁	$\Gamma_{1, \text{эксп.}}$	S	N ₁	$\Gamma_{1, \text{эксп.}}$	S	N ₁	$\Gamma_{1, \text{эксп.}}$	S
0,04	0,39	6,45	0,04	0,30	11,45	0,05	0,74	6,46
0,08	0,56	-4,66	0,07	0,52	9,41	0,10	0,95	-0,95
0,18	0,81	0,37	0,15	0,65	-6,59	0,15	1,05	-2,26
0,28	0,83	0,23	0,21	0,66	-6,87	0,20	1,08	-2,11
0,38	0,78	0,05	0,29	0,53	-5,38	0,30	1,06	-0,96
0,48	0,69	-0,56	0,34	0,38	-1,79	0,40	0,97	0,17
0,59	0,60	6,67	0,54	-0,36	-7,43	0,50	0,85	1,08
0,69	0,42	-5,94	0,61	-0,64	-3,03	0,60	0,70	1,82
0,79	0,28	-7,68	0,76	-1,10	-9,87	0,70	0,54	2,41
0,90	0,14	-4,48	0,85	-1,31	-4,42	0,80	0,36	2,87
0,95	0,08	-8,44	0,92	-1,23	6,27	0,90	0,18	3,28



а



б

Рис. 4.3. Зависимости Γ_i от состава раствора (точки – эксперимент, линии – расчет по уравнению (4.32): а: гексанол в гексане (\bullet), толуол в гексаноле (\circ), б: этилацетат в циклогексане (\bullet), циклогексан в этаноле (Δ), изопропанол в изооктане. (\circ)

Из данных таблицы 4.9 видно, что энергии взаимодействия в объемных (Δ/kT) и адсорбированных ($\bar{\Delta}/kT$) растворах различаются достаточно заметно не только численно, но иногда и по знаку, что свидетельствует о существенно различной структуре сравниваемых растворов.

Таблица 4. 9. Пояснения в тексте.

Система	Параметры	Расчет по ур-ию (4.32)
Бензол- Этилацетат	$V(\bar{V})$	1,91
	$\bar{\Delta}/kT$	-0,022
	$a_{1,m}$	1,11
	Δ/kT	0,31
Этилацетат-ц- Гексан	$V(\bar{V})$	2,58
	$\bar{\Delta}/kT$	0,120
	$a_{1,m}$	0,75
	Δ/kT	1,08
CCl4-изооктан	$V(\bar{V})$	0,24
	$\bar{\Delta}/kT$	0,034
	$a_{1,m}$	8,15
	Δ/kT	0,061
Бензол- Изооктан	$V(\bar{V})$	1,22
	$\bar{\Delta}/kT$	0,638
	$a_{1,m}$	0,81
	Δ/kT	0,464
Этанол- Изооктан	$V(\bar{V})$	3,06
	$\bar{\Delta}/kT$	0,176
	$a_{1,m}$	0,63
	Δ/kT	1,85
Бензол - Этанол	$V(\bar{V})$	2,32
	$\bar{\Delta}/kT$	-0,189
	$a_{1,m}$	3,04
	Δ/kT	0,707
Тетрадекан- Октан	$V(\bar{V})$	1,50
	$\bar{\Delta}/kT$	0,004
	$a_{1,m}$	0,91
	Δ/kT	-0,01

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

В таблице 4.10 сопоставлены полученные значения Δ (НРТЛ) со значениями, найденными для четырехпараметрической модели Оно-Кондо-Арановича-Толмачева. Учитывая возможные ошибки расчетов значений параметров по двум моделям, связанные с ошибками исходных экспериментальных данных и ошибками при минимизации, совпадение значений параметра Δ следует признать вполне удовлетворительным⁵.

Интересно отметить, что в случае адсорбции на **макропористых** адсорбентах сильное взаимодействие между адсорбционной (один-два слоя) и объемной фазами приводит к компенсации отклонений двух равновесных растворов от идеальности, что проявляется, в частности, в близости значений Δ к значениям, рассчитываемым с использованием соотношения (4.27) при $t=0$. Очевидно, что в этом случае использование 4-х параметрической модели не позволит сколько-нибудь надежно определять различия в энергиях взаимообмена в двух равновесных фазах.

Таблица 4.10. Пояснения в тексте.

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

Приведенные данные подтверждают корректность использования модифицированной нами модели Оно-Кондо-Арановича и модели НРТЛ для описания адсорбционных равновесий жидких растворов на микропористых активных углях и достоверность находимых на этой основе важных параметров (и значений коэффициентов активности), характеризующих свойства адсорбированных в микропорах растворов.

Литература:

1. А.М.Толмачев. *Вестн. Моск. Ун-та. Серия 2. Химия.* **32**, №1, 10 (1991)
2. А.М.Толмачев, М.И.Годовикова, Е.Н.Егоров. *Журн. физич. химии.* **77**, № 9, 1721 (2003)
3. А.М.Толмачев, М.И.Годовикова. *Журн. физич. химии.* **77**, № 8, 1504 (2003).
4. А.М.Толмачев, М.И.Годовикова. *Журн. физич. химии.* **78**, № 11, 2071 (2004)
5. А.М.Толмачев, М.И.Годовикова, Т.С.Егорова. *Журн. физич. химии.* **79**, № 1, 1 (2005)

Лекция 5.

Описание адсорбционных равновесий газов, паров и растворов 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 лекциях. 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.**

5.1. 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 адсорбция рассматривается как присоединение каждой молекулы адсорбата (A) к одному адсорбционному центру (R) адсорбента с образованием адсорбционного комплекса (AR), т. е. как квазихимическая реакция:



равновесие которой может быть записано в виде ($\bar{\mu}_i^* = \bar{\mu}_i^0 + s_i \sigma_{0i}$):

$$\begin{aligned} \bar{\mu}_{AR} - \bar{\mu}_A - \bar{\mu}_R &= \bar{\mu}_{AR}^* + RT \ln \frac{\bar{c}_{AR}}{\bar{c}_{AR,ст}} - s_{AR} \sigma - \\ - \bar{\mu}_A^0 - RT \ln \frac{P_A}{P_{A,ст}} - \bar{\mu}_R^* - RT \ln \frac{\bar{c}_R}{\bar{c}_{R,ст}} + s_R \sigma &= 0 \end{aligned} \quad (5.1)$$

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

$$P_{A,ст.} = 1; \quad \bar{c}_{AR,ст.} = \bar{c}_{AR}^0; \quad \bar{c}_{R,ст.} = \bar{c}_R^0, \quad \bar{c}_{AR}^0 = \bar{c}_R^0; \quad \bar{c}_R = \bar{c}_{AR} - \bar{c}_{AR}^0,$$

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

$$e^{-\frac{\bar{\mu}_{AR}^* - \bar{\mu}_A^0 - \bar{\mu}_R^0}{RT}} = K = \frac{\bar{c}_{AR}^0}{P_A (\bar{c}_{AR} - \bar{c}_{AR}^0)}; \quad \text{или} \quad \bar{c}_{AR} = \frac{K \bar{c}_{AR}^0 P_A}{1 + K P_A} \quad (5.2)$$

Несмотря на то, что положения модели Ленгмюра выполняются крайне редко, уравнения (5.2) 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 $P_i \rightarrow 0$:

$$\bar{c}_{AR} = K \bar{c}_{AR}^0 P_A \quad (5.3),$$

Повторив приведенный выше вывод для случая адсорбции смеси газов (А,В), легко получить уравнения Ленгмюра для этого случая, известные как уравнения Макгэма-Бентона :

$$K = \frac{K_B}{K_A} = \frac{\bar{c}_{AR} P_B}{\bar{c}_{BR} P_A}; \quad \text{или} \quad \bar{c}_{AR} = \frac{K_A \bar{c}_{AR}^0 P_A}{1 + K_A P_A + K_B P_B} \quad (5.4)$$

Хотя в реальных системах поверхность адсорбента покрывается плотным слоем молекул адсорбатов и, как следствие этого, $\bar{c}_{AR}^0 \neq \bar{c}_{BR}^0$ и зависит от температуры, уравнения (5.4) 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 нет.

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

Уравнение, предложенное Брунауером, Эмметом и Теллером ¹, широко известное как уравнение БЭТ, для небольших давлений, когда избыточная (Γ) и абсолютная (\bar{c}) адсорбции практически совпадают, имеет вид

$$\bar{c} = \Gamma = \frac{a_m C P / P_s}{(1 - P / P_s) [1 + (C - 1) P / P_s]} \quad (5.5)$$

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

Или в линейной форме:

$$\frac{P/P_s}{\bar{c}(1 - P/P_s)} = \frac{1}{a_m C} + \frac{C-1}{a_m C} P/P_s \quad (5.6)$$

Очевидно, что из линейной зависимости (5.6) можно найти и константу C и емкость монослоя.

Уравнение БЭТ (вывод уравнения приведен во многих учебниках) термодинамически некорректно, что признавали и его авторы². 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)³:

$$\Gamma = \bar{c} = \frac{a_m^* C^* P/P_s}{(1 + C^* P/P_s)(1 - P/P_s)^{1/2}} \quad (5.7)$$

И в линейной форме:

$$\frac{P/P_s}{\bar{c}(1 - P/P_s)^{1/2}} = \frac{1}{a_m^* C^*} + \frac{1}{a_m^*} P/P_s \quad (5.8)$$

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

Уравнение (5.5) 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 (5.7) 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 С(БЭТ) порядка 50 и больше.

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

$$a = a_m \left[\exp - \left(RT \ln \frac{P_s}{P} / E_0 \right)^2 \right] \quad (5.9)$$

Это уравнение хорошо описывает начальные участки изотерм и дает значения a_m , близкие к a_m (БЭТ).

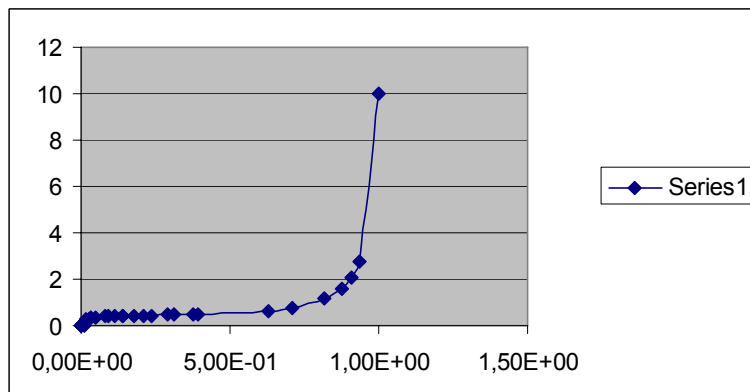
Развитие этой идеи позволило Гурьянову ⁴, получить уравнение двуслойной адсорбции (учитывая быстрое падение адсорбционного потенциала):

$$a / a_m = 2.42 \exp \left[-1.9 \frac{RT \ln(P_s / P)}{E_1} \right] \quad (5.10),$$

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

Несмотря на определенные преимущества, уравнения (5.9) и (5.10) не получили широкого распространения, а уравнение Арановича заменяет уравнение БЭТ медленнее, чем следовало бы.

На рис. 5.1-5.2 приведены в качестве примера изотермы полимолекулярной адсорбции CCl_4 и бензола, а также результаты их описания уравнениями (5.6) и (5.8), а в таблице 5.1 приведены параметры этих уравнений и интервалы относительных давлений, в которых уравнения описывают экспериментальные данные, для разнообразных систем:



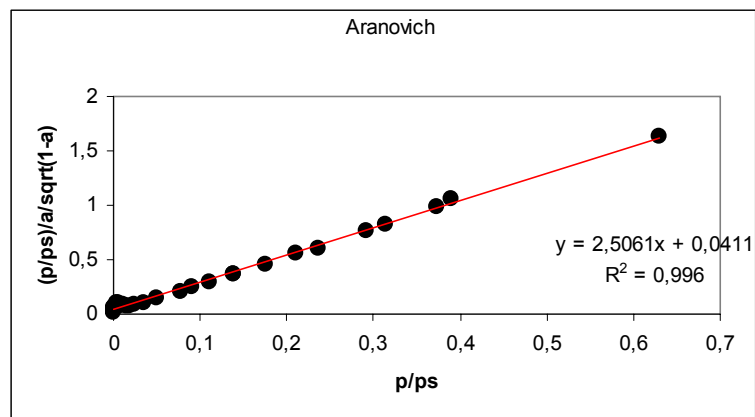
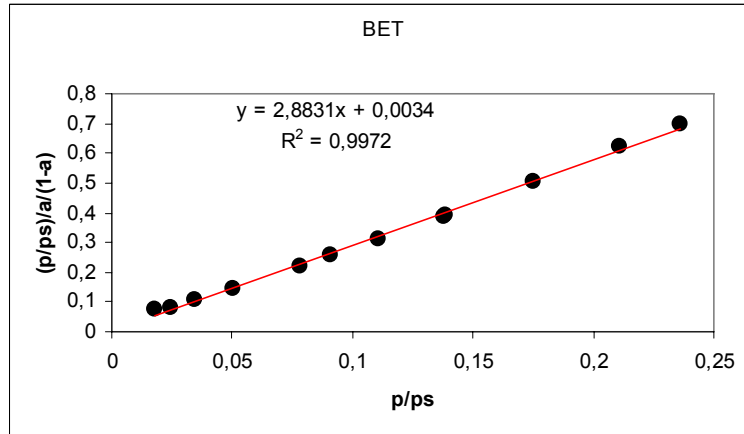
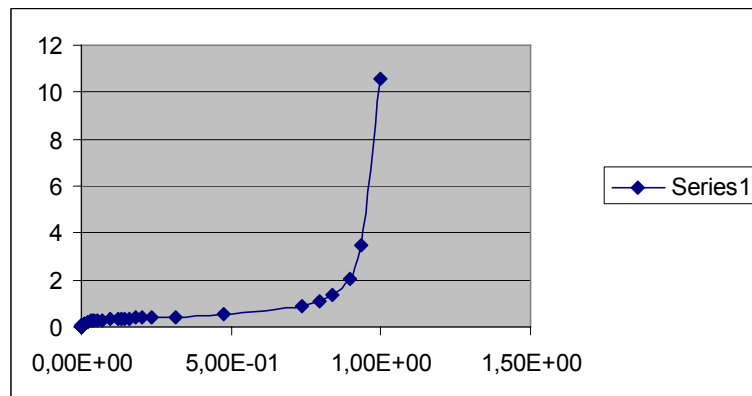


Рис. 5.1. Изотерма CCl_4 на графитированной саже и ее описание уравнениями (5.6) и (5.8).



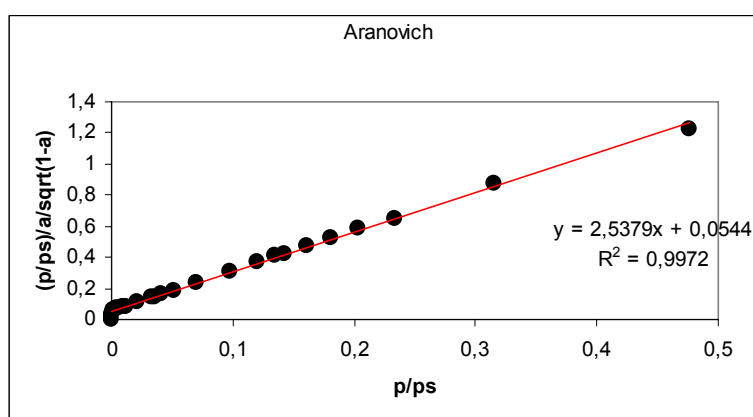
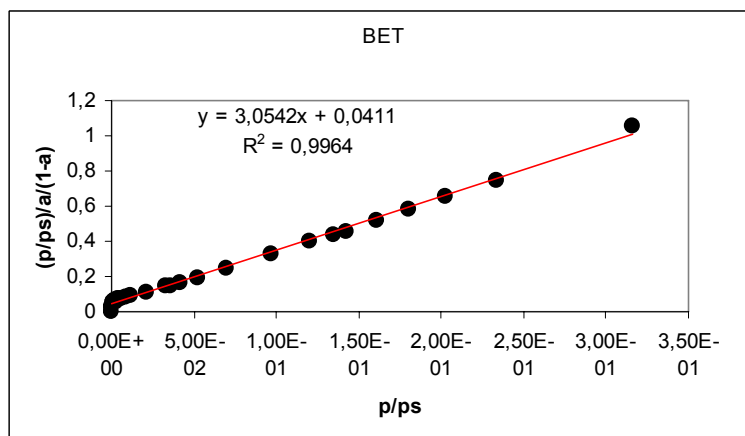


Рис. 5.2. Изотерма бензола на графитированной саже и ее описание уравнениями (5.6) и (5.8).

Таблица 5.1. Константы уравнений (5.5-5.8) и интервалы описания $[(p/ps)_1 - (p/ps)_2]$ экспериментальных данных ⁴ для различных адсорбционных систем на макропористых адсорбентах при различных температурах (К).

№	Система	5.5, 5.6				5.7, 5.8			
		a_m	C	$(p/ps)_1$	$(p/ps)_2$	a_m^*	C*	$(p/ps)_1$	$(p/ps)_2$
1	Ц-С ₆ H ₁₂ -СК-293	0,48	2,03	0,050	0,30	1,96	0,50	0,050	0,25
2	СCl ₄ -Mg(OH) ₂ ,500К-298	1,07	2,20	0,148	0,50	3,72	0,67	0,200	0,78
3	N ₂ -целлюлоза-77.3	0,18	3,00	0,072	0,29	0,52	2,85	0,072	0,29
4	Ц-С ₆ H ₁₀ -кварц-273	1,51	3,04	0,015	0,50	3,24	1,45	0,038	0,60
5	СCl ₄ - кремнезем-293 [2,89	3,20	0,040	0,48	9,51	0,94	0,040	0,85
6	С ₆ H ₆ -кремнезем,1273К-293	4,28	3,71	0,050	0,40	10,7	1,36	0,050	0,40
7	Н-С ₄ H ₁₀ -ISH,298К-273	1,69	3,74	0,100	0,60	7,94	0,64	0,150	0,81
8	CF ₄ -полипропилен-145	9,46	3,82	0,101	0,40	24,9	1,33	0,101	0,67
9	С ₂ H ₅ ОН-сажа-303	0,61	10,1	0,230	0,42	0,85	9,01	0,230	0,65
10	С ₂ H ₆ -силикагель-298	2,09	20,8	0,122	0,29	3,19	9,29	0,025	0,29
11	СCl ₂ F ₂ -кремнезем-L-240	1,03	20,9	0,020	0,53	1,87	6,66	0,076	0,83
12	N ₂ -полиэтилен-78	10,1	21,0	0,025	0,26	12,6	15,5	0,009	0,26
13	Ag-полипропилен-77.5	22,5	22,3	0,033	0,47	34,9	8,93	0,075	0,47
14	С ₆ H ₆ -МСА1-298-	0,08	22,7	0,060	0,41	0,09	22,4	0,252	0,89
15	O ₂ -сажа-Sterleng-FT-77.5	3,17	23,2	0,470	0,49	4,74	10,6	0,234	0,70
16	С ₆ H ₆ -силикагель-293	0,81	23,5	0,108	0,48	1,41	6,65	0,108	0,73
17	N ₂ -ПВХ-85	0,06	24,2	0,029	0,28	0,07	17,3	0,118	0,28
18	СCl ₄ -Al ₂ O ₃ -296.5	0,77	24,9	0,025	0,30	1,01	14,9	0,036	0,30
19	С ₆ H ₆ -силикагель,573К-291	0,92	25,9	0,100	0,57	1,53	8,59	0,050	0,57
20	Kr-Ag-78	13,6	30,7	0,100	0,40	18,4	16,5	0,150	0,70
21	СHCl ₂ F-стекло-195	3,08	30,9	0,100	0,60	5,21	9,04	0,050	0,60
22	С ₆ H ₆ -кварц-293	1,63	32,6	0,124	0,45	2,34	15,5	0,171	0,69
23	С ₂ H ₅ Cl-кремнезем-273	0,22	32,7	0,280	0,31	0,39	8,54	0,040	0,60
24	O ₂ -рутил-90.4	0,15	44,5	0,014	0,13	0,16	38,1	0,021	0,13
25	Ag-рутил-78.6	0,14	45,6	0,011	0,12	0,17	33,1	0,022	0,12
26	С ₆ H ₆ -сажа,Сферон-6-293	3,42	68,1	0,008	0,20	3,85	55,3	0,008	0,20
27	O ₂ -рутил-77.5	0,17	69,9	0,011	0,20	0,19	55,7	0,011	0,20
28	С ₆ H ₆ -сажа-303	0,32	75,3	0,030	0,32	0,39	46,7	0,002	0,48
29	С ₆ H ₆ -кварц-293	2,70	75,5	0,250	0,29	4,40	13,2	0,050	0,80
30	Ag-силикагель-77.2	9,29	77,0	0,070	0,38	11,3	52,1	0,114	0,74
31	N ₂ -силохром С120-77	21,1	118	0,038	0,24	24,7	67,0	0,038	0,24
32	Н-С ₄ H ₁₀ -СНР-298	0,29	122	0,210	0,23	0,65	4,42	0,069	0,79
33	N ₂ -кремнезем-78	9,59	347	0,040	0,45	12,1	166	0,050	0,75
34	Изооктан-сажа-338	0,24	588	0,040	0,20	0,27	289	0,001	0,21
35	СCl ₄ -сажа-318	0,34	662	0,030	0,25	0,39	62,6	0,080	0,69

5.2. 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. Несколько неожиданно хорошие результаты были получены в работах Толмачева и сотр.⁵⁻⁸ при использовании уравнений, полученных в рамках модели Оно – Кондо – Арановича. **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).

Соответствующие уравнения модели для адсорбции из растворов на макропористых адсорбентах (вывод полностью аналогичен выводу, приведенному в лекции 4 для адсорбции на микропористых адсорбентах (см. уравнения 4.30-4.32, обозначения те же), но с использованием только параметра $\Delta = 2\varepsilon_{12} - \varepsilon_{11} - \varepsilon_{22}$) имеют вид:

$$\ln \frac{N_1(n)[1 - N_1(\infty)]}{N_1(\infty)[1 - N_1(n)]} + L(n) \frac{\bar{\varepsilon}_{02} - \bar{\varepsilon}_{01}}{kT} + \frac{z_B(\varepsilon_{12} - \varepsilon_{22})}{kT} + \frac{\Delta}{kT} [z_r N_1(n) +$$

$$+ z_B N_1(n-1) + z_B N_1(n+1) - z N_1(\infty)] = 0$$

$$C_{iR} = \Gamma_i = a_{1,m} \sum_n [N_1(n) - N_1(\infty)] \quad (5.12)$$

Выражение в квадратных скобках (5.11) зависит от числа рассматриваемых в модели слоев. Для наиболее часто реализуемой модели монослойной адсорбционной фазы совместное решение (5.11) и (5.12) приводит к уравнению:

$$C_{iR} = a_{1,m} \frac{N_1(\infty)[1 - N_1(\infty)][1 - \exp(AN_1(\infty) + B)]}{N_1(\infty) + [1 - N_1(\infty)]\exp(AN_1(\infty) + B)} \quad (5.13)$$

с параметрами:

$$A = z_B \Delta / kT, \quad B = -[\bar{\varepsilon}_{02} - \bar{\varepsilon}_{01} + z_B (\varepsilon_{22} - \varepsilon_{12})] / kT \quad (5.14)$$

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 необходимо было провести дополнительные исследования, которые показали следующее:

Уравнения модели количественно описывают все типы экспериментальных изотерм как на микро- (см., например, рис. 4.3 и табл. 4.8), так и на макропористых адсорбентах (рис. 5.3 и табл. 5.2).

Таблица 5.2. Избыточные величины адсорбции первых компонентов растворов (Γ_1 , $\text{эксп.}(x_1)$, моль.кг⁻¹) на макропористых адсорбентах и относительные ошибки их расчета S (%).

C₆H₆-	изооктан-	сажа,303К	Этанол-	этилацетат-	силикагель,338К
x₁	Г₁	S	x₁	Г₁	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

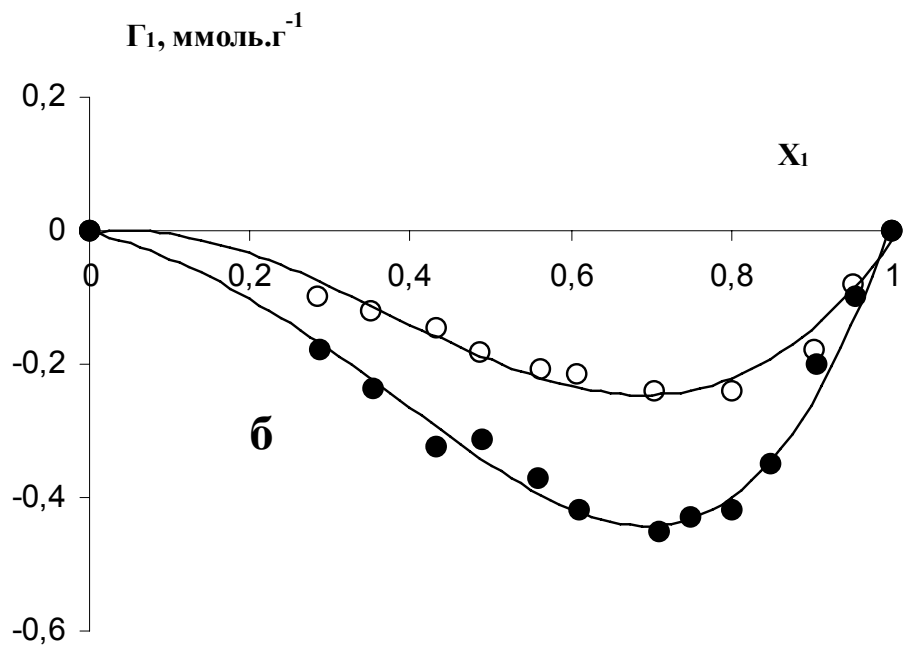
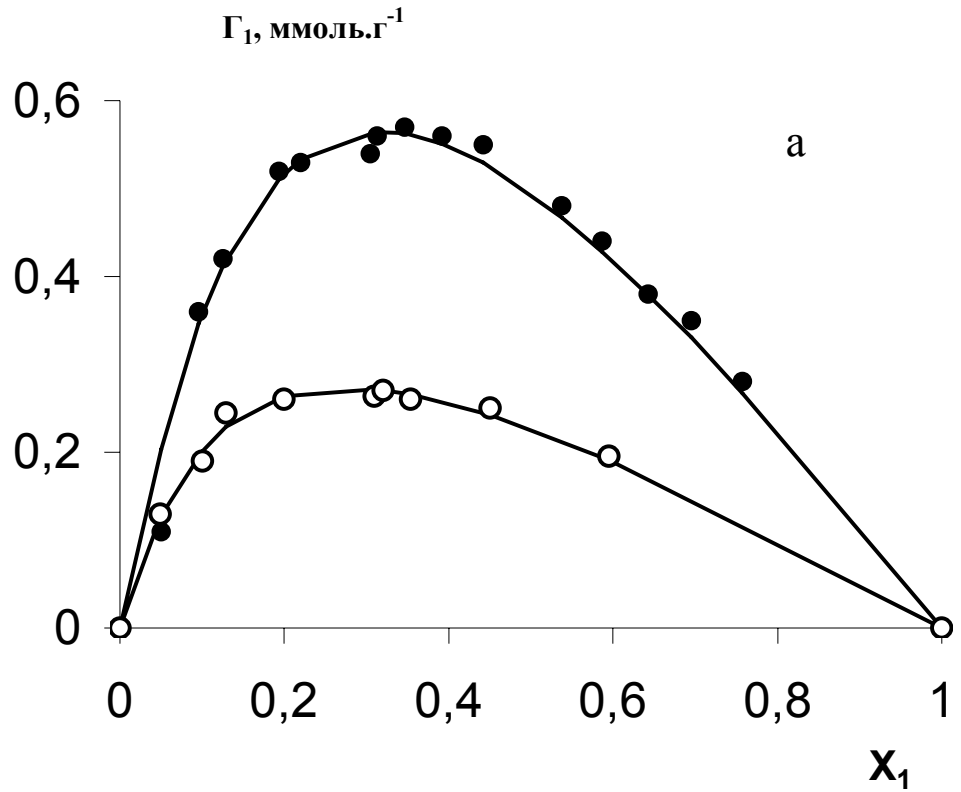


Рис. 5.3. Изотермы избыточной адсорбции CCl_4 при 293К из растворов в изооктане (а) и бензоле (б) на силикагелях КСК с поверхностями 130 (\circ) и $360\text{м}^2\text{г}^{-1}$ (\bullet)

При адсорбции на микро- и макропористых адсорбентах значения параметра Δ , которые могли быть оценены по теплотам испарения чистых компонентов и растворов, всегда имели физически достоверные значения. Дополнительное подтверждение этому были получены сравнением значений Δ , найденных в рамках моделей НРТЛ и Оно – Кондо – Арановича (см. таблицу 4.10)⁸.

Оценка интервала возможных значений константы B , проведенная нами по данным о теплотах адсорбции различных паров на активных углях (ϵ_{0i}) и теплотам испарения чистых жидких адсорбтивов (ϵ_{ii}), показала, что она может изменяться в пределах от 0.4 до 4.5. Как видно из данных таблицы 5.3, рассчитанные нами значения константы B во всех случаях находятся в этом интервале и, по-видимому, близки к реальным.

Таблица 5.3. Рассчитанные значения параметров Δ/kT , B , $a_0 = na_{1,m}$ (моль.кг⁻¹) для адсорбции различных бинарных растворов на активных углях.

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

Аналогичные данные получены и в случае адсорбции на макропористых адсорбентах (см. табл. 5.5).

Поскольку значения параметра **В** определяются, в основном, значением термов $\bar{\epsilon}_{02} - \bar{\epsilon}_{01}$, сумма которых для циклически замкнутых систем (АВ-ВС-СА) должна быть равной нулю, **дополнительным подтверждением достоверности этого параметра** является расчет соответствующих сумм для четырех, исследованных экспериментально циклически замкнутых систем (1-12 в табл. 5.4), которые действительно оказались близкими к нулю. Каждый из термов этой суммы находился из рассчитанных значений констант **В** и величин $\epsilon_{ij}, \epsilon_{ji}$.

Таблица 5.4. Значения $(\bar{\epsilon}_{02} - \bar{\epsilon}_{01}) \cdot 10^{-23}$ (Дж.) для циклически замкнутых систем, рассчитанные из значений параметра **В** для адсорбции на силикагеле (системы 1-3 и 4-6) и графитированной саже (системы 7-9) и на активном угле (системы 10-12).

№	Адсорбаты		№	Адсорбаты	
1	Изооктан-С ₆ Н ₆	-930	7	Изооктан-С ₆ Н ₆	-425
2	С ₆ Н ₆ -ССl ₄	343	8	С ₆ Н ₆ -ССl ₄	152
3	ССl ₄ -изооктан	586	9	ССl ₄ -изооктан	285
4	С ₂ Н ₅ ОН-С ₆ Н ₆	1480	10	Толуол-гексан	1140
5	С ₆ Н ₆ -этилацетат	-1250	11	Гексан-гексанол	-910
6	Этилацетат-этанол	-233	12	Гексанол-толуол	-240

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

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. 5.5).

Таблица 5.5. Значения параметров уравнения 5.13 ($A, B, a_{1,m}$) 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 ₆ H ₆ -ц-C ₆ H ₁₂ - -силикагель	303	273	0.00	2.53	2.93
			0.00	2.64	2.90
Этилацетат-C ₆ H ₆ - силикагель	338	303	0.10	3.64	0.89
			0.15	3.76	0.88
C ₆ H ₆ - изооктан- -силикагель	318	293	0.03	1.68	1.73
			0.03	1.62	1.78
C ₆ H 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 5.6).

Таблица 5.6. Зависимость $a_{1,m}$ (моль.кг.⁻¹) от природы второго компонента раствора при адсорбции на силикагеле (I) и графитированной саже (II).

Компонент 1	Адсорбент, компонент 2			
	Этилацетат	I, n-C ₆ H ₁₄	I, C ₆ H ₆	I, n-C ₈ H ₁₈
	0.87	0.89	1.72	1.92*
C ₆ H ₆	I, CCl ₄	I, изооктан	I, C ₆ H ₅ Cl	ц-C ₆ H ₁₂
	1.35	1.73	2.63	2.93
CCl ₄	I, изооктан	II, изооктан	I, C ₆ H ₆	II, C ₆ H ₆
	1.4	0.2	1.4	0.19

*Адсорбция пара-1.95.

В таблице 5.7 приведены данные, показывающие возможность определения емкости монослоя (адсорбционной фазы) на основании изотерм избыточной адсорбции CCl₄ из его растворов в бензоле (отрицательные изотермы) и изооктане (положительные изотермы) на двух образцах силикагеля с определенными по БЭТ поверхностями, равными 130 и 360 м².г⁻¹, приведенными на рис. 5.4. Молекулярные площадки CCl₄ практически одинаковы и соответствуют площадкам, принятым для адсорбции индивидуального пара.

Таблица 5.7. Параметры уравнений и молекулярные площадки (ωA^2)

CCl₄ для его адсорбции из растворов в изооктане и бензоле на силикагелях КСК (удельная поверхность 130 и 360 м².г⁻¹).

Система	Поверхность силикагелей (м ² .г ⁻¹)	$a_{1,m}$	ω
CCl ₄ -изооктан	130	0,62	34,8
CCl ₄ -изооктан	360	1,63	36,7
CCl ₄ -бензол	130	0.60	36,0
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

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

заметно отличаются от найденных независимо по изотермам адсорбции соответствующих паров (см. табл.5.3), 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 газов, паров и на макропористых адсорбентах используются в основном уравнения Ленгмюра, БЭТ, Арановича, а для описания адсорбции компонентов бинарных жидких растворов на макро- и микропористых адсорбентах - уравнения модели Оно-Кондо-Арановича.

5.3. 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 3 лекции.

Для модели регулярного адсорбционного раствора:

$$\ln \gamma_{iR} = \alpha \left(\frac{C_{iR}}{C_{iR}^0} \right)^2, \quad \ln \gamma_R = \alpha \left(1 - \frac{C_{iR}}{C_{iR}^0} \right)^2 \quad (5.15)$$

и уравнение (3.14) сводится к виду ($\gamma_i = 1$)⁹:

$$\ln P = -\ln K + \ln \frac{\theta}{1-\theta} - 2\alpha\theta, \quad \theta = \frac{C_{iR}}{C_{iR}^0} \quad (5.16)$$

Как уже отмечалось в лекции 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 виде⁹⁻¹¹:

$$\gamma_{iR} = c_{iR}^{g_i-1}, \quad \gamma_R = c_R^{g_R-1} \quad (5.17)$$

причем g_i , g_R (осмотические коэффициенты) сохраняют постоянные значения в широком интервале изменения $c_{iR}^0 > c_{iR} > 0$, 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 (5.17) в (3.28) (при $\gamma_i = 1$) могут быть получены соотношения, аналогичные по форме уравнениям Кисарова-Коена^{12,13} и осмотической теории адсорбции⁹:

$$g \ln P = -g \ln K + \ln \frac{\theta}{1-\theta} \quad (5.18),$$

которые удовлетворительно описывают изотермы адсорбции на микропористых адсорбентах.

В случае адсорбции паров уравнения (5.16) и (5.18) несколько видоизменяются (подробнее см. лекцию 3): к левым и правым частям уравнений добавляются $-\ln P_s$ и, одновременно, вводится коэффициент k , поскольку θ при давлении насыщенного пара не равно единице (лекция 3):

$$\ln(P/P_s) = -\ln(K/P_s) + \ln \frac{\theta}{1-k\theta} - 2\alpha\theta \quad (5.16a),$$

$$g \ln(P/P_s) = -g \ln(K/P_s) + \ln \frac{\theta}{1-k\theta} \quad (5.18a)$$

Результаты описания экспериментальных изотерм уравнениями 5.16a и 5.18a представлены в таблицах 5.12-5.18.

Как уже отмечалось, уравнения модели Оно-Кондо-Арановича 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 адсорбата¹⁴. В случае цеолитов неоднородность адсорбционных центров в полостях цеолитов будет проявляться только при адсорбции небольших молекул (N₂, Ar, Xe, CH₄), однако, для адсорбатов с молекулами больших размеров (этан и т. д.) эта неоднородность уже не должна заметно проявляться (см. табл. 5.14-5.16)¹⁵. В соответствии с этим уравнения модели, которые для двухслойной адсорбции сводятся (все виды взаимодействий для вакансий равны нулю: $\bar{\epsilon}_{0j}, \bar{\epsilon}_{ij}, \bar{\epsilon}_{jj}, \bar{\epsilon}_{ji} = 0$) к виду:

$$\ln \frac{N_1(n)[1 - N_1(\infty)]}{N_1(\infty)[1 - N_1(n)]} + L(n) \frac{\epsilon_{01}}{kT} + \frac{\epsilon_{11}}{kT} [z_1 N_1(n) + z_2 N_1(n+1) - z_0 N_1(\infty)] = 0 \quad (5.19)$$

$$C_{iR} = a_1 = a_{1,m} \sum_n [N_1(n) - N_1(\infty)] \quad (5.20)$$

$$N_1(\infty) = \frac{\rho_{ii}}{\rho_{ж}} \frac{P}{P_s} \quad (5.21)$$

с хорошей точностью описывают изотермы адсорбции паров на активных углях и цеолитах. Отметим, что (5.21) определяет (ρ_i - плотности пара и жидкого адсорбтива) мольную долю адсорбтива в объемной фазе, которая рассматривается как бинарный раствор вакансий и адсорбтива.

Примеры описания экспериментальных изотерм уравнениями 5.16а, 5.18а, 5.19-5.21 и уравнениями теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ, см. ниже) будут приведены в конце этого раздела (см. табл. 5.12-5.18). Отметим, однако, что уравнения (5.19-5.21), выгодно отличаются от уравнений (5.16-5.18а), 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 ($\bar{\epsilon}_{0i}$) и, следовательно, температурную зависимость адсорбции (см. таблицы 5.9 и 5.10), энергию взаимодействия адсорбат- адсорбат, а также при наличии экспериментальных теплот адсорбции оценку распределения щелевидных пор углеродных адсорбентов по их ширинам (I). 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 $\{L(n) \cdot \bar{\epsilon}_{0i}\}$ 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 ($C_{iR}^0 = a_0$), из теплот испарения жидких адсорбтивов (ϵ_{ii}) и теплот адсорбции на саже ($\bar{\epsilon}_{0i}$), приведены в таблице 5.8¹⁶.

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 ($\bar{\epsilon}_{0i}$) возрастает. Различие значений энергий взаимодействия адсорбат – адсорбат для объемных и адсорбированных растворов косвенно указывает на различие структурных характеристик соответствующих фаз.

Таблица 5.8. Сравнение параметров уравнений (5.19, 5.20), 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-4).

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

Из таблицы 5.9 видно, что рассчитанные соотношения количеств пор разной ширины в бипористых активных углях хорошо согласуются с найденными по ТОЗМ для адсорбции бензола (использовались экспериментальные и оцененные по ТОЗМ теплоты адсорбции бензола).

Таблица 5.9. Сравнение экспериментальных и рассчитанных распределений микропор для адсорбции бензола на различных активных углях.

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

Данные таблиц 5.10 и 5.11 показывают, что расчет температурной зависимости адсорбции также может быть проведен с удовлетворительной точностью.

Таблица 5.10. 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 : CH_4 -120К, C_3F_8 -216К, C_6H_6 -303К, CCl_4 -318К.

Системы	Параметры				
	А,Б	C_{ir}^0	$-\bar{\varepsilon}_{01}/\text{кТ}$	$-\bar{\varepsilon}_{11}/\text{кТ}$	$q \cdot 10^2$
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
C_3F_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
C_6H_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
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 5.11. Сравнение относительных ошибок расчета C_{ir} при T_1 по данным при T_1 (Δ_1) и по данным при T_2 (Δ_2).

Системы								
C_3F_8 -ПАУ-10, $T_1=295$, $T_2=216\text{К}$			C_6H_6 -АУ-1, $T_1=338$, $T_2=303\text{К}$			CCl_4 -АУ-1, $T_1=303$, $T_2=318\text{К}$		
C_{ir}	Δ_1	Δ_2	C_{ir}	Δ_1	Δ_2	C_{ir}	Δ_1	Δ_2
0.14	10.4	6.6	0.27	0.86	-0.86	0.62	6.1	8.9
0.35	7.4	-3.7	0.46	2.5	-1.8	1.03	-6.0	-4.7
0.57	-6.2	-6.6	0.81	1.5	-2.1	1.39	-5.1	-0.75
0.76	-9.2	-9.8	1.61	-5.6	-8.6	1.76	-2.0	1.1
1.34	-6.4	-7.8	3.7	1.1	0.24	2.17	2.9	4.1
2.03	-0.45	-0.55	4.01	0.76	0.56	2.65	1.9	2.7
2.13	0.22	0.25	4.12	0.35	0.35	2.96	3.2	1.7
2.42	1.8	2.0	4.21	0.03	0.12	3.23	0.6	0.2
3.02	1.3	1.5	4.24	-0.62	-0.50	3.50	-1.1	-1.5
3.15	-0.59	-1.1	4.29	-0.15	-0.02	3.85	1.0	0.7

Приведенные данные (см. также ниже сводные таблицы) показывают, что использование уравнений модели Оно-Кондо-Арановича для описания изотерм адсорбции паров на микропористых адсорбентах весьма информативно, поскольку параметры модели физически достоверны и являются важными характеристиками адсорбционных систем¹⁷.

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 учениками¹⁸⁻¹⁹. 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 α , который практически постоянен в широком

интервале температур. Если предельная величина адсорбции \mathbf{a}_0^0 экспериментально определена для некоторой температуры T_0 , то предельные величины адсорбции \mathbf{a}_0 для других температур T могут быть рассчитаны:

$$\mathbf{a}_0 = \mathbf{a}_0^0 \exp[-\alpha(T - T_0)] \quad (5.22)$$

Для вычисления \mathbf{a}_0 по уравнению (5.22) необходимо знать термический коэффициент предельной адсорбции α . Николаев и Дубинин²⁰ предложили эмпирическое уравнение

$$\alpha = \frac{\ln\left(\frac{\mathbf{a}_0^0}{\mathbf{a}_0^*}\right)}{(T_{кр} - T_{кп})} = \frac{\ln\left(\frac{\rho_0}{\rho_{кр}^*}\right)}{(T_{кр} - T_{кп})} \quad (5.23)$$

Рахмуковым и Серпинским было проведено экспериментальное исследование зависимости предельных величин адсорбции \mathbf{a}_0 от температуры для системы *n*-пентан — цеолит NaX. Авторы показали, что экспериментальный термический коэффициент предельной адсорбции α практически совпадает с вычисленным по формуле (5.23). В дальнейшем оказалось возможным в расчетах взамен величины адсорбции \mathbf{a} пользоваться безразмерным параметром θ , выражающим в данном случае степень заполнения микропор. По определению $\theta = \frac{\mathbf{a}}{\mathbf{a}_0}$.

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 или летучести f_s .

Основной термодинамической функцией является дифференциальная максимальная мольная работа адсорбции \mathbf{A} , равная со знаком минус изменению энергии адсорбции Гиббса ΔG :

$$A = -\Delta G = RT \ln\left(\frac{p_s}{p}\right) = RT \ln\left(\frac{f_s}{f}\right) \quad (5.24)$$

где p – равновесное давление, а f – летучесть пара при температуре T .

Введение в формулу летучести вместо давления позволяет учесть неидеальность газовой фазы.

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:

$$\theta = f[(A/E_0), n] \quad (5.25)$$

Уравнение (5.25) 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 (5.25), мы получаем выражение для так называемой **характеристической кривой**:

$$A = E_0 \varphi(\theta, n) \quad (5.26)$$

Если для различных паров функция φ и параметр n остаются неизменными, то

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{E_{01}}{E_{02}} = \beta \quad (5.27)$$

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

Из уравнения (5.26) следует, что $E = A$ для некоторого заполнения θ^0 или характеристической точки, определяемых в общем случае из условия

$$\varphi(\theta^0, n) = 1 \quad (5.28),$$

причем при неизменности функции φ заполнение θ^0 будет одинаковым для различных паров. В связи с этим возникает возможность определения характеристической свободной энергии адсорбции по одной точке изотермы адсорбции, соответствующей заполнению θ^0 , согласно уравнению (5.28). Естественно, что абсолютное значение θ^0 зависит от вида функции φ .

Рассматривая в термическом уравнении адсорбции (5.25) 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 θ^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 (5.25) в самом общем виде выражает распределение заполнения микропор θ 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 (5.25) и учитывая известное в математической статистике распределение Вейбула, Дубинин и Астахов получили термическое уравнение адсорбции в аналитической форме:

$$\theta = \exp \left[- \left(\frac{A}{E_0} \right)^n \right] \quad (5.29)$$

Для большого числа адсорбционных систем в случае активных углей параметр $n=2$, а в случае цеолитов 3. Уравнение (5.29) позволяет перейти к уравнению характеристической кривой:

$$A = E_0 \left[\ln \left(\frac{1}{\theta} \right) \right]^{1/n} \quad (5.30)$$

Далее из уравнения (5.30) следует, что при заполнении $\theta^0 = 1/e = 0,368$ характеристическая энергия адсорбции E_0 равна дифференциальной мольной работе адсорбции A .

Выражая в уравнении (5.29) степень заполнения через величины адсорбции из $\theta = \frac{a}{a_0}$, получим термическое уравнение адсорбции:

$$a = a_0 \exp \left[- \left(\frac{A}{E} \right)^n \right] \quad (5.31)$$

или в линейной форме:

$$\ln a = \ln a_0 - \left(\frac{1}{E^n} \right) A^n = \ln a_0 - \left(\frac{RT}{E_0} \right)^n \ln^n \frac{P_s}{P} \quad (5.32),$$

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. 5.4.). Отклонения от линейной зависимости в области малых величин адсорбции связано с тем, что (5.32) 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.

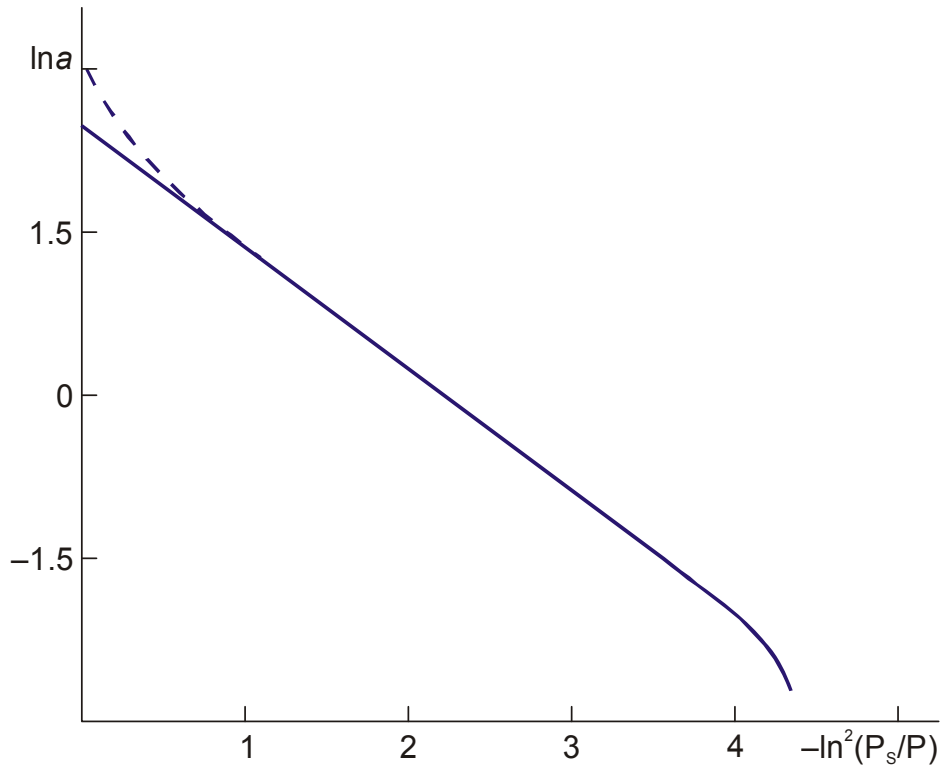


Рис 5.4. Схема определения параметров уравнения Дубинина-Радужкевича

Уравнение (5.32) является эмпирическим, поскольку основано на допущении о возможности использования распределения Вейбула для описания распределения заполнения микропор θ 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 5.12-5.16).

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 β с хорошей точностью могут быть рассчитаны по соотношениям:

$$\beta = \frac{\Pi_i}{\Pi_{C_6H_6}}, \quad \beta_i E_{0i} = \beta_{C_6H_6} E_{0,C_6H_6} \quad (5.33),$$

Где Π_i , Π_{C6H6} – паракоры соответствующих адсорбтивов, $\beta_{C6H6} = 1$

При этом значения a_0 с хорошей точностью находятся по соотношению

$$a_0 = \frac{W_0}{V_0} \quad (5.34),$$

Поскольку отношения плотностей адсорбатов и адсорбтивов для больших групп веществ практически одинаковы и в (5.34) 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:

$$x_0 = \frac{B}{\beta E_0} = \frac{26.056 - 1.53 \cdot 10^{-5} E_0^{3.5}}{\beta E_0} \quad (5.35)$$

Недавно было показано²¹, что в случае цеолитов коэффициенты подобия при использовании азота в качестве стандартного пара с хорошей точностью могут быть рассчитаны по соотношению

$$\beta = 0,359 \cdot 10^{30} \alpha_{N_2} \frac{E_{N_2}}{E} \frac{\Pi}{\Pi_{N_2}} \quad (5.36),$$

где: E_{N_2} , E - потенциалы ионизации молекулы азота и адсорбтива (эВ), α_{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 (5.32).

Отметим в заключение этого раздела, 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:

$$\ln P = A - \frac{B}{T} \quad (5.37),$$

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

В приведенных ниже таблицах 5.12-5.16 сопоставлены ошибки при описании экспериментальных данных по адсорбции различных адсорбтивов на микропористых активных углях и цеолитах, а в таблицах 5.17 -5.18- приведены параметры соответствующих уравнений¹⁷.

Таблица 5.12. Экспериментальная изотерма для системы пропан-АУ, 333К и относительные ошибки ($\Delta, \%$) ее описания различными уравнениями.

p/p_s	a	5.32	5.14	5.16a	5.18a
$1,64 \cdot 10^{-4}$	0,316	7,81	36,8	-32,7	16,5
$2,74 \cdot 10^{-3}$	1,222	-4,79	-6,98	2,01	1,17
$4,83 \cdot 10^{-3}$	1,560	-3,22	-6,93	3,09	0,24
$1,39 \cdot 10^{-2}$	2,320	-0,10	-3,37	1,74	-0,10
$2,09 \cdot 10^{-2}$	2,626	0,41	-2,19	0,74	-0,25
$2,64 \cdot 10^{-2}$	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
$5,16 \cdot 10^{-2}$	3,270	0,10	-0,88	-0,85	-0,70
$6,59 \cdot 10^{-2}$	3,445	0,28	-0,33	-0,80	-0,33
$9,69 \cdot 10^{-2}$	3,690	0,16	0,04	-0,65	-0,03
$1,07 \cdot 10^{-1}$	3,756	0,22	0,20	-0,53	0,14
$1,23 \cdot 10^{-1}$	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
0,60	4,438	-0,06	-0,09	0,00	-0,36
0,70	4,459	-0,06	-0,24	-0,28	-0,78
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 5.13. Экспериментальная изотерма для системы бензол-АУ, 303К и относительные ошибки ($\Delta, \%$) ее описания различными уравнениями.

p/p_s	a	5.32	5.14	5.16a	5.18a
$3,05 \cdot 10^{-6}$	0,591	7,45	-	-4,84	17,1
$5,31 \cdot 10^{-6}$	0,673	3,03	19,6	-3,41	13,2
$8,00 \cdot 10^{-6}$	0,792	6,62	17,9	2,30	16,2
$1,54 \cdot 10^{-5}$	0,909	1,54	7,51	2,19	11,0
$2,16 \cdot 10^{-5}$	0,996	1,22	4,98	3,32	10,3
$2,75 \cdot 10^{-5}$	1,054	0,26	2,78	3,48	9,06
$1,35 \cdot 10^{-4}$	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
$2,28 \cdot 10^{-4}$	3,562	-0,81	2,87	-1,23	-0,05
$5,11 \cdot 10^{-2}$	3,832	-0,48	2,61	-0,79	0,21
$8,99 \cdot 10^{-2}$	3,985	-0,46	1,83	-0,63	0,03
0,145	4,105	-0,14	1,24	-0,38	0,04
0,182	4,151	-0,10	0,76	-0,39	-0,14
0,231	4,196	0,02	0,28	-0,39	-0,30
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
0,784	4,445	3,07	-0,41	0,53	0,36
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 5.14. Экспериментальная изотерма для системы азот-цеолит NaX, 90К и относительные ошибки ($\Delta, \%$) ее описания различными уравнениями.

p/p_s	a	5.32	5.18a	5.16a	5.14
$1,1 \cdot 10^{-8}$	0,291	-245	-224	-231	-174
$2,6 \cdot 10^{-8}$	0,693	-113	-86,1	-71,7	-76,2
$6,4 \cdot 10^{-8}$	1,29	-63,6	-37,1	-19,5	-36,5
$8,1 \cdot 10^{-8}$	1,51	-52,0	-26,9	-10,9	-26,8
$1,3 \cdot 10^{-7}$	2,18	-22,8	-2,31	4,43	-2,15
$1,4 \cdot 10^{-7}$	2,33	-14,2	4,82	7,40	4,95
$2,7 \cdot 10^{-7}$	2,92	-14,5	3,73	8,33	5,56
$2,9 \cdot 10^{-6}$	5,51	-1,63	7,81	3,58	17,2
$4,9 \cdot 10^{-6}$	5,88	-3,54	4,40	1,59	15,3
$1,7 \cdot 10^{-5}$	6,72	-6,08	-1,31	-1,62	11,2
$6,7 \cdot 10^{-5}$	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 5.15. Экспериментальная изотерма для системы бензол-NaX, 493К
и относительные ошибки ($\Delta, \%$) ее описания различными уравнениями.

p/p_s	a	5.32	5.18a	5.16a	5.14
$4,9 \cdot 10^{-5}$	0,07	73,9	-17,9	-101	7,08
$6,1 \cdot 10^{-5}$	0,12	76,9	17,7	-34,3	33,1
$1,3 \cdot 10^{-4}$	0,18	49,9	2,36	-17,7	13,1
$1,8 \cdot 10^{-4}$	0,24	40,4	4,92	-4,76	12,3
$2,7 \cdot 10^{-4}$	0,32	25,9	1,88	2,45	6,20
$3,3 \cdot 10^{-4}$	0,32	9,51	-12,5	-1,88	-8,89
$8,6 \cdot 10^{-4}$	0,69	3,27	-0,48	6,46	-0,68
$8,9 \cdot 10^{-4}$	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
$2,2 \cdot 10^{-3}$	1,14	-0,39	-1,75	-0,77	-1,91
$2,4 \cdot 10^{-3}$	1,20	0,50	-0,99	-1,09	-1,11
$2,6 \cdot 10^{-3}$	1,26	1,36	-0,31	-1,27	-0,38
$3,3 \cdot 10^{-3}$	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 5.16. Экспериментальная изотерма для системы циклогексан-.CaY, 413К и относительные ошибки ($\Delta, \%$) ее описания различными уравнениями.

p/p_s	a	5.32	5.18a	5.16a	5.14
$6,1 \cdot 10^{-6}$	0,215	79,4	-3,30	-43,1	19,8
$1,1 \cdot 10^{-5}$	0,300	67,6	-1,32	-23,0	9,35
$2,1 \cdot 10^{-5}$	0,414	52,9	-0,68	-9,44	0,51
$4,1 \cdot 10^{-5}$	0,561	36,9	-1,31	-1,31	-5,73
$5,6 \cdot 10^{-5}$	0,664	32,2	1,75	2,76	-3,73
$8,1 \cdot 10^{-5}$	0,772	24,2	0,82	4,08	-5,22
$1,6 \cdot 10^{-4}$	1,01	12,8	0,13	4,54	-4,98
$2,2 \cdot 10^{-4}$	1,13	7,18	-1,40	3,50	-5,50
$3,1 \cdot 10^{-4}$	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
$1,2 \cdot 10^{-3}$	1,86	-0,66	-0,31	-1,14	0,56
$1,5 \cdot 10^{-3}$	1,96	-1,61	-1,00	-1,77	0,27
$2,1 \cdot 10^{-3}$	2,10	-1,32	-0,68	-1,90	0,85
$3,2 \cdot 10^{-3}$	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

Таблица 5.17. Параметры уравнений для систем: пропан на нуксите при 333К-I, бензол на углях ACS-II и АУ-III при 293К и 303К, этиловый спирт на угле АУ1 при 338К-IV, 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.

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
5.32								
a₀	4,48	4,87	4,81	6,81	14,7	8,86	3,76	7,26
E₀	12839	31190	22266	9806	26422	35917	20515	15135
x₀	0,80	0,72	1,00	1,00	1,20	0,82	1,00	1,17
5.14								
A₀₁	4,89	4,97	4,80	7,00	16,8	9,15	3,90	7,52
ε₁₁/kT	-0,49	-2,04	-1,00	-0,09	-2,01	-2,67	-0,76	-0,36
ε₀₁/kT	-9,00	-21,7	-18,6	-10,6	-19,2	-25,5	-17,5	-15,3
N	2	1	2	2	2	2	2	2
5.16a								
A₀₁	5,17	5,62	5,08	7,03	20,5	11,1	4,03	7,85
α	1,14	1,11	1,11	1,31	0,79	0,95	1,29	1,42
K	0,29	0,12	0,18	0,42	0,13	0,09	0,19	0,27
5.18a								
A₀₁	4,58	4,91	4,46	6,59	15,9	9,14	3,74	7,41
K	59,46	17857	774,4	40,27	22858	66171	1019	190,1
G	0,62	0,27	0,35	0,92	0,21	0,19	0,42	0,66

Таблица 5.18. Параметры уравнений для систем: азот 90К-I, Хе 170К-II этилена 373К-III, изобутана 373К-IV, бензола 493К-V на NaX, циклогексана 413К на CaY-VI, аргон 90К-VII, этан 423К-VIII на NaX, бензол 323К на CaY - IX, метан 120К на NaX-X.

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
5.32										
a₀	9,51	6,26	2,32	1,39	2,51	2,84	11,2	1,44	4,26	7,44
E₀	11189	10739	20738	21928	39477	28874	6292	17320	26854	10243
5.18a										
a₀₁	9,79	6,40	2,67	1,38	1,88	3,21	11,5	1,55	4,73	7,43
K	9,46	42,9	60,1	377	1995	9,72	20,8	952	4,56	185
G	0,42	0,73	0,84	0,97	0,89	0,56	0,64	1,24	0,42	0,75
5.16a										
a₀₁	10,4	6,69	2,08	1,49	1,74	3,23	11,9	0,96	5,07	7,99
α	1,60	1,63	1,73	1,61	1,99	1,48	1,62	1,78	1,30	1,68
K	0,13	0,24	0,28	0,26	0,20	0,20	0,22	0,35	0,16	0,19
5.14										
a₀₁	9,95	6,90	2,81	1,39	1,90	3,26	11,6	1,12	4,52	8,06
ε₁₁/кТ	-0,96	-0,43	-0,11	-0,0027	-0,06	-0,45	-0,54	-0,20	-0,66	-0,48
ε₀₁/кТ	-20,6	-13,6	-5,66	-8,10	-12,8	-9,90	-15,2	-3,80	-16,8	-13,7
ε₁₁/кТ_{теор}	-1,18	-1,46	-0,69	-1,09	-1,19	-1,38	-1,21	-0,66	-1,82	-1,31

Приведенные результаты показывают, что наиболее полную информацию о характеристиках адсорбции паров на однородномикропористых активных углях можно получить при использовании ТОЗМ и модели Оно-Кондо-Арановича. Действительно, соответствующие уравнения с достаточной точностью описывают экспериментальные изотермы в широком интервале изменения равновесных составов фаз, дают близкие значения **a₀** (см. ниже) и, следовательно, объема микропор, а остальные параметры (**E₀**, **x₀**, **n**, **ε₀₁/кТ**, **ε₁₁/кТ**) удачно дополняют друг друга, как структурные и энергетические характеристики соответствующих адсорбционных систем в рамках щелевидной модели микропор. Действительно, как видно из данных таблицы 5.17, наблюдается качественная корреляция значений **E₀** и **ε₀₁/кТ**, а значения **x₀** и **n** хорошо согласуются, если учесть, что “толщина” слоя адсорбата может изменяться в пределах 0.4-0.7нм.

Уравнение (5.18a) не имеет каких-либо преимуществ при описании экспериментальных изотерм, а его параметры существенно менее информативны по сравнению с параметрами уравнений (5.14 и 5.32).

Особый интерес представляет сравнение уравнений (5.14) и (5.16a). Они являются термодинамическими аналогами, поскольку решеточная модель Оно-Кондо построена для молекул одинакового размера и соответствует модели строго регулярного раствора, а уравнение (5) 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.

Некоторое различие в значениях a_0 , a_{01} (см. таблицу 5.17), полученное при использовании уравнений (5.32), (5.14) и (5.16a и 5.18a) 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 (5.32) 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. При этом в рамках решеточной модели Оно-Кондо-Арановича 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 (5.16a, 5.18a) 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 (5.32) удовлетворительно описывает изотермы только при относительно больших значениях θ . Уравнение (5.18а) описывает более широкий интервал изменения величин адсорбции, однако не имеет каких-либо преимуществ по сравнению с уравнениями (5.16а) и (5.14).

Уравнение (5.16а) наиболее точно аппроксимирует экспериментальные данные, однако его параметры менее информативны, чем параметры уравнений (5.14) модели Оно-Кондо-Арановича. 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. 5.18) 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 экстраполяция линейной зависимости

$$\ln P_s = \bar{A} - \bar{B}/T \quad (5.38)$$

в закритическую область температур ($T > T_{кр.}$ на 100-150 градусов) и использование находимых по (5.38) значений $P_{ст.}(T > T_{кр.})$ позволяет применять уравнения Дубинина-Астахова для описание адсорбции газов на микропористых адсорбентах²²⁻²⁴.

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

Литература:

1. S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller. *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 309 (1938)
2. С. Брунауэр. *Адсорбция газов и паров*. М.: ИЛ. 1948.
3. Г.Л. Аранович. *Журн. физич. химии*. **62**, №11, 3000 (1988)
4. В.В. Гурьянов Дисс. д-ра. хим. наук. ИФХ РАН, Москва. 1995.
5. Е.М.Еремина (Левченко). *Дис. канд. хим. наук*. МГУ, Москва. 1996.
- 6.. М.В. Бородулина. *Дис. канд. хим. наук*. МГУ, Москва. 2001
7. Н.Г.Крюченкова, Т.А.Кузнецова, М.В.Бородулина, Е.Н.Егоров, А.М.Толмачев. *Журн. физич. химии*. **75**, № 6, 1145 (2001)
8. А.М.Толмачев, М.И.Годовикова, Т.С.Егорова. *Журн. физич. химии*. **79**, № 1, 1 (2005)
9. Т.С. Якубов. *Дис. канд. хим. наук*. ИФХ АН СССР, Москва. 1979.
10. А.А Фомкин, В.В.Серпинский, Б.П.Беринг. *Изв. АН СССР. Серия хим.* 1244 (1975)
11. Б.П.Беринг, Б.Х.Рахмуков, В.В.Серпинский. *Изв. АН СССР. Серия хим.* 2798 (1973)
12. Cohen G. *These Doct. Sci. Appl. Fac. Sci.Univ. Grenoble*.1967.
13. В.М. Кисаров. *Журн. физич. химии*. **43**, №4, 1037 (1969)
14. О.И.Трубников. *Дис. канд. хим. наук*. МГУ. Москва. 1995.
15. А.М.Tolmachev, O.I. Trubnikov. *Carbon*. **40** (9), 1401 (2002)
16. А.М.Толмачев, Ф. Стекли, О.И.Трубников., Т.А.Кузнецова. *Журн. физич. химии*. **73**, № 7, 1267 (1999).
17. А.М.Толмачев, О.И.Трубников, И.А.Годовиков, Т.А.Кузнецова. *Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия*.**42**, №4, 247 (2001)
18. М.М. Dubinin. *Progress in surface and membrane Sci.* New York:Acad. Press. **9**, 1(1975)
19. М.М. Дубинин, В.А. Астахов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 5,11,17 (1971)
20. К.М.Николаев, М.М. Дубинин. *Изв. АН СССР. Отд. хим. наук.* 65 (1958)
21. В.П. Колганов, Н.А. Потолоков, В.А. Федоров, А.М. Толмачев. *Журн. физич. химии*. **79**, № 7, 1295 (2005)
22. А.М.Толмачев, М.М.Дубинин, М.Е.Белоусова, А.А.Фомкин. *Изв. АН СССР. Сер. Хим.* 19 (1987)
23. М.М.Дубинин. *Изв. АН СССР. Сер. Хим.* 17 (1978)
24. И.Е.Овчаренко, А.М.Толмачев, А.А.Фомкин. *Изв. АН СССР. Сер. Хим.* 1668 (1993)

Лекция 6.

Априорные расчеты адсорбционных равновесий смесей веществ.

6.1. Введение

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 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, а также

обобщение осмотической теории адсорбции и теории объемного заполнения микропор на случай адсорбции бинарных смесей паров на микропористых адсорбентах.

Во второй группе работ наряду с простейшими подходами, не получившими серьезного экспериментального подтверждения, определенные успехи были достигнуты на основе идеи об адсорбционных растворах, **идеальных** вдоль сечений, соответствующих постоянным значениям двумерного давления. Например, в ряде работ сообщается, что использование этого подхода привело к удовлетворительным результатам для адсорбции некоторых бинарных и трехкомпонентных смесей. При этом, однако, не удалось выработать критерии, позволяющие *a priori* определять системы, в которых выполняется исходная гипотеза. Рассмотрим эту теорию подробнее.

6.2. Теория идеального адсорбционного раствора^{1,2}

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. 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, Π ($\Pi = -\sigma$, см. лекции 1-4) – термодинамическая величина, имеющая размерность давления, a_i – содержание i -го компонента в адсорбционной фазе, μ_i – химический потенциал i -го компонента в объемной фазе. Давление Π 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 Π 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 Π 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 (μ_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 Π , 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° 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 Π фиксировано. Это следствие определения идеального адсорбционного

раствора, согласно которому закон Рауля выполняется на линиях постоянного значения адсорбционного давления Π . 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 Π , 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° . 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 виде:

$$dZ = \sum_i a_i d \ln p_i \quad (6.6)$$

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° это величина сорбции чистого i -го компонента при давлении p_i° . 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):

$$Z = \int_0^{p_i^\circ} a_i^\circ d \ln p_i^\circ \quad (8)$$

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 Π , 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° , 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° 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 , а, зная состав адсорбционной фазы, сразу определяем величины сорбции как

$$a_i = a_t x_i.$$

Алгоритм расчета можно теперь сформулировать следующим образом.

- a) 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);
- b) По уравнению (6.14) находим суммарную величину сорбции;
- c) 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 ограниченному 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 **a 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 **a 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.

В последующих работах автора и сотрудников этот метод был в существенной степени развит и усовершенствован. Ниже будет рассмотрен наиболее полный вариант разработанных методов расчета равновесных характеристик адсорбции бинарных и многокомпонентных смесей флюидов (газы, пары, жидкости) на микропористых адсорбентах.

6.3. Метод характеристических кривых. Априорный расчет равновесий адсорбции бинарных и многокомпонентных смесей веществ на микропористых адсорбентах³⁻⁶.

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 (θ_{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 (15,16), связывающими производные ХККС для рассчитываемых (X,Y) и базовой (A,B) систем, необходимо использовать соотношения другого вида (17,18), причем выбор каждого из них может быть сделан только на основании данных об адсорбции соответствующих индивидуальных компонентов (см. ниже):

$$\left[T_{XY} \left(\frac{\partial \ln z_X \gamma_X}{\partial N_X} \right)_{\theta_{XY}, T_{XY}} = T_{AB} \bar{L}_X \left(\frac{\partial \ln z_A \gamma_A}{\partial N_A} \right)_{\theta_{AB}, T_{AB}} \right]_{N_X = N_A} \quad (6.15)$$

$$\left[T_{XY} \left(\frac{\partial \ln z_Y \gamma_Y}{\partial N_X} \right)_{\theta_{XY}, T_{XY}} = T_{AB} \bar{L}_Y \left(\frac{\partial \ln z_B \gamma_B}{\partial N_A} \right)_{\theta_{AB}, T_{AB}} \right]_{N_X = N_A} \quad (6.16)$$

$$\left[\mathbf{T}_{XY} \left(\frac{\partial \ln z_X \gamma_X}{\partial N_X} \right)_{\theta_{XY}, T_{XY}} = \mathbf{T}_{AB} \left\{ \bar{\mathbf{L}}_X \left(\frac{\partial \ln z_A \gamma_A}{\partial N_A} \right)_{\theta_{AB}, T_{AB}} \right\}^{\frac{1}{\bar{\mathbf{L}}_X}} \right]_{N_X=N_A} \quad (6.17)$$

$$\left[\mathbf{T}_{XY} \left(\frac{\partial \ln z_Y \gamma_Y}{\partial N_X} \right)_{\theta_{XY}, T_{XY}} = \mathbf{T}_{AB} \left\{ \bar{\mathbf{L}}_Y \left(\frac{\partial \ln z_B \gamma_B}{\partial N_A} \right)_{\theta_{AB}, T_{AB}} \right\}^{\frac{1}{\bar{\mathbf{L}}_Y}} \right]_{N_X=N_A} \quad (6.18)$$

Где коэффициенты подобия рассчитываются только по данным для адсорбции паров соответствующих компонентов смесей:

$$\bar{\mathbf{L}}_X = \frac{\mathbf{I}_Y \mathbf{I}_A \mathbf{E}_{01} \beta_{XY} [N_A + \beta_{AB} (1 - N_A)]}{\mathbf{I}_X \mathbf{I}_B \mathbf{E}_{02} \beta_{AB} [N_A + \beta_{XY} (1 - N_A)]} \quad (6.19)$$

$$\bar{\mathbf{L}}_Y = \frac{\mathbf{I}_X \mathbf{I}_B \mathbf{E}_{01} [N_A + \beta_{AB} (1 - N_A)]}{\mathbf{I}_Y \mathbf{I}_A \mathbf{E}_{02} [N_A + \beta_{XY} (1 - N_A)]} \quad (6.20)$$

В уравнениях (6.15-6.20): \mathbf{T}_{ij} – температуры для рассчитываемых и базовых систем; $z_i \gamma_i = p_i \gamma_i / (p_i \gamma_i)_{\text{ст. (пары)}} = x_i \gamma_i$ (растворы), p_i , x_i – равновесные давления и мольные доли, $p_{i, \text{ст.}}$ – давление насыщенного пара соответствующего чистого компонента, γ_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; θ_{ij} – суммарные степени

заполнения объема микропор; \mathbf{I}_i – коэффициенты подобия

характеристических кривых адсорбции соответствующих паров по

стандартному пару (бензол), \mathbf{E}_{01} , \mathbf{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 $R\text{Tln}z_i\gamma_i=f(N_i)$ при разных постоянных значениях θ_{ij} .
2. **Температурную «инвариантность» ХКСС**, т.е. симбатный или совпадающий ход зависимостей $R\text{Tln}z_i\gamma_i=f(N_i)$ при постоянных значениях θ_{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 θ_{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 , θ_{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 $\text{Tln}z_i\gamma_i$ 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 $\text{Tln}z_i\gamma_i=0$ при $N_i=1$ при любых значениях $\theta_{ij} < 1$.

Напомним, что при изучении адсорбции из растворов экспериментально определяются изотермы избыточной адсорбции (Γ_i):

$$\Gamma_i^x = \frac{n_0(x_{0i} - x_i)}{g} \quad (6.21)$$

$$\Gamma_i^y = \frac{v_0(c_{0i} - c_i)}{g} \quad (6.22)$$

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:

$$\bar{c}_i = \frac{\Gamma_i^x + x_i a_{0j}}{1 - x_i(1 - \beta_{ij})} \quad (6.23), \quad \bar{c}_i = \frac{\Gamma_i^y - \frac{v_0 x_i (c_0 - c)}{g} + x_i a_{0j}}{1 - x_i(1 - \beta_{ij})} \quad (6.24)$$

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 $z_x = \exp\{F(N_x) - \ln \gamma_x\}$, $F(N_x) = \ln z_x \gamma_x(N_x)$,

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 примеров³⁻⁶ 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 (парахиллол-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 Тoluол-октан-БАУ-I, 438К (этилбензол-гексан-БАУ-I, 438К),
- VI Этилбензол-октан-NaX, 338К (паракилол-октан-NaX, 338К),
- VII Тoluол-CCl₄-БАУ-II, 438К (этилбензол-гексан-БАУ-I, 438К),
- VIII Тoluол-октан-БАУ-I, 438К (толуол-гексан-БАУ-I, 438К),
- IX Кумол-октан-NaX, 338К (псевдокумол-октан-NaX, 338К),
- X Ацетон-пропанол-АУ-3, 298К (ацетон-бутанол-АУ-3, 298К),
- XI Бензол-изооктан-NaX, 338К (бензол-циклогексан-NaX, 338К),
- XII Этилбензол-октан-NaX, 338К (кумол-октан-NaX, 338К),
- XIII Пропиловый спирт-CCl₄-АУ-3, 293К (бутиловый спирт-CCl₄-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- CCl₄-АУ-3,303К),
- XVIII Изобутанол-изооктан-АУ-3, 303К (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 (см. таблицу 6.1 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 6.2, 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)⁵ и выражения для \bar{L}_i найдены авторами эмпирически и для их теоретического обоснования необходимы дальнейшие исследования. Можно лишь отметить, что комбинации I_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 6.1. 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, III-V, XII**.

I					XII				
N_x	$RT \ln z_x \gamma_x$	$\Delta\%$	$RT \ln z_y \gamma_y$	$\Delta\%$	N_x	$RT \ln z_x \gamma_x$	$\Delta\%$	$RT \ln z_y \gamma_y$	$\Delta\%$
0,223	-27728	2,0	0	-29,2	0,498	-18131	-6	-4	17
0,438	-24192	3,6	-1	40,8	0,648	-16861	-2	-6	27
0,733	-17468	0,0	-8	13,2	0,723	-15695	0	-10	1
0,836	-14572	-1,6	-22	-4,4	0,771	-14679	-1	-14	-3
0,893	-12800	-0,7	-41	0,9	0,887	-11693	-2	-41	4
0,927	-11541	0,0	-63	6,1	0,905	-11112	-1	-51	4
0,948	-10606	-0,1	-88	12,8	0,921	-10474	-1	-64	4
0,965	-9730	-0,7	-122	21,8	0,954	-9056	2	-106	3
0,977	-8946	-3,0	-164	-0,8	0,966	-8516	5	-130	3
0,985	-8283	-5,9	-210	-13,4	0,977	-7935	8	-193	-5
0,997	-6985	-16,1	-337	-1,4	0,995	-6348	7	-404	-1
III			IV			V			
N_x	$RT \ln z_x \gamma_x$	$\Delta\%$	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	0,025	-28736	6,1	
0,13	-33377	1,4	0,063	-24361	4,2	0,063	-24361	6,2	
0,22	-29883	-0,7	0,0707	-23699	4	0,071	-23699	6,4	
0,38	-26680	-1,2	0,073	-23517	4	0,073	-23517	6,4	
0,5	-24823	-1,5	0,225	-16656	4	0,225	-16656	5	
0,69	-22385	-0,1	0,26	-15829	3,7	0,260	-15829	4,1	
0,79	-21111	-3	0,53	-11625	-4,3	0,530	-11625	6,6	
0,92	-19327	2,7	0,82	-9725	-13,2	0,820	-9725	32,8	

Таблица 6.2. Значения M и используемые (отмечены +) условия подобия (6.15,6.16) или (6.17,6.18) для различных систем.

Система	M	(6.15,6.16)	(6.17,6.18)	Система	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	+	-
IX	0.07	+	-	XIX	0.33	-	+
X	0.24	+	-	XX*	0.05	+	+

*значения \bar{L}_i , близки к единице.

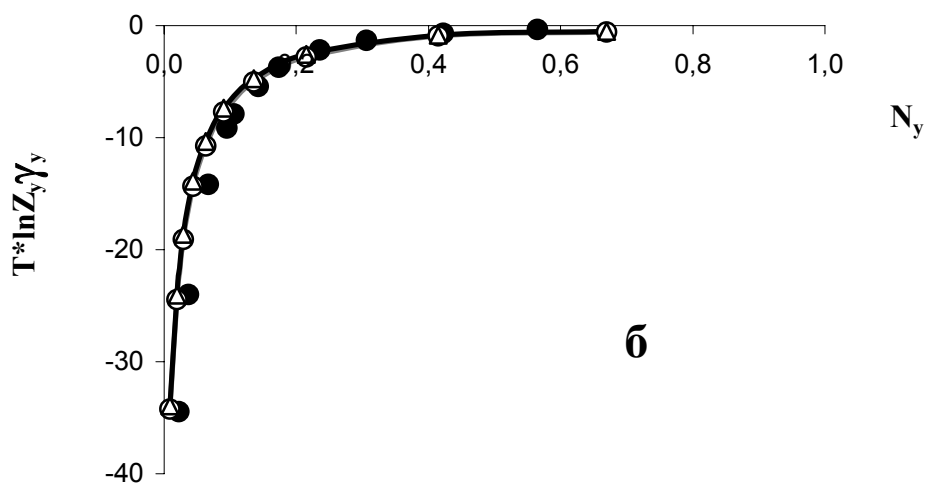
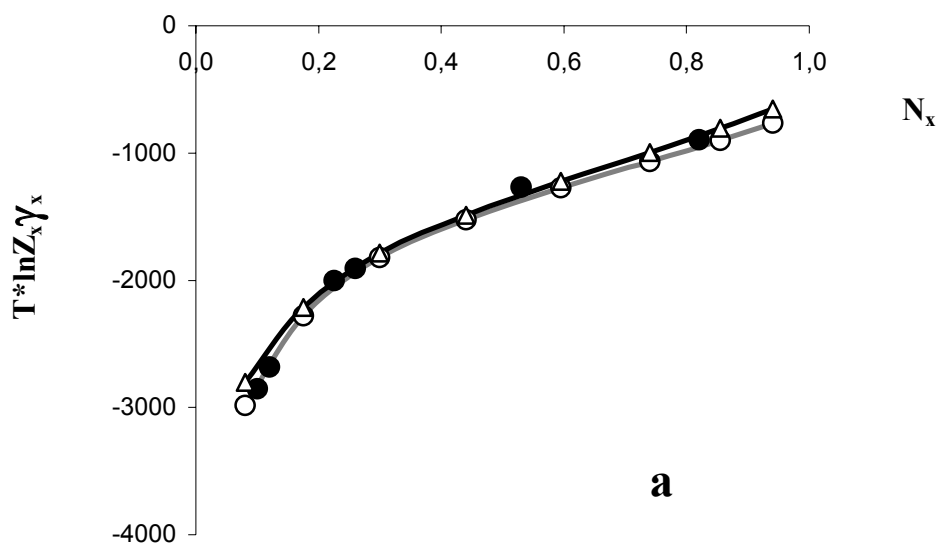


Рис.6.1 Экспериментальные (●) и рассчитанные по соотношениям (6.15,6.16) (○) и (6.17,6.18) (Δ) характеристические кривые компонента X системы VIII (а) и компонента Y системы IX (б).

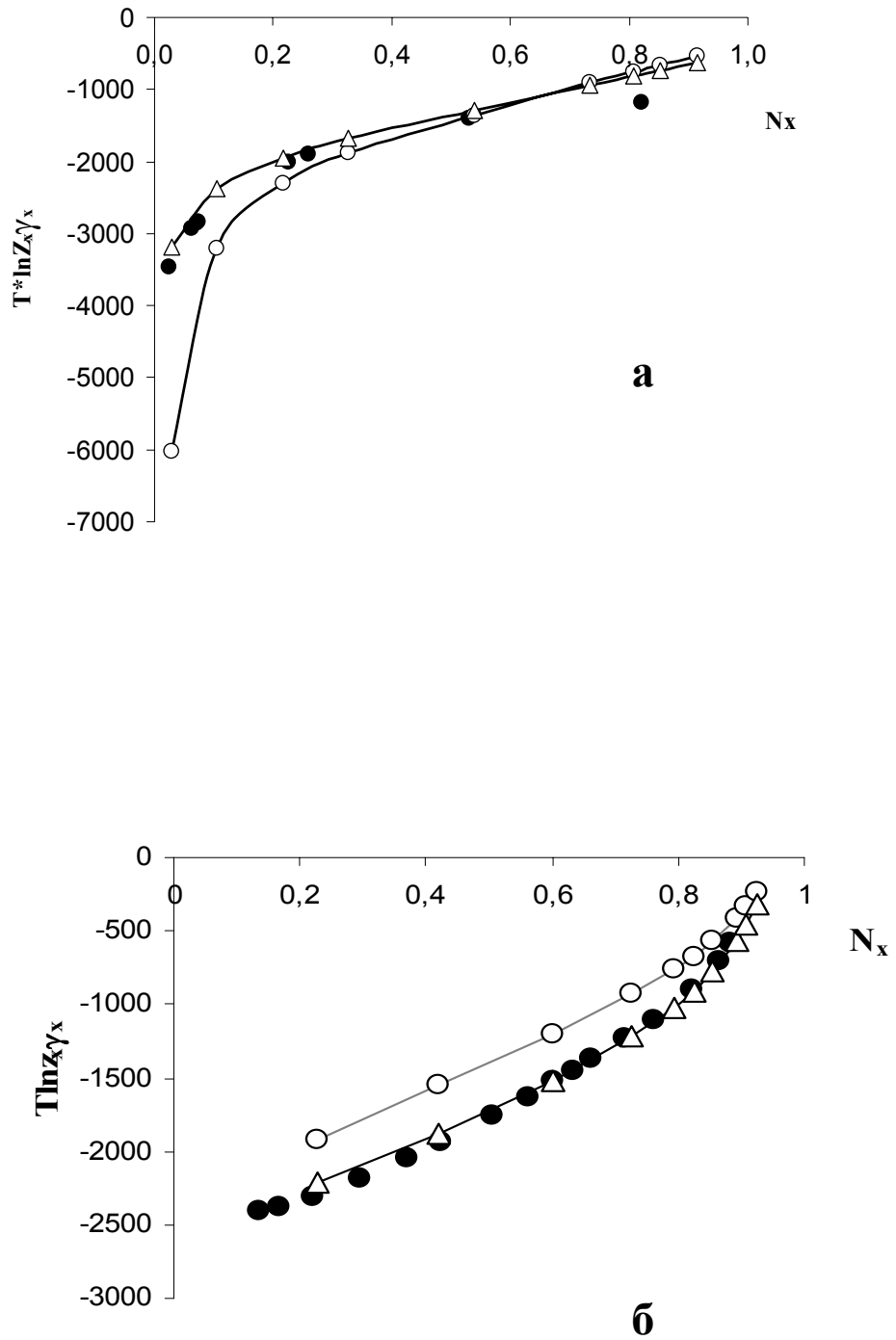


Рис. 6.2. Экспериментальные (●) и рассчитанные по соотношениям (6.15,6.16) (○) и (6.17,6.18) (Δ) характеристические кривые компонентов X систем V (а) и XI (б).

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.3^{2,6}.

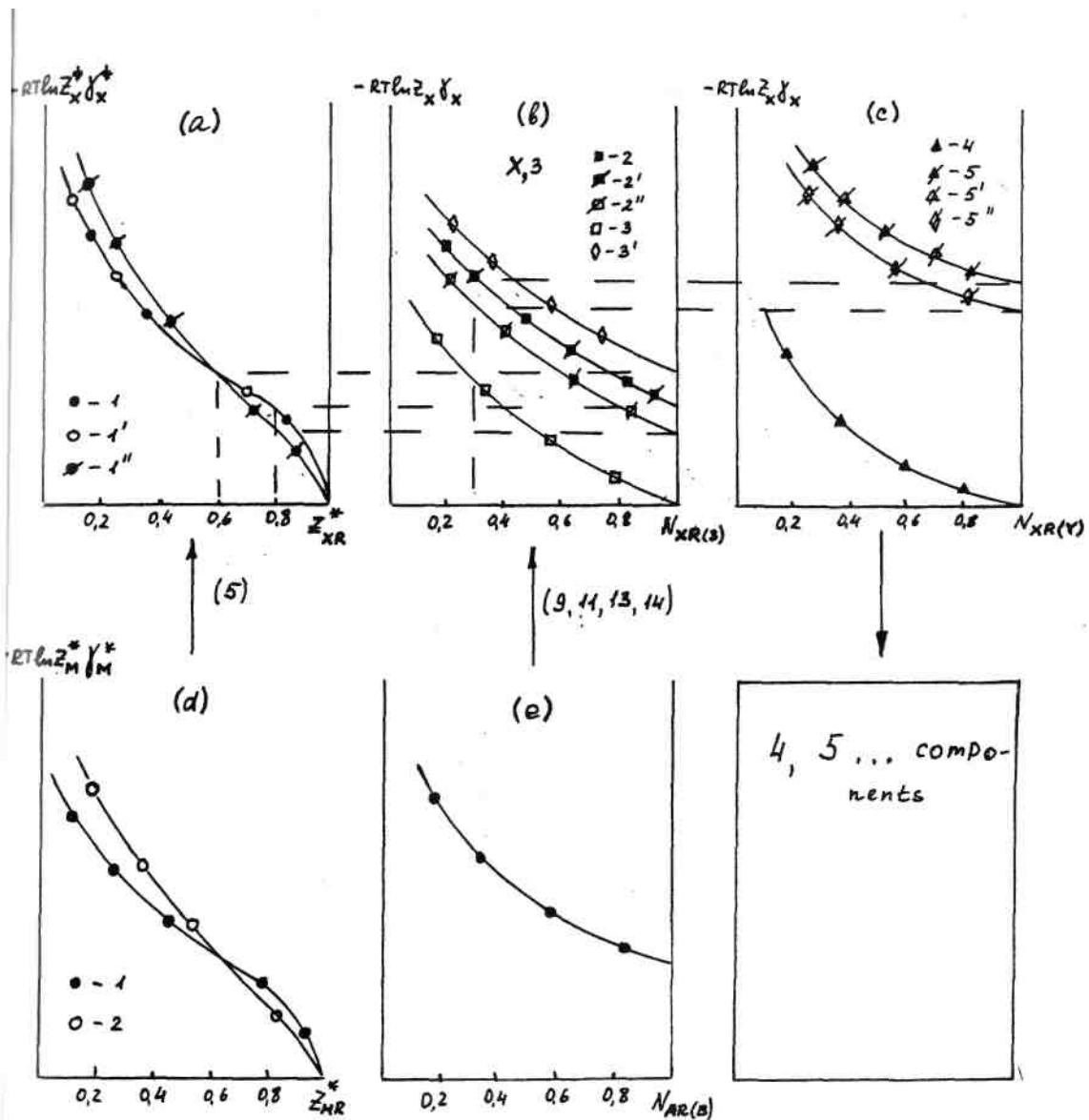


Рис. 6.3. (а): Характеристические кривые (ХК) компонента X при T_1 (1) и T_2 (1', 1'') при выполнении и невыполнении температурной инвариантности (ХК);

- (b): 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');
- (c): ХККС 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.
- (e): 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 3 при различных температурах и базовой ХККС компонента X для адсорбции бинарной смеси X,3 при одной температуре и одном значении θ_{X3} . **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,3 для любой заданной величины θ_{X3} может быть построена симбатно базовой ХККС при T_1 (кривая 2 на рис. 3b при $\theta_{X3} = 0.8$) так, как показано на рис. 6.3а,b. Кривая при $\theta_{X3} = 0.8$ 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 θ_{X3} в интервале $1 > \theta_{X3} > 0.1$ относительно кривой 2b рассчитывается по ХК на рис. 6.3а так, как показано на рис. 6.3а,b (кривые 3 и 3' для θ_{X3} равных 1 и 0.6, соответственно).

ХККС компонента X для адсорбции трехкомпонентной смеси X,Y,3 строится для любого постоянного значения θ_{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 А,В по соотношениям 6.15-6.20 (переход от 6.3e к 6.3b). Наконец, если нет экспериментальных ХК, они могут быть рассчитаны по ХК стандартного пара (чаще всего бензола или азота) по ТОЗМ (см. лекцию 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.

Такие расчеты стали возможными лишь в последнее время в связи с бурным ростом вычислительной компьютерной техники. Так в работах Толмачева и сотр. был разработан вариант метода гетерофазной молекулярной динамики, применительно к задаче априорного расчета изотерм адсорбции индивидуальных адсорбтивов и их смесей на мкропористых активных углях ^{7,8}. Расчеты проводились с использованием стандартной программы TINKER⁹, в которой реализован алгоритм Верле по скоростям¹⁰, с атом-атомным потенциалом в виде универсального силового поля OPLSAA^{11,12}. Модель микropоры, выбранная с учетом реальной структуры микropор активных углей ^{13,14} (рис.6.4), радиусом $r = 1.7$ нм и шириной щели $d = 0.7-1.6$ нм, помещалась в центр программно заданной ячейки с невзаимодействующими с адсорбтивом стенками в форме параллелепипеда $8 \times 8 \times d$ нм и периодическими граничными условиями.

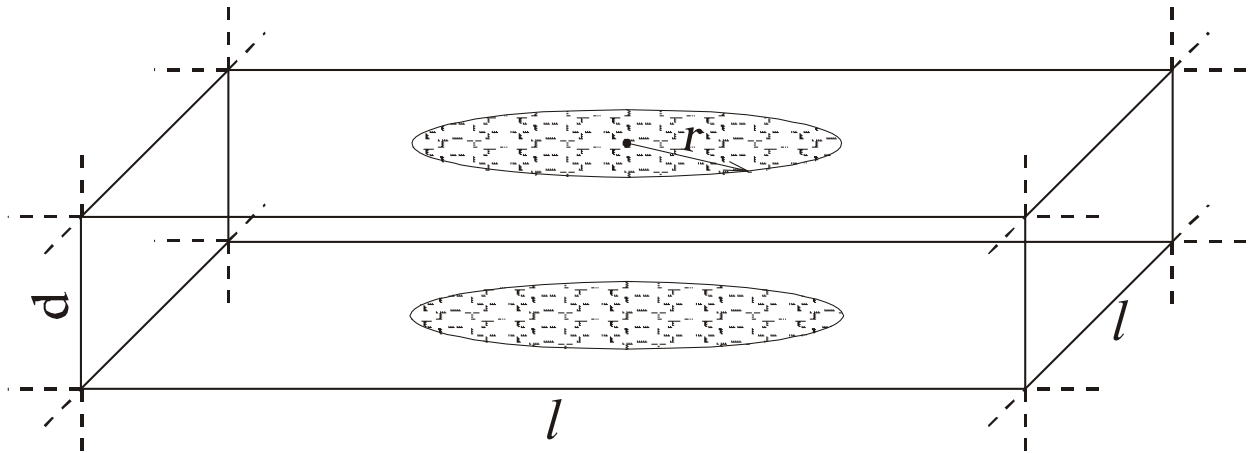


Рис. 6.4. Модель микропоры.

Таким образом, в ходе численного эксперимента молекула адсорбата могла находиться как в адсорбционной (внутри поры) так и в газовой (вне поры) фазе. В такую систему помещалось определенное (разное) количество молекул адсорбтивов и проводился молекулярно-динамический расчёт их траекторий. Пример распределения молекул между фазами и внутри микропоры приведен на мгновенном снимке (рис 6.5):

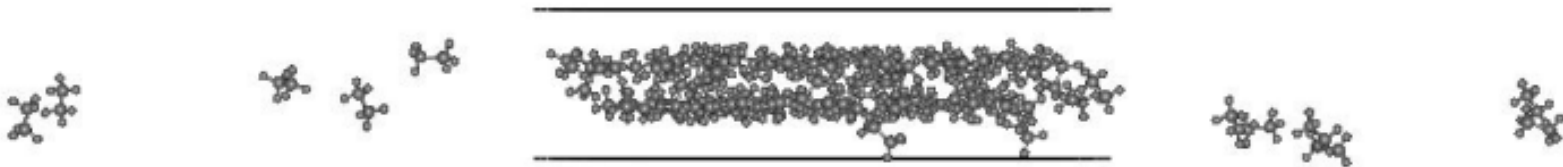


Рис. 6.5. Система, содержащая 85 молекул этана.

При расчетах следили за изменением полной энергии системы. После достижения равновесных (флуктуирующих относительно постоянных средних значений) энергий (200-400пс) через каждую пикосекунду подсчитывалось количество молекул в объемной фазе и с помощью специальной программы рассчитывалось среднее во времени количество молекул в объемной фазе (n). Оказалось, что для получения постоянных средних значений n усреднение достаточно проводить на траекториях длиной от 200–400пс до 1300–1500пс, при этом полученные значения не зависели от того, помещались ли в начальный момент времени все молекулы

в адсорбционную или газовую фазу. Это является доказательством достижения межфазового равновесия. На основании этих данных рассчитывались равновесные количества молекул в фазах (n и m). Пример приведен в таблице 6.3:

Таблица 6.3. Зависимость количеств молекул в адсорбционной (m , m_s), поверхностной (п.ф.) и паровой (n , n_s) фазах от общего количества молекул этана в гетерофазной системе.

Этан, пора 10\AA								
Число молекул	55	60	65	70	80	85	90	100
m , m_s	52.24	56.51	58.95	61.59	66.11	68.11	70.16	70.15
n , n_s	0.19	0.73	0.92	0.92	3.08	4.32	4.44	4.44
п.ф.	2.67	2.76	5.13	7.49	10.81	12.57	15.40	25.41

На основании проведенных расчетов было уточнено положение границы, разделяющей адсорбционную и объемную (объемные) фазы (краевые эффекты). Как и в феноменологической термодинамике, существует проблема: где провести границу между фазами при расчете в рамках метода полного содержания (абсолютных концентраций), поскольку адсорбционный потенциал, хотя и резко убывает с расстоянием от поверхности (в нашем случае от торцевой «поверхности» поры), но строго говоря действует и на бесконечно больших расстояниях от поверхности.

В результате, в дополнение к адсорбции в щелевидной микропоре (адсорбционная фаза), отделенной от объемной фазы границей, которую мы провели в соответствии с моделью на расстоянии $r=17\text{\AA}$, адсорбция на торцевой «поверхности» поры, аналогичная адсорбции на «внешней» поверхности микропористых адсорбентов (п. ф.) также может иметь место. Границу раздела между фазой поверхностной адсорбции и паровой фазой проводили на основании кривых зависимости общего числа молекул (n) в объемных фазах от расстояния от торцевой поверхности микропоры (рис. 6.6): .

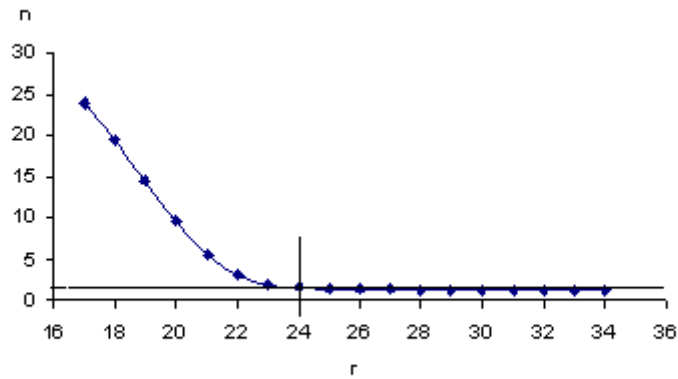


Рис 6.6. Зависимость числа молекул в равновесной объемной фазе от расстояния от центра поры и способ проведения границы раздела фаз.

В случае относительно слабо адсорбирующихся веществ (пропан, этан и т.п.) проблема определения границы раздела между поверхностной и паровой фазами не возникало, поскольку числа молекул в паровой фазе оставались практически постоянными в достаточно большом интервале изменения r . В случае сильно адсорбирующихся веществ (этанол, бензол и т.п.) количество молекул в паровой фазе заметно уменьшалось с увеличением r , в связи с чем проведение границы раздела становилось необходимым. Для приближенного определения положения границы раздела авторы применили следующую методику. Поскольку зависимости $n(r)$ близки к линейным, авторы аппроксимировали эту зависимость прямой линией и находили точку ее отрыва от основной кривой и в этой точке проводили границу раздела поверхностной и паровой фаз и определяли число молекул в паровой фазе вблизи этой границы. Увеличение длины траектории не приводило к сколько-нибудь заметному изменению этого распределения и его считали равновесным.

При последовательном увеличении общего числа молекул, заметно превышающем 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 числа молекул в микропоре (m_s) и паровой фазе (n_s) остаются постоянными (см. табл. 6.3).

Конечно, 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 от ширины щели, но их отношение 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 можно 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 (рис.6.7):

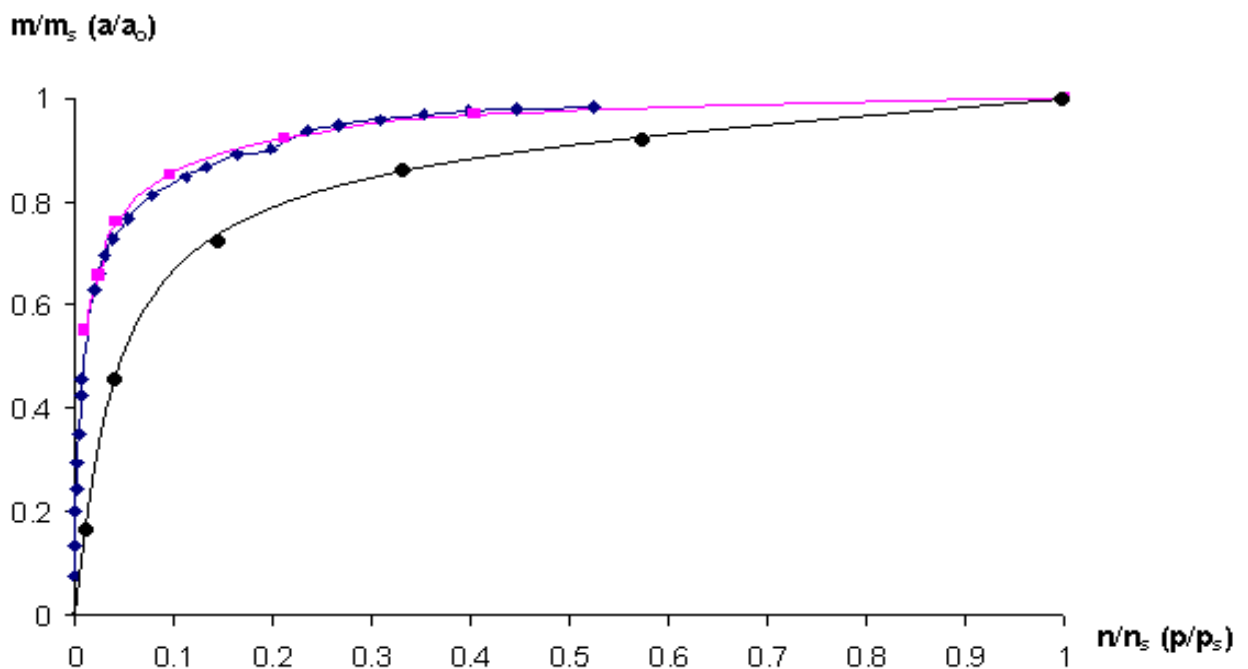


Рис. 6.7: Экспериментальная (\blacklozenge) ¹⁵ и рассчитанные в поре 10Å (\blacksquare) и 16Å (\bullet) изотермы пропана на активном угле Nuxit.

Поскольку, как описано выше, при проведении расчетов использовался достаточно хорошо обоснованный атом-атомный потенциал, 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). Поэтому, изменяя ширину модельной поры и, тем самым, энергию адсорбции, можно добиться для некоторой эффективной поры совпадения изотерм.

Для расчета диаметра эффективной поры использовалась теория объемного заполнения микропор. Экспериментальные данные для адсорбции пропана обрабатывались с помощью уравнений (5.32) и (5.35) и рассчитывалась ширина щели, как описано выше (см. лекцию V). Для полученной таким образом ширины модельной поры (1, 05нм.) был проведен расчет изотермы, которая, как видно из рисунка 6, 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 данном случае - пропана), не изменяется при переходе к другим адсорбатам и температурам для адсорбции на этом же адсорбенте (нуксит). Это демонстрируется данными, приведенными на рис. 6.8. Рассчитанная изотерма адсорбции этана на угле Nuxit в поре 10 Å также хорошо совпадает с экспериментальной. Такое же хорошее совпадение рассчитанных и экспериментальных изотерм получено для пропана, этилена, метана и углекислого газа

Аналогичные расчеты были проведены для этанола на активном угле(АУ-1). Так, при адсорбции этанола (см. рис. 6.9) рассчитанные изотермы для модельной поры шириной 16 и 10 ангстрем идут ниже экспериментальной.

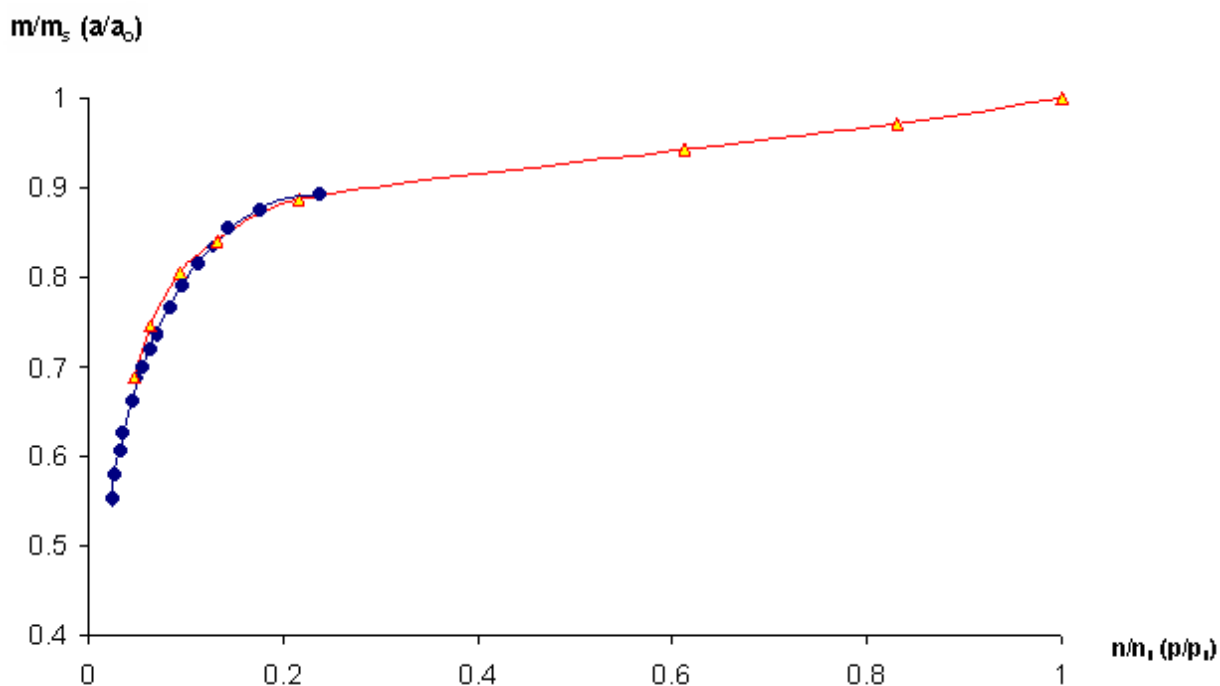


Рис.6.8: Экспериментальная (\blacklozenge)¹⁵ и рассчитанная в поре 10 Å (\blacktriangle) изотермы этана.

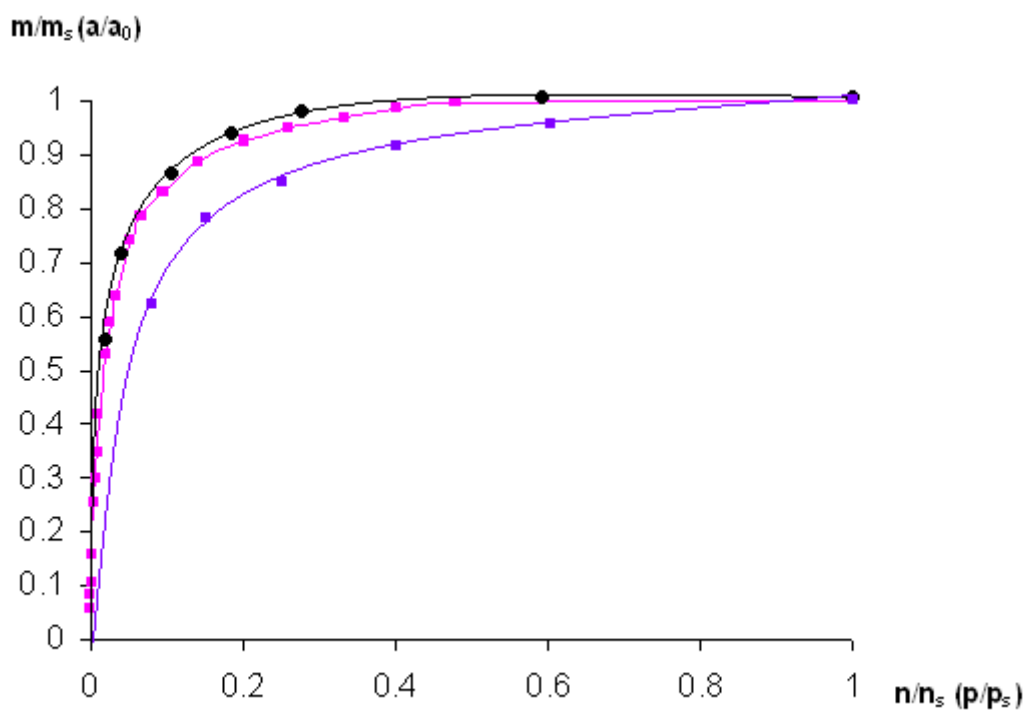


Рис. 6.9: Экспериментальная (верхняя гладкая кривая)¹⁶ и рассчитанные изотермы адсорбции этанола на АУ-1 для пор, шириной 16Å (\blacksquare), 10 Å (\blacklozenge) и 8Å (\bullet).

Для нахождения эффективной ширины модельной поры, авторы так же применили аппарат теории объемного заполнения микропор. Для данного адсорбента (АУ-1) ширина модельной поры составила 8 \AA . На рисунке 8 представлены изотермы этанола, показывающие, что при расчете в модельной поре шириной 8 ангстрем наблюдается соответствие рассчитанной и экспериментальной изотерм. Для этого же эффективного размера поры был проведен априорный расчет изотерм бензола и изооктана, которые количественно совпали с экспериментальными¹⁶.

Таким образом, в результате проведенных исследований впервые показано, что метод гетерофазной молекулярной динамики с использованием универсального силового поля OPLSAA может быть использован для априорного расчета изотерм адсорбции паров различных веществ на микропористых активных углях в широком интервале температур на основе изотермы одного (стандартного) адсорбтива при одной температуре. **Поскольку в расчетах использовался универсальный атом-атомный потенциал, разработанный метод, что очень важно с практической точки зрения, может быть распространен на априорные расчеты изотерм адсорбции компонентов бинарных и многокомпонентных смесей.**

Литература:

1. A.L.Myers, J. M. Prausnitz. *A. J. Ch. E. Journal*. **11**, 121 (1965)
2. Ch. Minka, A. L. Myers. *A. J. Ch. E. Journal*. **19**, 453 (1973)
3. А.М. Толмачев. *Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия*. **35**, № 2, 115 (1994)
4. А.М. Толмачев. *Adsorption, Science and Technology*. **10** 155 (1993)
5. А.М.Толмачев, Е.А.Пронина, М.В.Бородулина, Е.Н.Егоров, Н.Г.Крюченкова. *Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия*. **43**, № 3, 139 (2002)
6. Н.Г.Крюченкова. *Дис. канд. хим. наук*. МГУ, Москва. 1994
7. А.М.Толмачев, Д.А.Фирсов, К.М.Анучин, А.А.Фомкин. *Коллоидный журнал*. **70**, № 4, 539 (2008)
8. А.М.Толмачев, К.М.Анучин, А.А.Фомкин, Д.А.Фирсов, Т.В.Богдан, А.В.Кучеров, Г.О.Хондарь. В кн. *Расширенные тезисы XIV симпозиума по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул*. Челябинск, 2008. С.33.
9. URL: <http://dasher.wustl.edu/tinker/>
10. L.Verle. *Phys. Rev.* **159**, 98 (1967)
11. W.L.Jorgensen, D.S.Maxwell, J.Tirado-Rives. *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 11225 (1996)
12. Xu Zhitao, H.Luo Harry, D.Tieleman Peter. *Journal of Computational Chemistry*. **28**, № 3, 689 (1997)
13. М.М.Дубинин. в кн: *Адсорбция в микропорах..* Наука, Москва, 1983. С. 186
14. P.V.Hirsch. *Proc. Roy. Soc.* **A226**, 143 (1954)
15. V. Illes Szepesy. *Acta Chim. Hung.* **35**, 37, 54, 245, 373 (1963)
16. О.Г.Ларионов. *Дис. д-ра. хим. наук*. ИФХ АН СССР, Москва. 1975.