



УДК 541.183

## Описание адсорбционных равновесий

Толмачев А.М.

*Московский Государственный университет им М.В.Ломоносова, Москва*

Поступила в редакцию 11.12.2008 г

### Аннотация

В настоящем обзоре рассмотрены уравнения, наиболее широко используемые для описания адсорбционных равновесий газов, паров и компонентов растворов на адсорбентах различной структуры, и проведен их сравнительный анализ. Выделены уравнения, которые количественно описывают соответствующие изотермы адсорбции в широких интервалах величин адсорбции и позволяют получать наиболее подробную информацию о характеристиках соответствующих адсорбционных систем.

**Ключевые слова:** термодинамика адсорбции, изотермы адсорбции, молекулярные модели адсорбционных систем, микро- и макропористые адсорбенты.

In these review the equations the most wide used for description of adsorption equilibria of gases, vapors and solution components on different adsorbents were considered. The equations quantitatively described the experimental adsorption isotherms in the whole range of relative pressures and plased the most detailed information on the characteristic of corresponding adsorption systems were choosed and analysed.

**Key words:** Thermodynamic of adsorption, Isotherm of adsorption, Molecular models of adsorption systems, Micro- and macroporous adsorbents.

### 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, энергетически неоднородна (вследствие неоднородности адсорбционного поля) 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].

3. Наличие адсорбционного поля необходимо учитывать в выражении для химического потенциала, т. е. использовать **полные химические потенциалы для компонентов адсорбционной фазы** [3,4]:

$$\bar{\mu}_i = \mu_{i,ид.}^0(T, P, \bar{C}_{i,ст.}) + RT \ln \frac{c_i \gamma_i}{C_{i,ст.}} - s_i(\sigma - \sigma_0) \quad (1),$$

где ( $s_i$  - парциальная мольная площадка (объем) адсорбата,  $\sigma$  - поверхностное натяжение (внутреннее давление),  $\bar{C}_i, \bar{C}_{i,ст.}, \bar{\gamma}_i, \bar{\gamma}_{i,ст.}$  - концентрации и коэффициенты активности адсорбата в равновесном и стандартном состояниях).

При анализе межфазовых равновесий удобно использовать стандартные состояния компонента в двух фазах равновесные друг другу, например давление насыщенного пара ( $P_{is}$ ) и концентрацию чистой жидкости ( $C_i^0$ ) или адсорбата при полном насыщении адсорбента ( $\bar{C}_{i,ст.} = \bar{C}_i^0$ ). При этом стандартные части химических потенциалов компонента в равновесных фазах равны друг другу и например [5]:

$$\mu_i = RT \ln \frac{P_i \gamma_i}{P_{i,s}} = \bar{\mu}_i = RT \ln \frac{\bar{C}_i \bar{\gamma}_i}{C_{i,s}} - s_i(\sigma - \sigma_0) \quad (2)$$

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

1. **Метода избытков Гиббса** - 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**, 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 при выборе модели для перехода к методу полного содержания.**

Применение **метода избытков Гиббса** [1] к адсорбционным системам подробно проанализировано в монографии А.А. Лопаткина [2] и мы не будем рассматривать его подробно. Отметим лишь следующее:

Поскольку в случае адсорбции газов и паров при небольших (до нескольких атмосфер) давлениях последний терм в правой части уравнения, связывающего избыточные ( $\Gamma$ ) и абсолютные (в расчете на единицу веса адсорбента ( $g$ ) в рамках метода полного содержания) величины адсорбции,

$$\bar{c} = \Gamma + \frac{\bar{V}c}{g} \quad (3)$$

исчезающе мал 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:

$$\bar{c}^{-0} = \frac{\bar{V}^{-0}}{v} \quad (4)$$

где  $\bar{V}^{-0}$  - мольный объем адсорбата в адсорбционной фазе (обычно его принимают равным мольному объему чистого жидкого адсорбтива),  $\bar{V}$  - объем адсорбционной фазы.

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).

При адсорбции бинарных жидких растворов связь между избыточными и абсолютными величинами адсорбции компонентов описывается уравнениями [6,7]:

$$\bar{c}_1 = \frac{\Gamma_1^x + x_1 \bar{c}_2^{-0}}{1 - x_1 \left(1 - \frac{\bar{c}_2^{-0}}{c_1}\right)}; \quad \bar{c}_2 = \frac{-\Gamma_1^x + x_2 \bar{c}_1^{-0}}{1 - x_2 \left(1 - \frac{\bar{c}_1^{-0}}{c_2}\right)} \quad (5),$$

где  $x_i$  – мольные доли компонентов раствора.

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

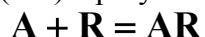
$$\bar{v}_i = v_{0i} \quad (6)$$

Соотношения (5) легко могут быть обобщены на случай адсорбции из многокомпонентных растворов.

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

**Термин «полное содержание»** появился в литературе в последней четверти прошлого века, однако, по мнению автора его основы были впервые сформулированы именно Ленгмюром [8], 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 (R), как компонента этой фазы**, концентрация которого изменялась при адсорбции за счет перехода свободных адсорбционных центров поверхности в адсорбционные комплексы адсорбат – адсорбент (AR) 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 абсолютные.

Различные варианты выбора значений  $\bar{V}$  или  $\bar{c}_i$  подробно обсуждены в литературе [6-14]. Поскольку этот выбор различен для адсорбентов различных типов, рассмотрим основные типы адсорбентов.

В соответствии с широко используемой классификацией типов адсорбентов, предложенной М.М. Дубининым [11], 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.

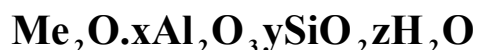
- микропористые адсорбенты с бимодальным распределением микропор по размерам ( $0.5 \leq r \leq 1.5$  и  $1.5 \leq r \leq 2.0$  нм.): некоторые типы активных углей.

- 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.

Наиболее общим и термодинамически обоснованным способом выбора  $\bar{V}$  является метод, предложенный О.Г. Ларионовым [6]. Идея метода очень проста – она основана на сопоставлении значений ( $\Delta G^e$ ,  $\Delta H^e$ ,  $\Delta S^e$ ), рассчитываемых для всей системы с объемом  $V_0$  в целом по экспериментальным зависимостям избыточной адсорбции от состава объемной фазы по методу избытков Гиббса и по методу полного содержания. Очевидно, что во втором случае значения термодинамических функций будут зависеть от выбора значений  $\bar{V}$  или  $\bar{c}_{0i}$  (например  $\Delta G_{н.с.} = \bar{V}\Delta\bar{G} + (V_0 - \bar{V})\Delta G$ ), и, варьируя последние, находят такие их значения, при которых зависимости термодинамических функций от состава объемной фазы совпадают.

**Наиболее точно выбор  $\bar{V}$  может быть сделан в случае микропористых адсорбентов**, особенно для цеолитов, кристаллических алюмосиликатов, общей формулы



в которых объем микропор, занимаемый адсорбатом (в приведенной формуле – водой), может быть рассчитан из кристаллографических данных. Применение метода Ларионова (и других методов) показало, что практически всегда значения

$\bar{C}_{0i}$  соответствуют адсорбции в микропорах и объем последних может быть найден как по адсорбции паров при относительно низких температурах и, соответственно, давлениях насыщенных паров чистых жидких адсорбтивов ( $P_{i,s}$ ), так и по данным об адсорбции растворов.

В первом случае находят значения  $\bar{C}_{0i}$ , практически равное  $\Gamma_{0i}$  по (3), как значение адсорбции при  $P=P_{i,s}$  по уравнению Дубинина – Радускевича [11] (см. ниже) и затем

$$\bar{V} = \bar{C}_{0i} v_{0i}, \quad (7)$$

где  $v_{0i}$  - мольный объем жидкого адсорбтива при соответствующей температуре.

**Именно использование  $v_{0i}$  вместо мольного объема адсорбата приводит к соответствию кристаллографических и рассчитанных по (7) значений  $\bar{V}$ .**

Во втором случае значения  $\bar{C}_{0i}$  находят по методу Ларионова по данным об избыточных изотермах адсорбции компонентов растворов. Найденные по обоим способам значения  $\bar{C}_{0i}$  практически совпадают, что подтверждает надежность метода Ларионова.

**При адсорбции газов на мезо- и макропористых адсорбентах** практически всегда реализуется монослойная адсорбция. В этих случаях значения  $\bar{C}_{0i}$  совпадают с емкостью монослоя  $a_{i,m}$ , которая находится из экспериментальных данных (см. ниже).

**При адсорбции паров на мезо- и макропористых адсорбентах** объем адсорбционной фазы величина переменная, поскольку реализуется полислойная адсорбция, и метод полного содержания не может быть, строго говоря, использован. **Однако, при относительно низких давлениях паров весьма часто принимают, что избыточные величины адсорбции совпадают с абсолютными.**

**При адсорбции из растворов на мезо- и макропористых адсорбентах** для определения  $\bar{V}$  или  $\bar{C}_{0i}$  используют метод Ларионова и, используя найденные из данных по адсорбции паров значения емкости монослоя, его часто выражают в числе слоев ( $n$ ):

$$n = \bar{C}_{0i} / a_{i,m}$$

**Как правило,  $n$  оказывается равным единице и, очень редко, двум или трем.**

Недавно к методу Ларионова добавился еще один способ определения  $\bar{V}$  или  $\bar{C}_{0i}$ . Он основан на использовании решеточной модели Оно – Кондо, позволяющей осуществлять расчеты зависимости составов адсорбционных слоев от состава объемной фазы [10]. При этом к собственно адсорбционной фазе необходимо отнести те слои, составы которых отличаются сколько – нибудь заметно от состава объемной фазы. Как правило, оба метода дают хорошо согласующиеся результаты.

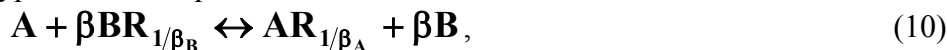
## Описание адсорбционных равновесий

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 на основании уравнений строгой термодинамической теории адсорбции. Такая теория в рамках метода полного содержания была разработана автором настоящего обзора в виде стехиометрической теории адсорбции (СТА), подробно описанной в работах [3,4,15,16].

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



и конкурентной адсорбции:



$$\text{Причем: } \beta_i = \frac{s_R}{s_{iR}}, \quad \beta = \frac{\beta_B}{\beta_A} = \frac{s_{AR}}{s_{BR}}. \quad (11)$$

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<sub>R</sub>** выбирается произвольно, но она сохраняется неизменной для данного адсорбента, независимо от природы адсорбатов и соответствующих значений **s<sub>iR</sub>**. 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

$$\sum_i s_{iR} \bar{n}_{iR} + s_R \bar{n}_R = \bar{V}, \quad (12)$$

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

Равновесие адсорбции описывается уравнениями типа закона действующих масс, отличающихся от классического варианта последних лишь тем, что  $\beta_i, \beta$  зависят в общем случае от температуры.

Так, при однокомпонентной адсорбции

$$\bar{K}_i = \frac{\bar{z}_{iR} \bar{\gamma}_{iR}}{\bar{z}_i \bar{\gamma}_i (\bar{z}_R \bar{\gamma}_R)^{1/\beta_i}} = K_i \frac{\bar{\gamma}_{iR}}{\bar{\gamma}_R^{-1/\beta_i}} \quad (13)$$

При адсорбции из двухкомпонентных объемных фаз записываются два уравнения (13) для компонентов **A** и **B**, а кроме того условие равновесия процесса конкурентной адсорбции:

$$\bar{K} = \frac{\bar{z}_{AR} \bar{\gamma}_{AR} (\bar{z}_B \bar{\gamma}_B)^\beta}{\bar{z}_A \bar{\gamma}_A (\bar{z}_{BR} \bar{\gamma}_{BR})^\beta} = K \frac{\bar{\gamma}_{AR}}{\bar{\gamma}_{BR}^\beta} \quad (14)$$

При многокомпонентной адсорбции добавляются соответствующие уравнения (13) и (14).

Здесь и далее  $\bar{K}_i(T)$ ,  $\bar{K}(T)$ ,  $K_i(T, \bar{z}_{iR})$ ,  $K(T, \bar{z}_{AR}, \bar{z}_{BR})$  — термодинамические константы и коэффициенты равновесия процессов (8,9) и (10), соответственно,  $\bar{z}_i, \bar{z}_{iR}, \bar{z}_R$  — безразмерные концентрации ( $\bar{z}_i = p_i/p_{is}$ ,  $\bar{z}_{iR} = \bar{c}_{iR}/\bar{c}_{iR}^0$ ,  $\bar{z}_R = \bar{c}_R/\bar{c}_R^0$ ),  $\bar{\gamma}_i, \bar{\gamma}_R, \bar{\gamma}_{iR}$  — соответствующие коэффициенты активности.

Очевидно, что численные значения  $\bar{K}_i, \bar{K}, K_i, K$  и соответствующих изменений термодинамических функций, характеризующих процессы (8-10), зависят от способа выбора значений  $\bar{c}_R, \beta_i, \beta$  и стандартных состояний компонентов в каждой из фаз. **Неизменность такого выбора всех перечисленных величин обеспечивает термодинамическую согласованность данных по одно- и многокомпонентной адсорбции различных адсорбтивов на данном адсорбенте [3].**

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.

### Адсорбция газов и паров на макропористых адсорбентах.

Как уже упоминалось выше, простейшим и, одновременно, важнейшим классическим уравнением равновесия адсорбции газа является уравнение Ленгмюра, полученное в рамках метода полного содержания для монослойной идеальной адсорбции.

В рамках модели Ленгмюра [8] адсорбция рассматривается как присоединение каждой молекулы адсорбата (А) к одному адсорбционному центру (R) адсорбента с образованием адсорбционного комплекса (AR), т. е. как квазихимическая реакция, равновесие которой может быть записано в виде

$$K = \frac{\bar{c}_{AR}}{P_A (\bar{c}_{AR} - \bar{c}_{AR}^0)} \quad \text{или} \quad \bar{c}_{AR} = \frac{K \bar{c}_{AR}^0 P_A}{1 + K P_A} \quad (15)$$

Несмотря на то, что положения модели Ленгмюра выполняются крайне редко, уравнения (15) 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  $P_i \rightarrow 0$ :**

$$\bar{c}_{AR} = K \bar{c}_{AR}^0 P_A \quad (16),$$

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

$$K = \frac{K_B}{K_A} = \frac{\bar{c}_{AR} P_B}{\bar{c}_{BR} P_A} \quad \text{или} \quad \bar{c}_{AR} = \frac{K_A \bar{c}_{AR}^0 P_A}{1 + K_A P_A + K_B P_B} \quad (17)$$

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 (17) 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, широко известно как уравнение БЭТ [17], для небольших давлений, когда избыточная ( $\Gamma$ ) и абсолютная ( $\bar{c}$  или  $\bar{c}_{iR}$ ) адсорбции практически совпадают, имеет вид

$$\bar{c} = \Gamma = \frac{a_m C P / P_s}{(1 - P / P_s) [1 + (C - 1) P / P_s]} \quad (18)$$

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

Или в линейной форме:



$$\frac{P/P_s}{\bar{c}(1 - P/P_s)} = \frac{1}{a_m C} + \frac{C-1}{a_m C} P/P_s \quad (19)$$

Очевидно, что из линейной зависимости (19) можно найти и константу  $C$  и емкость монослоя.

Уравнение БЭТ термодинамически некорректно, что признавали и его авторы [18]. 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 [19], 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):

$$\Gamma = \bar{c} = \frac{a_m^* C^* P/P_s}{(1 + C^* P/P_s)(1 - P/P_s)^{1/2}} \quad (20)$$

И в линейной форме:

$$\frac{P/P_s}{\bar{c}(1 - P/P_s)^{1/2}} = \frac{1}{a_m^* C^*} + \frac{1}{a_m^*} P/P_s \quad (21)$$

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

Уравнение (18) 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 (20) интервал значительно шире: 0.03 – 0.7, что, конечно, повышает надежность определения  $a_m$ . При этом наиболее надежные и совпадающие результаты получаются для систем с константами  $C$ (БЭТ) порядка 50 и больше.

**Несмотря на термодинамическую корректность и определенные преимущества уравнение Арановича заменяет уравнение БЭТ медленнее, чем следовало бы.**

На рис. 1-2 приведены в качестве примера изотермы полимолекулярной адсорбции  $CCl_4$  и бензола, а также результаты их описания уравнениями (19) и (21), а в таблице 1 приведены параметры этих уравнений и интервалы относительных давлений, в которых уравнения описывают экспериментальные данные [20], для разнообразных систем:

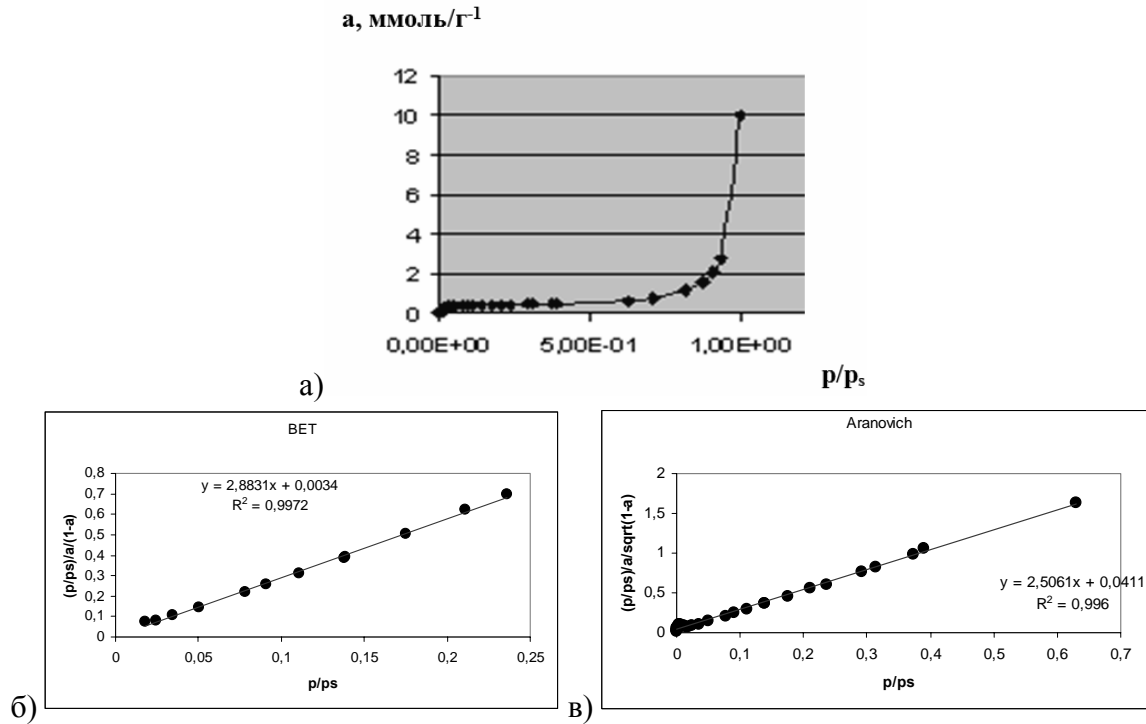


Рис. 1. Изотерма  $\text{CCl}_4$  на графитированной саже (а) и ее описание уравнениями (19) (б) и (21) (в)

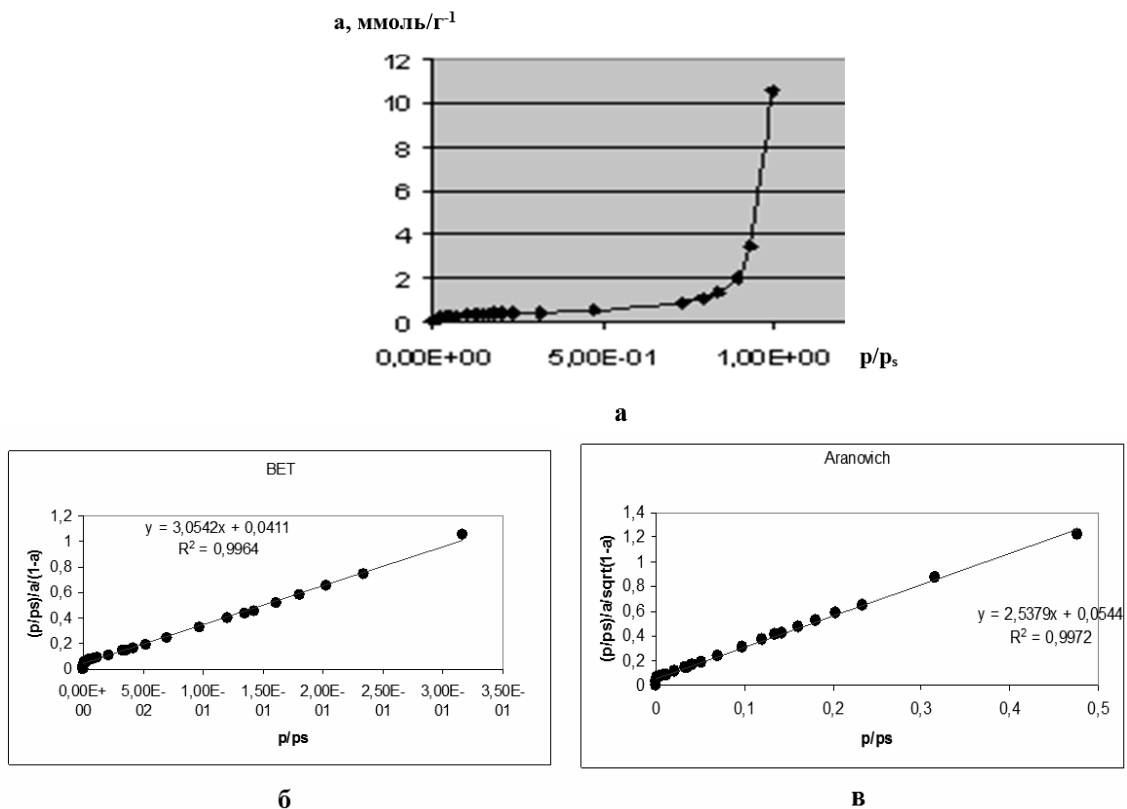


Рис. 2. Изотерма бензола на графитированной саже (а) и ее описание уравнениями (19) (б) и (21) (в)

Таблица 1. Константы уравнений (18-21) и интервалы описания [(p/ps)<sub>1</sub>-(p/ps)<sub>2</sub>] экспериментальных данных для различных адсорбционных систем на макропористых адсорбентах при различных температурах (К).

| №  | Система   | 18, 19         |      |                     |                     | 20, 21           |      |                     |                     |
|----|---|----------------|------|---------------------|---------------------|------------------|------|---------------------|---------------------|
|    |   | a <sub>m</sub> | C    | (p/ps) <sub>1</sub> | (p/ps) <sub>2</sub> | a <sub>m</sub> * | C*   | (p/ps) <sub>1</sub> | (p/ps) <sub>2</sub> |
| 1  | Ц-C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> -СК-293                | 0,48           | 2,03 | 0,050               | 0,30                | 1,96             | 0,50 | 0,050               | 0,25                |
| 2  | CCl <sub>4</sub> -Mg(OH) <sub>2</sub> ,500К-298         | 1,07           | 2,20 | 0,148               | 0,50                | 3,72             | 0,67 | 0,200               | 0,78                |
| 3  | N <sub>2</sub> -целлюлоза-77.3                          | 0,18           | 3,00 | 0,072               | 0,29                | 0,52             | 2,85 | 0,072               | 0,29                |
| 4  | Ц-C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> -кварц-273             | 1,51           | 3,04 | 0,015               | 0,50                | 3,24             | 1,45 | 0,038               | 0,60                |
| 5  | CCl <sub>4</sub> - кремнезем-293                        | 2,89           | 3,20 | 0,040               | 0,48                | 9,51             | 0,94 | 0,040               | 0,85                |
| 6  | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> -кремнезем,1273К-293      | 4,28           | 3,71 | 0,050               | 0,40                | 10,7             | 1,36 | 0,050               | 0,40                |
| 7  | H-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> -ISH,298К-273          | 1,69           | 3,74 | 0,100               | 0,60                | 7,94             | 0,64 | 0,150               | 0,81                |
| 8  | CF <sub>4</sub> -полипропилен-145                       | 9,46           | 3,82 | 0,101               | 0,40                | 24,9             | 1,33 | 0,101               | 0,67                |
| 9  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH-сажа-303               | 0,61           | 10,1 | 0,230               | 0,42                | 0,85             | 9,01 | 0,230               | 0,65                |
| 10 | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> -силикагель-298           | 2,09           | 20,8 | 0,122               | 0,29                | 3,19             | 9,29 | 0,025               | 0,29                |
| 11 | CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub> -кремнезем-L-240        | 1,03           | 20,9 | 0,020               | 0,53                | 1,87             | 6,66 | 0,076               | 0,83                |
| 12 | N <sub>2</sub> -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 | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> -MCA1-298-                | 0,08           | 22,7 | 0,060               | 0,41                | 0,09             | 22,4 | 0,252               | 0,89                |
| 15 | O <sub>2</sub> -сажа-Sterleng-FT-77.5                   | 3,17           | 23,2 | 0,470               | 0,49                | 4,74             | 10,6 | 0,234               | 0,70                |
| 16 | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> -силикагель-293           | 0,81           | 23,5 | 0,108               | 0,48                | 1,41             | 6,65 | 0,108               | 0,73                |
| 17 | N <sub>2</sub> -ПВХ-85                                  | 0,06           | 24,2 | 0,029               | 0,28                | 0,07             | 17,3 | 0,118               | 0,28                |
| 18 | CCl <sub>4</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -296.5 | 0,77           | 24,9 | 0,025               | 0,30                | 1,01             | 14,9 | 0,036               | 0,30                |
| 19 | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> -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 | CHCl <sub>3</sub> F-стекло-195                          | 3,08           | 30,9 | 0,100               | 0,60                | 5,21             | 9,04 | 0,050               | 0,60                |
| 22 | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> -кварц-293                | 1,63           | 32,6 | 0,124               | 0,45                | 2,34             | 15,5 | 0,171               | 0,69                |
| 23 | C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl-кремнезем-273          | 0,22           | 32,7 | 0,280               | 0,31                | 0,39             | 8,54 | 0,040               | 0,60                |
| 24 | O <sub>2</sub> -рутил-90.4                              | 0,15           | 44,5 | 0,014               | 0,13                | 0,16             | 38,1 | 0,021               | 0,13                |
| 25 | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> -сажа-303                 | 0,32           | 75,3 | 0,030               | 0,32                | 0,39             | 46,7 | 0,002               | 0,48                |
| 26 | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> -кварц-293                | 2,70           | 75,5 | 0,250               | 0,29                | 4,40             | 13,2 | 0,050               | 0,80                |
| 27 | Ag-силикагель-77.2                                      | 9,29           | 77,0 | 0,070               | 0,38                | 11,3             | 52,1 | 0,11                | 0,74                |
| 28 | N <sub>2</sub> -силохром С120-77                        | 21,1           | 118  | 0,038               | 0,24                | 24,7             | 67,0 | 0,038               | 0,24                |
| 29 | N <sub>2</sub> -кремнезем-78                            | 9,59           | 347  | 0,040               | 0,45                | 12,1             | 166  | 0,050               | 0,75                |
| 30 | CCl <sub>4</sub> -сажа-318                              | 0,34           | 662  | 0,030               | 0,25                | 0,39             | 62,6 | 0,080               | 0,69                |

### Адсорбция газов и паров на микропористых адсорбентах

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 СТА при различных допущениях о концентрационной зависимости коэффициентов активности. При адсорбции газов (P<sub>ст.</sub>=1):

Для модели регулярного адсорбционного раствора:

$$\ln \bar{\gamma}_{iR} = \alpha \left( \frac{\bar{C}_{iR}}{\bar{C}_{iR}^0} \right)^2, \quad \ln \bar{\gamma}_R = \alpha \left( 1 - \frac{\bar{C}_{iR}}{\bar{C}_{iR}^0} \right)^2 \quad (22)$$

( $\alpha$  - константа) и уравнение (13) сводится к виду ( $\gamma_i = 1$ ) [21]:

$$\ln P = -\ln K + \ln \frac{i}{1-i} - 2\theta, \quad i = \frac{\bar{C}_{iR}}{\bar{C}_{iR}^0} \quad (23)$$

При адсорбции на микропористых адсорбентах концентрационные зависимости коэффициентов активности адсорбатов могут быть представлены для большой группы веществ в виде:

$$\bar{\gamma}_{iR} = \bar{C}_{iR}^{-g_i-1}, \quad \bar{\gamma}_R = \bar{C}_R^{-g_R-1} \quad (24)$$

причем  $g_i, g_R$  (осмотические коэффициенты) сохраняют постоянные значения в широком интервале изменения  $\bar{C}_{iR} > \bar{C}_{iR}^0$ , а при  $\bar{C}_{iR} \rightarrow \bar{C}_{iR}^0, g_i \rightarrow 1$  (при  $\bar{C}_{iR} \rightarrow 0, g_R \rightarrow 1$ ). Поскольку  $g_R = \beta g_i$ , то при подстановке (24) в (13) (при  $\gamma_i = 1$ ) могут быть получены соотношения, аналогичные по форме уравнениям Кисарова-Коена [22] и осмотической теории адсорбции [21, 23]:

$$g \ln P = -g \ln K + \ln \frac{i}{1-i} \quad (25),$$

которые удовлетворительно описывают изотермы адсорбции на микропористых адсорбентах. В случае адсорбции паров уравнения (23) и (25) несколько видоизменяются: к левым и правым частям уравнений добавляются  $-\ln P_s$  и, одновременно, вводится коэффициент  $k < 1$ , поскольку  $\theta$  при давлении насыщенного пара не равно единице [3]:

$$\ln(P/P_s) = -\ln(K/P_s) + \ln \frac{i}{1-ki} - 2\theta \quad (23a)$$

$$g \ln(P/P_s) = -g \ln(K/P_s) + \ln \frac{i}{1-ki} \quad (25a)$$

Результаты описания экспериментальных изотерм уравнениями (23a) и (25a) в сопоставлении с другими уравнениями представлены в таблицах 4-8.

**Рассмотренные выше уравнения в рамках соответствующих моделей являются термодинамически строгими. Однако, наиболее широко при анализе адсорбции паров на микропористых адсорбентах используются уравнения ТЕОРИИ ОБЪЕМНОГО ЗАПОЛНЕНИЯ МИКРОПОР (ТОЗМ), развитой академиком М.М. Дубининым и его учениками [11].**

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

Концепция объемного заполнения микропор приводит к четкому понятию величины предельной (максимальной) адсорбции  $a_0$ , отвечающему заполнению всего адсорбционного пространства микропор адсорбированными молекулами. Величина  $a_0$ , естественно, зависит от температуры, и эта зависимость определяется термическим коэффициентом предельной адсорбции  $\alpha$ , который практически постоянен в широком интервале температур. Если предельная величина адсорбции  $a_0^0$  экспериментально определена для некоторой температуры  $T_0$ , то предельные величины адсорбции  $a_0$  для других температур  $T$  могут быть рассчитаны:

$$a_0 = a_0^0 \exp[-\alpha(T - T_0)] \quad (26)$$

Для вычисления  $a_0$  по уравнению (26) необходимо знать термический коэффициент предельной адсорбции  $\alpha$ . Николаев и Дубинин предложили [24] эмпирическое уравнение:

$$\alpha = \frac{\ln\left(\frac{a_0^0}{a_0^*}\right)}{(T_{кр} - T_{кп})} = \frac{\ln\left(\frac{\rho_0}{\rho_{кр}^*}\right)}{(T_{кр} - T_{кп})} \quad (27)$$

Рахмуковым и Серпинским было проведено экспериментальное исследование зависимости предельных величин адсорбции  $a_0$  от температуры для системы *n*-пентан-цеолит NaX [25]. Авторы показали, что экспериментальный термический коэффициент предельной адсорбции  $\alpha$  практически совпадает с вычисленным по формуле (27). В дальнейшем оказалось возможным в расчетах взамен величины адсорбции  $a$  пользоваться безразмерным параметром  $\theta$ , выражающим в данном

случае степень заполнения микропор. По определению  $\theta = \frac{a}{a_0}$ .

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

Основной термодинамической функцией является дифференциальная максимальная мольная работа адсорбции  $A$ , равная со знаком минус изменению энергии адсорбции Гиббса  $\Delta G$ :

$$A = -\Delta G = RT \ln\left(\frac{p_s}{p}\right) = RT \ln\left(\frac{f_s}{f}\right) \quad (28)$$

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

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

Принимая температурную инвариантность уравнения (28) и используя известное в математической статистике распределение Вейбула, Дубинин и Астахов получили термическое уравнение адсорбции в аналитической форме [26]:

$$a = a_0 \exp\left[-\left(\frac{A}{E_0}\right)^n\right] \quad (29)$$

или в линейной форме:

$$\ln a = \ln a_0 - \left( \frac{1}{E_0^n} \right) A^n = \ln a_0 - \left( \frac{RT}{E_0} \right)^n \ln^n \frac{P_s}{P} \quad (30),$$

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. Отклонения от линейной зависимости в области малых величин адсорбции связано с тем, что уравнение (30) 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.

**Уравнение (30) является эмпирическим**, поскольку основано на допущении о возможности использования распределения Вейбула для описания распределения заполнения микропор  $\theta$  по дифференциальной мольной работе адсорбции  $A$ . Более того оно термодинамически некорректно, так как при  $P$ , стремящемся к нулю, не дает уравнения Генри.

Однако, в отличие от уравнения БЭТ, основное уравнение ТОЗМ количественно описывает изотермы адсорбции паров на микропористых углях (в интервале  $0.15 < \theta < 1$ ) и цеолитах (в интервале  $0.4 < \theta < 1$ ) (см. таблицы 4-8).

**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

$$E_{0i} / E_{0j} = I_{ij} \quad (31),$$

а коэффициенты подобия  $I_{ij}$  с хорошей точностью могут быть рассчитаны по соотношению

$$I_{ij} = \frac{\Pi_i}{\Pi_j} \quad (31a),$$

где  $\Pi_i, \Pi_j$  – паракоры соответствующих адсорбтивов.

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

$$a_0 = \frac{W_0}{V_0} \quad (32)$$

Поскольку отношения плотностей адсорбатов и адсорбтивов для больших групп веществ практически одинаковы и в (32) можно использовать табличные значения мольных объемов жидких адсорбтивов ( $V_0$ ). При этом значения объема микропор ( $W_0$ ) **находятся с ошибкой, зависящей от соотношения мольных 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 ( $I$ ), оцененной по данным углового рассеяния электронов, было установлено эмпирическое соотношение:

$$I = \frac{B}{E_{0, \text{бензол}}} = \frac{26.056 - 1.53 \cdot 10^{-5} E_{0, \text{бензол}}^{3.5}}{E_{0, \text{бензол}}} \quad (33)$$

Недавно было показано [27], что в случае цеолитов коэффициенты подобия при использовании азота в качестве стандартного пара с хорошей точностью могут быть рассчитаны по соотношению

$$I_{i, N_2} = 0,359 \cdot 10^{30} \alpha_{N_2} \frac{\bar{E}_{N_2} \Pi_i}{\bar{E}_i \Pi_{N_2}} \quad (34),$$

где:  $\bar{E}_{N_2}$ ,  $\bar{E}_i$  - потенциалы ионизации молекулы азота и адсорбтива (эВ),  $\alpha_{N_2}$  - поляризуемость молекул азота, причем подобие характеристических кривых в случае адсорбции на цеолитах выполняется в существенно большем интервале изменения величин адсорбции ( $0.2 < \Theta < 0.9$ ), чем уравнение (30).

Важно отметить, что экстраполяция линейной зависимости

$$\ln P_s = A - B/T \quad (35)$$

в закритическую область температур ( $T > T_{\text{кр. на } 100-150 \text{ градусов}}$ ) позволяет использовать уравнения Дубинина-Астахова для описания адсорбции газов на микропористых адсорбентах, используя в (30) вместо  $P_s$  значения  $P(T)$ , найденные по (35) [28,29].

Отметим в заключение, что в случае невыполнения постулата о температурной инвариантности характеристических кривых температурная зависимость адсорбции на микропористых углях и цеолитах может быть рассчитана на основании установленной экспериментально в работах А.А. Фомкина и соотр.[13,30] «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:

$$\ln P = \bar{A} - \frac{\bar{B}}{T} \quad (36),$$

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

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 адсорбата. В случае цеолитов неоднородность адсорбционных центров в полостях цеолитов будет проявляться только при адсорбции небольших молекул ( $N_2$ , Ar, Xe,  $CH_4$ ), однако, для адсорбатов с молекулами больших размеров (этан и т. д.) эта неоднородность уже не должна заметно проявляться [31]. В соответствии с этим уравнения модели, которые для двухслойной адсорбции сводятся (все виды взаимодействий для вакансий равны нулю:  $\bar{\epsilon}_{0j}, \bar{\epsilon}_{ij}, \bar{\epsilon}_{ij}, \bar{\epsilon}_{jj} = 0$ ) к виду [32]:

$$\ln \frac{N_1(n)[1 - N_1(\infty)]}{N_1(\infty)[1 - N_1(n)]} + L(n) \frac{\bar{\epsilon}_{01}}{kT} + \frac{\bar{\epsilon}_{11}}{kT} [z_r N_1(n) + z_b N_1(n+1) - z_0 N_1(\infty)] = 0 \quad (37)$$

$$\bar{c}_{1R} = \Gamma_1 = a_{1,m} \sum_n [N_1(n) - N_1(\infty)] \quad (38)$$

$$N_1(\infty) = \frac{\rho_n}{\rho_{ж}} \frac{P}{P_s} \quad (39)$$

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

В уравнениях (37-39):  $\Gamma_1$ -избыточная адсорбция 1-го компонента (моль.кг.<sup>-1</sup>);  $a_{i,m}$ - емкость монослоя;  $N_1(\infty)=X_1$ ,  $N_1(n)$  - мольные доли первого компонента в равновесном растворе и в соответствующем адсорбционном слое;  $\bar{\epsilon}_{ij}$ ,  $\bar{\epsilon}_{ij}$ ,  $\bar{\epsilon}_{0i}$  – энергии взаимодействия адсорбат-адсорбат в объемном и адсорбированном растворах и адсорбат-адсорбент;  $g$ - навеска адсорбента (кг.);  $L(n)$ - коэффициент, зависящей от числа слоев адсорбата в щелевидной поре. Поскольку энергия взаимодействия молекул адсорбата с поверхностью поры убывает с номером слоя, как  $n^3$ ,  $L(n)=1.12$  для двухслойной модели,  $z_0$  - общее координационное число, равное 12,  $z_r = 6$  и  $z_b = 3$  координационные числа, характеризующие взаимодействия молекулы в адсорбционном слое и с молекулами в соседних слоях .

Отметим, что уравнение (39) определяет ( $\rho_i$ - плотности пара и жидкого адсорбтива) мольную долю адсорбтива в объемной фазе, которая рассматривается как бинарный раствор вакансий и адсорбтива.

Примеры описания экспериментальных изотерм уравнениями (37-39) в сопоставлении с другими уравнениями представлены в таблицах 4-8.

Отметим, однако, что уравнения (37-39), выгодно отличаются от уравнений (23а-35а), 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 2 и 3), 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  $\{L(n), \bar{\epsilon}_{0i}\}$  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 ( $\bar{c}_{iR}^0 = a_0$ ), из теплот испарения жидких адсорбтивов ( $\bar{\epsilon}_{ii}$ ) и теплот адсорбции на саже ( $\bar{\epsilon}_{0i}$ ), приведены в таблице 2 [33].

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 ( $\bar{\epsilon}_{01}$ ) возрастает. Различие значений энергий взаимодействия адсорбат – адсорбат для объемных и



адсорбированных растворов косвенно указывает на различие структурных характеристик соответствующих фаз.

Таблица 2. Сравнение параметров уравнений (37,38), рассчитанных для однослойной (П-1L,  $l \approx 0.5$  нм.) и двухслойной (П-2L,  $l \approx 1.0$  нм.) моделей, с найденными по ТОЗМ для адсорбции азота при  $T=77$  К на активных углях (АУ-1 – АУ-4) и из теплот адсорбции на саже и теплот испарения (П\*).

| АУ | Параметры                  | П*    | П-1L          | П-2L          | АУ | Параметры                  | П*    | П-1L          | П-2L          |
|----|----------------------------|-------|---------------|---------------|----|----------------------------|-------|---------------|---------------|
| 1  | $\bar{C}_{iR}^0$           | 7.55  | 7.9           | 7.7           | 3  | $\bar{C}_{iR}^0$           | 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          |
|    | $\bar{\epsilon}_{01} / kT$ | -19.0 | -12.4         | -21.4         |    | $\bar{\epsilon}_{01} / kT$ | -19.0 | -10.6         | -19.2         |
|    | <b>I</b>                   | 0.86  | $\approx 0.5$ | $\approx 1.0$ |    | <b>I</b>                   | 1.0   | $\approx 0.5$ | $\approx 1.0$ |
| 2  | $\bar{C}_{iR}^0$           | 8.9   | 9.2           | 9.1           | 4  | $\bar{C}_{iR}^0$           | 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          |
|    | $\bar{\epsilon}_{01} / kT$ | -19.0 | -12.0         | -22.3         |    | $\bar{\epsilon}_{01} / kT$ | -19.0 | -9.0          | -17.0         |
|    | <b>I</b>                   | 0.82  | $\approx 0.5$ | $\approx 1.0$ |    | <b>I</b>                   | 1.2   | $\approx 0.5$ | $\approx 1.0$ |

Данные таблицы 3 показывают, что расчет температурной зависимости адсорбции также может быть проведен с удовлетворительной точностью.

Таблица 3. 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 [33].

| Системы                       | Параметры |                  |                           |                           |                           |
|-------------------------------|-----------|------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
|                               | А,Б       | $\bar{C}_{iR}^0$ | $-\bar{\epsilon}_{01}/kT$ | $-\bar{\epsilon}_{11}/kT$ | <b>q</b> ·10 <sup>2</sup> |
| $CH_4$ -ПАУ-10, $T_1=150$ К   | А         | 11.45            | 11.7                      | 0.75                      | 0.15                      |
|                               | Б         | 11.47            | 12.6                      | 0.82                      | 0.19                      |
| $C_3F_8$ -ПАУ-10, $T_1=295$ К | А         | 3.51             | 12.8                      | 0.5                       | 0.21                      |
|                               | Б         | 3.48             | 13.1                      | 0.47                      | 0.22                      |
| $C_6H_6$ -АУ-1, $T_1=338$ К   | А         | 4.51             | 14.0                      | 0.75                      | 0.75                      |
|                               | Б         | 4.53             | 14.8                      | 0.87                      | 0.95                      |
| $CCl_4$ -АУ-1, $T_1=303$ К    | А         | 3.90             | 15.5                      | 0.82                      | 0.45                      |
|                               | Б         | 3.92             | 15.4                      | 0.76                      | 0.57                      |

Приведенные данные (см. также ниже сводные таблицы 4-8) 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 систем.

В приведенных ниже таблицах 4-6 в качестве типичных примеров сопоставлены ошибки при описании экспериментальных данных по адсорбции различных адсорбтивов на микропористых активных углях и цеолитах, а в таблицах 7 и 8 приведены параметры соответствующих уравнений.

Таблица 4. Экспериментальная изотерма для системы бензол-АУ, 303К [6] и относительные ошибки ее описания различными уравнениями

| $p/p_s$              | A     | 30    | 37.38 | 25a   | 23a   |
|----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $3.05 \cdot 10^{-6}$ | 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. Экспериментальная изотерма для системы бензол-NaX, 493К и относительные ошибки ее описания различными уравнениями [32]

| $p/p_s$             | A    | 30    | 23a   | 25a   | 37.38 |
|---------------------|------|-------|-------|-------|-------|
| $6.1 \cdot 10^{-5}$ | 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  | -2.5  | -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 6. Экспериментальная изотерма для системы циклогексан-СаУ, 413К и относительные ошибки ее описания различными уравнениями [34]

| $p/p_s$             | A     | 30    | 23a   | 25a   | 37.38 |
|---------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $6.1 \cdot 10^{-6}$ | 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 7. Параметры уравнений для систем: пропан на нуксите при 333К-I, бензол на углях АСS-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 [35]

|                    | I     | II    | III   | IV    | V     | VI    | VII   | VIII  |
|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 30                 |       |       |       |       |       |       |       |       |
| $a_0$              | 4.48  | 4.87  | 4.81  | 6.81  | 14.7  | 8.86  | 3.76  | 7.26  |
| $E_0$              | 12839 | 31190 | 22266 | 9806  | 26422 | 35917 | 20515 | 15135 |
| $l$                | 0.80  | 0.72  | 1.00  | 1.00  | 1.20  | 0.82  | 1.00  | 1.17  |
| 37.38              |       |       |       |       |       |       |       |       |
| $a_{01}$           | 4.89  | 4.97  | 4.80  | 7.00  | 16.8  | 9.15  | 3.90  | 7.52  |
| $\epsilon_{11}/kT$ | -0.49 | -2.04 | -1.00 | -0.09 | -2.01 | -2.67 | -0.76 | -0.36 |
| $\epsilon_{01}/kT$ | -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     |
| 23a                |       |       |       |       |       |       |       |       |
| $a_{01}$           | 5.17  | 5.62  | 5.08  | 7.03  | 20.5  | 11.1  | 4.03  | 7.85  |
| $\alpha$           | 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  |
| 25a                |       |       |       |       |       |       |       |       |
| $a_{01}$           | 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  |

Приведенные результаты показывают, что наиболее полную информацию о характеристиках адсорбции паров на микропористых 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  $a_0$  и, следовательно, объема микропор, а остальные параметры ( $E_0$ ,  $l$ ,  $n$ ,  $\epsilon_{01}/kT$ ,  $\epsilon_{11}/kT$ ) удачно дополняют друг друга, как структурные и энергетические характеристики соответствующих адсорбционных систем в рамках щелевидной модели микропор. Действительно, как видно из данных таблицы 7, наблюдается качественная корреляция значений  $E_0$  и  $\epsilon_{01}/kT$ , а значения  $l$  и  $n$  хорошо согласуются, если учесть, что “толщина” слоя адсорбата может изменяться в пределах 0.4-0.7нм.

Уравнение (25а) не имеет каких-либо преимуществ при описании экспериментальных изотерм, а его параметры существенно менее информативны по сравнению с параметрами уравнений (30 и 37,38).

Особый интерес представляет сравнение уравнений (37,38) и (23а). Они являются термодинамическими аналогами, поскольку решеточная модель Оно-Кондо построена для молекул одинакового размера и соответствует модели строго регулярного раствора, а уравнение (33а) получено из общих термодинамических уравнений стехиометрической или осмотической теорий в предположении, что концентрационные зависимости коэффициентов активности компонентов адсорбционного раствора (с использованием уравнений Гиббса-Дюгема один из коэффициентов активности исключается) заданы соотношениями, справедливыми именно для строго регулярных растворов. Результаты расчетов показывают, что эти уравнения описывают экспериментальные изотермы практически с одинаковой точностью, но, конечно, параметры решеточной модели существенно более информативны.

Таблица 8. Параметры уравнений для систем: азот 90К-I, Хе 170К-II этилен 373К-III, изобутан 373К-IV, бензол 493К-V - NaX, циклогексан 413К - CaY-VI, аргон 90К-VII, этан 423К-VIII - NaX, бензол 323К - CaY -IX, метан 120К - NaX-X [34]

|                    | I     | II    | III   | IV    | V     | VI    | VII  | VIII  | IX    | X     |
|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|
| 30                 |       |       |       |       |       |       |      |       |       |       |
| $a_0$              | 9.51  | 6.26  | 2.32  | 1.39  | 2.51  | 2.84  | 11.2 | 1.44  | 4.26  | 7.44  |
| $E_0$              | 11189 | 10739 | 20738 | 21928 | 39477 | 28874 | 6292 | 17320 | 26854 | 10243 |
| 25а                |       |       |       |       |       |       |      |       |       |       |
| $a_{01}$           | 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  |
| 23а                |       |       |       |       |       |       |      |       |       |       |
| $a_{01}$           | 10.4  | 6.69  | 2.08  | 1.49  | 1.74  | 3.23  | 11.9 | 0.96  | 5.07  | 7.99  |
| $\alpha$           | 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  |
| 37.38              |       |       |       |       |       |       |      |       |       |       |
| $a_{01}$           | 9.95  | 6.90  | 2.81  | 1.39  | 1.90  | 3.26  | 11.6 | 1.12  | 4.52  | 8.06  |
| $\epsilon_{11}/kT$ | -0.96 | -0.43 | -0.11 | -     | -0.06 | -0.45 | -    | -0.20 | -0.66 | -0.48 |
| $\epsilon_{01}/kT$ | -20.6 | -13.6 | -5.66 | -8.10 | -12.8 | -9.90 | -    | -3.80 | -16.8 | -13.7 |

Сравнительный анализ количественного описания изотерм адсорбции различных адсорбатов на цеолитах показывает, что независимо от энергий взаимодействия адсорбат-адсорбент и адсорбат-адсорбат уравнение (30) удовлетворительно описывает изотермы только при относительно больших значениях  $\mathbf{I}$ . Уравнение (25а) описывает более широкий интервал изменения величин адсорбции, однако не имеет каких-либо преимуществ по сравнению с уравнениями (23а) и (37,38).

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

### **Адсорбция компонентов жидких растворов на макро- и микропористых адсорбентах**

**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 [7]. Несколько неожиданно хорошие результаты были получены в работах Толмачева и сотр. [36-39] при использовании уравнений, полученных авторами на основе 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 (см. выше).

Соответствующие уравнения для адсорбции из растворов на макропористых адсорбентах имеют вид [37]:

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

$$+ z_B N_1(n-1) + z_B N_1(n+1) - z N_1(\infty)] = 0, \Delta = 2\varepsilon_{12} - \varepsilon_{11} - \varepsilon_{22}$$

$$\Gamma_i = a_{1,m} \sum_n [N_1(n) - N_1(\infty)] \quad (41)$$

Выражение в квадратных скобках уравнения (40) зависит от числа рассматриваемых в модели слоев ( $n$ ). Для наиболее часто реализуемой модели монослойной адсорбционной фазы совместное решение (40) и (41) приводит к уравнению:

$$\Gamma_1 = a_{1,m} \frac{N_1(\infty)[1 - N_1(\infty)][1 - \exp(AN_1(\infty) + B)]}{N_1(\infty) + [1 - N_1(\infty)]\exp(AN_1(\infty) + B)} \quad (42)$$

с параметрами:

$$A = z_B D/kT, \quad B = -[\bar{\varepsilon}_{02} - \bar{\varepsilon}_{01} + z_B(e_{22} - e_{12})]/kT \quad (43)$$

В случае адсорбции на микропористых адсорбентах необходимо учесть различие в энергиях взаимообмена в объемном ( $\Delta$ ) и адсорбированном ( $\bar{\Delta}$ ) растворах. Для наиболее часто встречающихся случаев двухслойной адсорбции в микропорах основное уравнение имеет вид [39]:

$$\ln \frac{N_1(1)(1-N_1(\infty))}{N_1(\infty)(1-N_1(1))} - \bar{B} + 9 \frac{\bar{\Delta}}{kT} N_1(1) - 12 \frac{\bar{\Delta}}{kT} N_1(\infty) = 0 \quad (44)$$

с параметрами:

$$D = 2e_{12} - e_{11} - e_{22} \quad \bar{\Delta} = 2\varepsilon_{12} - \varepsilon_{11} - \varepsilon_{22} \quad (45)$$

$$\bar{B} = L(n) \frac{\varepsilon_{02} - \varepsilon_{01}}{kT} + \frac{(\varepsilon_{22} - \varepsilon_{22})Z_{\Gamma} + (\varepsilon_{12} - \varepsilon_{12})Z_{\Gamma}}{kT} + \frac{(\varepsilon_{12} - \varepsilon_{22})Z_{B}}{kT} \quad (46)$$

**В случае адсорбции из растворов** как на микро, так и на макропористых адсорбентах для ответа на вопрос – являются ли уравнения модели лишь удачным эмпирическим приближением или их параметры физически достоверны и адекватно описывают свойства адсорбционных систем были проведены дополнительные исследования, которые показали следующее:

1). **Уравнения модели количественно описывают все типы экспериментальных изотерм** как на макро- (см., например, рис. 3 и табл. 9), так и на микропористых адсорбентах (рис. 4 и табл. 10).

2) **Энергетические параметры модели также физически достоверны в обоих случаях.**

3) 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 11).

Таблица 9. Избыточные величины адсорбции первых компонентов растворов ( $\Gamma_{1, \text{экс.}}$  моль.кг<sup>-1</sup>) на макропористых адсорбентах и относительные ошибки их расчета  $S$  (%) по уравнениям (40,41) [37]

| C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> - | изооктан-  | сажа, 303К | этанол-       | этилацетат- | силикагель, 338К |
|---------------------------------|------------|------------|---------------|-------------|------------------|
| $N_1(\infty)$                   | $\Gamma_1$ | S          | $N_1(\infty)$ | $\Gamma_1$  | 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              |

Таблица 10. Избыточные величины адсорбции первых компонентов растворов ( $\Gamma_1$ ,  $\Gamma_{1, \text{эксп.}}$ , моль.кг<sup>-1</sup>) на активных углях и относительные ошибки их расчета  $S$  (%) по уравнениям (44,41) [38]

| Бензол-этилацетат- АУ |                            |       | Циклогексан-этанол-АУ |                            |       | Толуол-гексан-АУ |                            |       |
|-----------------------|----------------------------|-------|-----------------------|----------------------------|-------|------------------|----------------------------|-------|
| $N_1(\infty)$         | $\Gamma_{1, \text{эксп.}}$ | $S$   | $N_1$                 | $\Gamma_{1, \text{эксп.}}$ | $S$   | $N_1(\infty)$    | $\Gamma_{1, \text{эксп.}}$ | $S$   |
| 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  |

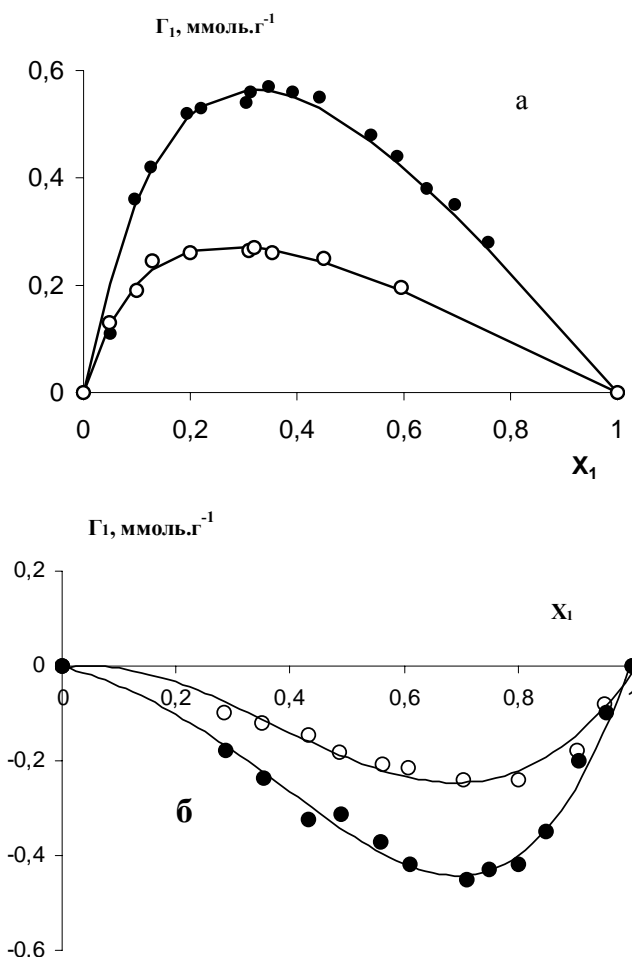


Рис. 3. Изотермы избыточной адсорбции  $\text{CCl}_4$  при 293К из растворов в изооктане (а) и бензоле (б) на силикагелях КСК с поверхностями 130 ( $\circ$ ) и 360 $\text{м}^2\text{г}^{-1}$  ( $\bullet$ ) (точки – эксперимент, линии – расчет по уравнениям (40,41) [40]

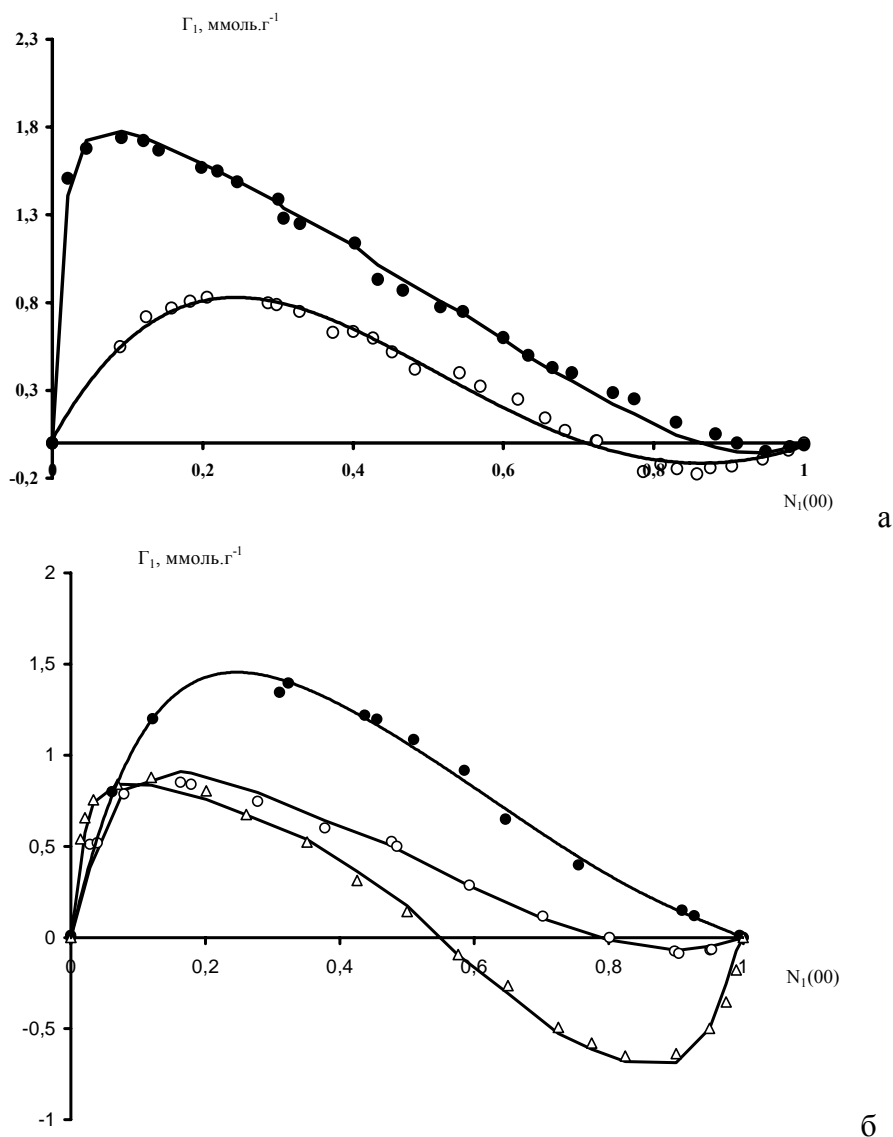


Рис. 4. Зависимости  $\Gamma_i$  от состава раствора (точки – эксперимент, линии – расчет по уравнениям (44,41) для адсорбции на активных углях: **а**: гексанол в гексане ( $\bullet$ ), толуол в гексане ( $\circ$ ), **б**: этилацетат в циклогексане ( $\bullet$ ), циклогексан в этаноле ( $\Delta$ ), изопропанол в изооктане ( $\circ$ ) [36]

Таблица 11. Зависимость  $a_{1,m}$  (моль·кг<sup>-1</sup>) от природы второго компонента раствора при адсорбции на силикагеле (I) и графитированной саже (II) [37]

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

\* Адсорбция пара-1.95.

В таблице 12 приведены данные, показывающие возможность определения емкости моно слоя (адсорбционной фазы) на основании изотерм избыточной



адсорбции  $\text{CCl}_4$  из его растворов в бензоле (отрицательные изотермы) и изооктане (положительные изотермы) на двух образцах силикагеля с определенными по БЭТ поверхностями, равными  $130$  и  $360 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ . Молекулярные площадки  $\text{CCl}_4$  практически одинаковы и соответствуют площадкам, принятым для адсорбции индивидуального пара.

Таблица 12. Параметры уравнений и молекулярные площадки ( $\omega A^2$ )  $\text{CCl}_4$  для его адсорбции из растворов в изооктане и бензоле на силикагелях **КСК** (удельная поверхность  $130$  и  $360 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ) [40]

| Система                  | Поверхность силикагелей ( $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ) | $a_{1,m}$ | $\omega$ |
|--------------------------|--|-----------|----------|
| $\text{CCl}_4$ -изооктан | 130  | 0.62      | 34.8     |
| $\text{CCl}_4$ -изооктан | 360  | 1.63      | 36.7     |
| $\text{CCl}_4$ -бензол   | 130  | 0.60      | 36.0     |
| $\text{CCl}_4$ -бензол   | 360  | 1.65      | 36.2     |

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

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

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

заметно отличаются от найденных независимо по изотермам адсорбции соответствующих паров, 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.

## Заключение

В настоящем обзоре не рассмотрены весьма интересные и полезные уравнения, предложенные различными исследователями для описания адсорбционных равновесий в некоторых частных случаях. Не имея возможности обсудить их в рамках данного обзора, отметим лишь, что в нем речь идет о наиболее широко применяемых уравнениях, каковыми по мнению автора безусловно являются:

**Уравнения БЭТ и Арановича**- для описания полимолекулярной адсорбции паров на макропористых адсорбентах;

**Уравнения ТОЗМ и модели Оно-Кондо-Арановича** – для описания адсорбции газов и паров на микропористых адсорбентах;

**Уравнения модели Оно-Кондо-Толмачева** – для описания адсорбции компонентов жидких растворов неэлектролитов на макро- и микропористых адсорбентах.

## Список литературы

1. Дж.В. Гиббс. Термодинамика. Статистическая механика. Наука, Москва, 1982.
2. А.А. Лопаткин. Теоретические основы физической адсорбции. Изд-во МГУ, 1983.
3. Tolmachev A.M. Thermodynamic Theory of Stoichiometric Adsorption// *Langmuir*. 1991. № 7. P. 1400-1408.
4. Толмачев А.М. Стехиометрическая теория адсорбции// *Вестн. Моск. Ун-та. Серия 2. Химия*. 1990. Т. 31. №6. С. 529-539.
5. Толмачев А.М. Априорные расчеты равновесных характеристик адсорбции многокомпонентных смесей флюидов на микропористых адсорбентах//*Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия*. 1994. Т. 35. № 2. С. 115-133.
6. О.Г. Ларионов. Адсорбция индивидуальных паров и растворов неэлектролитов. // *Дис. докт. хим. наук. ИФХ АН СССР. Москва. 1975.*
7. А.М. Толмачев, М.Н. Рахлевская, Т.О. Рябухова. Избыточные и полные величины адсорбции флюидов из многокомпонентных растворов // *Журн. физ. химии*. - 1994. Т. 68. С. 190-192.
8. *Langmuir. Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum // J. Am. Chem. Soc.* 1918. V. 40. С. 1361-1403.
9. В.В. Серпинский., Т.С. Якубов. Адсорбция как Гиббсов избыток и как полное содержание//*Изв. АН СССР. Сер.хим. №12. 1985. С. 12-17.*
10. А.М. Толмачев, О.И. Трубников, М.В. Бородулина. К вопросу об определении толщины адсорбционной фазы при адсорбции растворов на макропористых адсорбентах// *Журн. физич. химии*. 2000. Т. 74. № 2. С. 357-358.
11. М.М. Dubinin. Physical Adsorption of Gases and Vapors in Micropores. // *Progress in surface and membrane Sci. New York: Acad. Press. 1975. V. 9. P. 1-70.*
12. А.А. Прибылов, Т.С. Якубов, Г.Ф. Стекли, Л. Кюрри, И.А. Калининкова, Л.Г. Шеховцова. Адсорбционные явления при высоких давлениях и температурах. Сообщение 2: Результаты исследований адсорбции метана на цеолите Rho// *Изв. АН. Сер. хим.* 1996. № 3. С. 568-573.
13. А.А. Фомкин . Физическая адсорбция газов, паров и жидкостей при высоких давлениях на микропористых адсорбентах: // *Диссерт. докт. физ-мат наук. М.: ИФХ РАН. 1993.*
14. Э.С. Якубов. Свойства адсорбционных растворов в цеолите NaX//*Дисс. канд. хим. наук. М. ИФХ РАН. 2001.*
15. А.М. Толмачев. Стехиометрическая теория адсорбции. II. Адсорбция бинарных смесей флюидов// *Вестн. МГУ. Серия 2. Химия*. 1991. Т. 32. № 1. С. 10-14.
16. А.М. Толмачев, М.И. Годовикова. Расчет коэффициентов активности компонентов растворов, адсорбированных в микропорах // *Журн. физич. химии*. 2003. Т. 77. № 8. С. 1504 -1507.
17. S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers // *J. Am. Chem. Soc.* 1938. V.60. P. 309-312.
18. С. Брунауэр// *Адсорбция газов и паров. М.: ИЛ. 1948.*
19. Г.Л. Аранович . Принципиальное уточнение изотермы полимолекулярной адсорбции// *Журн. физич. химии*. 1988. Т.62. №11. С. 3000-3009.
20. Гурьянов В.В. Адсорбция на энеогетически неоднородных поверхностях, теоретические основы и технология новых беззольных, высокопрочных углеродных адсорбентов // *Диссерт. докт. химич. наук. М. ИФХ РАН. 1995.*

21. Т.С. Якубов. Исследование в области осмотической теории адсорбции индивидуальных газов и газовых смесей // Диссерт. канд. химич. наук. М.: ИФХ АН СССР. 1979.
22. В.М. Кисаров. Новое уравнение изотермы адсорбции //Журн. физич. химии. 1969. Т.43. №4. С. 1037-1039.
23. Б.П. Беринг, В.В. Серпинский. Теория адсорбционного равновесия, основанная на термодинамике вакансионных растворов//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1974. № 11. С. 2427-2440.
24. К. М. Николаев, М.М. Дубинин. Об адсорбционных свойствах углеродных адсорбентов. III. Исследование изотерм адсорбции газов и паров на активных углях в широком интервале температур, включая критическую область //Изв. АН СССР. Отд. хим. наук. 1958. № 10. С. 1165-1174.
25. Б.П. Беринг, Б.Х. Рахмуков, В.В. Серпинский. Экспериментальное определение предельной адсорбции и ее температурной зависимости.//Изв. АН СССР. Серия хим. 1973. № 12. С. 2798-2801.
26. М.М. Дубинин, В.А. Астахов. Развитие представлений об объемном заполнении микропор при адсорбции газов и паров микропористыми адсорбентами//Изв. АН СССР. Сер.хим.1971. № 1. С. 5-21.
27. В.П. Колганов, Н.А. Потолоков, В.А. Федоров, А.М. Толмачев. Расчет коэффициентов подобия и энергии адсорбции газов на цеолитах NaX //Журн. физич. химии. 2005. Т. 79. № 7. С. 1295-1299.
28. А.М. Толмачев, М.М. Дубинин, М.Е Белоусова, А.А. Фомкин. О возможности построения характеристических кривых адсорбции и применения уравнений ТОЗМ при температурах выше критических //Изв. АН СССР. Сер. Хим. 1987. № 1. С. 19-23.
29. И.Е. Овчаренко, А.М. Толмачев, А.А. Фомкин. К расчету адсорбционных равновесий индивидуальных веществ на микропористых адсорбентах в закритической области температур //Изв. АН СССР. Сер. Хим. 1993, № 9. С. 1668-1672.
30. А.А. Фомкин, В.В. Серпинский. Адсорбция газов, паров и жидкостей в цеолитах при высоких давлениях// Изв. АН СССР. Сер. хим. 1990. № 3. С. 507-511.
31. О.И. Трубников. Описание адсорбционных равновесий на макро- и микропористых адсорбентах в рамках модели типа Оно-Кондо. //Дисс. канд. хим. наук. М. МГУ. 1995.
32. А.М. Tolmachev, O.I. Trubnikov. Molecular models for vapor adsorption on microporous adsorbents// Carbon. 2002. V. 40 (9), P. 1401-1407.
33. А.М. Толмачев, Ф. Стекли, О.И. Трубников., Т.А.Кузнецова Молекулярные модели адсорбции паров на активных углях с неоднородной структурой микропор //Журн. физич. химии. 1999. Т.73. № 7. С. 1267-1270.
34. И.А. Годовиков, Т.А. Кузнецова, А.М. Толмачев. Банк данных по адсорбции. Физико-химические характеристики адсорбции паров на однороднопористых активных углях //Журн. физич. химии. 2001. Т.75. №11. С.2030-2036.
35. А.М. Толмачев, О.И.Трубников, И.А. Годовиков, Т.А. Кузнецова. Банк данных по адсорбции. Физико-химические характеристики адсорбции паров на цеолитах // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия. 2001. Т.42. №4. С. 247-250.
36. М.В. Бородулина. Молекулярное моделирование и априорные расчеты адсорбционных равновесий растворов неэлектролитов//Дисс. Канд. хим.наук. М. МГУ. 2001.
37. Е.М. Еремина (Левченко). Модельные теории адсорбции бинарных растворов неэлектролитов на макропористых адсорбентах //Дисс.. канд. хим. наук. М.: МГУ, 1996.

38. А.М. Толмачев, М.В. Бородулина, А.Б. Арзамасцева, Н.Г. Крюченкова, Т.О. Рябухова. Количественное описание изотерм избыточной адсорбции компонентов растворов на активных углях //Вестн. Моск. Ун-та.Сер.2.Химия. Т. 42. 2001. №4. С.244-246.

39. А.М. Толмачев, М.И. Годовикова, Т.С. Егорова. О согласовании характеристик растворов, адсорбированных в микропорах активных углей, полученных в рамках модели Оно-Кондо-Арановича и модели НРТЛ //Журн. физич. химии. 2005. Т. 79. № 1.С. 1-6.

40. Н.Г. Крюченкова, Т.А. Кузнецова, М.В. Бородулина, Е.Н. Егоров, А.М. Толмачев. О возможности определения площади поверхности макропористых адсорбентов по данным об адсорбции растворов //Журн. физич. химии. 2001. Т.75. № 6. С. 1145-1146.

---

**Толмачев Алексей Михайлович** – заслуженный профессор химического факультета МГУ, доктор химических наук, заведующий лаб. растворов

**Tolmachev Alexey M.** – honoured professor of Chemical Departemant of Moscow State University, doctor of chemical science, Head of Lab. "Solution".