

УДК 541.183.5

НОВЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РАВНОВЕСИЙ И КИНЕТИКИ АДсорбЦИИ ГАЗОВ И ПАРОВ МИКРОПОРИСТЫМИ АДсорБЕНТАМИ

М. М. Дубинин

Рассмотрены термодинамические теории адсорбционного равновесия в микропорах. Основное внимание уделено осмотической теории адсорбции, основанной на модели вакансионного раствора и аналогии между осмотическим и адсорбционным равновесиями. Получено термическое уравнение адсорбции и его частные случаи, количественно описывающие адсорбцию на микропористых адсорбентах в широких интервалах изменения давлений и температур. Рассмотрены новые методы исследования кинетики адсорбции паров микропористыми адсорбентами и теоретического описания этих процессов на основе бипористой модели адсорбента. Опытные данные согласуются с теорией.

Библиография — 40 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1929
II. Адсорбционные равновесия на микропористых адсорбентах	1929
III. Основы осмотической теории адсорбции в микропорах	1930
IV. Экспериментальное обоснование термического уравнения осмотической теории адсорбции	1935
V. Термодинамические функции адсорбционного равновесия	1937
VI. Сравнение результатов вычисления по уравнениям рассмотренных теорий адсорбции в микропорах	1937
VII. Бипористая модель микропористых адсорбентов в кинетике физической адсорбции	1938
VIII. Кинетика физической адсорбции бипористыми адсорбентами для случая резко выпуклых изотерм адсорбции	1940
IX. Метод статистических моментов и анализ экспериментальных данных по кинетике адсорбции	1942

I. ВВЕДЕНИЕ

Настоящий обзор содержит наиболее существенные результаты, полученные в последнее время в Отделе сорбционных процессов Института физической химии Академии наук СССР. Рассмотрены теоретические и экспериментальные исследования равновесной физической адсорбции, выполняемые Б. П. Берингом и В. В. Серпинским с участием Т. С. Якубова и А. А. Фомкина, и кинетики физической адсорбции для адсорбентов бипористой структуры, разрабатываемые П. П. Золотаревым, А. М. Волощуком с участием И. Т. Ерашко, В. А. Горлова, Г. Шёна и В. И. Улина.

II. АДсорбЦИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ НА МИКРОПОРИСТЫХ АДсорБЕНТАХ

Судя по размерам полостей, цеолиты являются типичными микропористыми адсорбентами. Соизмеримость размеров микропор и адсорбируемых молекул приводит к резко выраженному эффекту повышения адсорбционных потенциалов, обязанных дисперсионным силам. Наличие

катионов в полостях цеолитов значительно усиливает (за счет электростатических взаимодействий) энергетическую неоднородность адсорбционного пространства микропор по сравнению с аналогичными адсорбентами другой химической природы, например, углеродными.

В наших исследованиях, начатых в 1946 г. и посвященных экспериментальному и теоретическому исследованию равновесной адсорбции паров различных веществ в микропорах, постепенно была сформулирована концепция о качественном различии адсорбции в микропорах и адсорбции на поверхности непористых и относительно крупнопористых адсорбентов одинаковой химической природы. В качестве разумного приближения для описания адсорбции в микропорах была предложена теория объемного заполнения микропор. Обзор этих исследований дан в ¹⁻⁴. Ниже излагаются только наиболее характерные черты этой теории, необходимые для последующего обсуждения.

Основной функцией в теории, имеющей термодинамический характер, является дифференциальная мольная работа адсорбции A ,

$$A = -\Delta G = RT \ln (p_s/p), \quad (1)$$

выражающая взятое со знаком минус изменение свободной энергии Гиббса G , когда в качестве стандартного состояния принята нормальная жидкость, находящаяся при температуре T в равновесии с ее насыщенным паром. В общем случае для поправки на неидеальность пара равновесное давление пара и давления насыщенного пара заменяются на соответствующие летучести.

Предельные величины адсорбции a_0 отвечают заполнению объема микропор, который в высоком приближении является постоянной величиной. Поэтому температурная зависимость a_0 может быть выражена уравнением:

$$a_0 = a_0^0 \exp [-\alpha (T - T_0)], \quad (2)$$

где α — коэффициент объемного расширения адсорбированного вещества (адсорбата), приближенный расчет которого по физическим константам адсорбируемого вещества (адсорбтива) изложен в ⁴. Если для равновесного давления p при температуре T величина адсорбции составляет a , то заполнение θ равно a/a_0 .

Основное положение теории о температурной инвариантности

$$(\partial A / \partial T)_\theta = 0 \quad (3)$$

было заимствовано в качестве экспериментального факта из работ Поляни ⁵⁻⁶. Однако интерпретация функции A по (1) как адсорбционного потенциала и попытка обоснования положения (3), требующая представления об адсорбционных слоях в микропорах с эквипотенциальными поверхностями раздела, являются несостоятельными. Следует заметить, что экспериментальное обоснование выражения (3) получено не для адсорбентов с более крупными порами (например, мезопорами), где оно было бы естественным, а для типичных микропористых адсорбентов, например, активных углей в работе ⁴.

Рассматривая независимое от температуры характеристическое уравнение адсорбции $\theta = f(A)$ как распределение заполнений по дифференциальным мольным работам адсорбции, выражаемое статистическим уравнением Вейбула, получим термическое уравнение адсорбции вида ⁴

$$a = a_0 \exp [-(A/E)^n], \quad (4)$$

где E — характеристическая энергия адсорбции ($E=A$ при $\theta=1/e$) и n (в основном варианте теории) — небольшое целое число, обычно составляющее от 2 до 6². Независимые от температуры параметры функции распределения E и n являются также параметрами уравнения (4). Это уравнение в сочетании с уравнениями (1) и (2) дает термическое уравнение адсорбции вида

$$a = a_0 \Phi(p/p_s, T). \quad (5)$$

В обзорах^{3, 4} показано, что для многих адсорбционных систем с микропористыми адсорбентами, в частности с цеолитами, уравнение (4) вполне удовлетворительно описывает как адсорбционные равновесия, так и соответствующие им дифференциальные теплоты адсорбции $Q(\theta)$. Однако допущение о температурной инвариантности A является только рациональным приближением и выполняется с удовлетворительной точностью в лучших случаях в интервалах температур 100—150°. Далее из теории следуют только уменьшающиеся с ростом заполнений дифференциальные теплоты адсорбции. Случаи возрастания теплот с заполнением теорией не описываются.

Из сказанного вытекает целесообразность поиска более совершенной модели равновесной адсорбции паров в микропорах и разработки теории и расчетного аппарата, не содержащих упомянутых недостатков. Берингом и Серпинским сделана успешная попытка разработки и экспериментального обоснования более общей термодинамической теории равновесной адсорбции, получившей наименование осмотической теории адсорбции⁷. Мы рассмотрим основной вариант теории применительно к микропористым адсорбентам.

III. ОСНОВЫ ОСМОТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ АДсорбЦИИ В МИКРОПОРАХ

Как показал Хилл⁸, для описания равновесия между адсорбентом и газовой фазой при физической адсорбции могут применяться как методы термодинамики адсорбции, так и термодинамики растворов. Обычно принимают адсорбент термодинамически инертным при адсорбции и пользуются методами термодинамики адсорбции. Однако для микропористых адсорбентов на примере цеолитов было показано, что линейные размеры кристаллов изменяются при адсорбции⁹. В этом случае химический потенциал адсорбента также изменяется при адсорбции, и более целесообразным является применение для таких адсорбционных систем методов термодинамики растворов.

Такой подход к описанию адсорбционных равновесий оказался особенно плодотворным, когда в основу теории была положена модель раствора, получившая название «вакансионный раствор». В этой модели одним из компонентов раствора является не твердый адсорбент, как в работе¹⁰, а так называемые адсорбционные вакансии. Под этим термином подразумевается свободный элементарный объем адсорбционного пространства микропор, который при адсорбции заполняется одной молекулой адсорбата. Так как адсорбционное пространство микропор ограничено их объемом, то для единицы массы адсорбента существует максимальное число вакансий, равное предельному числу адсорбированных молекул. К этому значению асимптотически стремится величина адсорбции при неограниченном возрастании давления адсорбтива в газовой фазе. При любом равновесном давлении адсорбтива в адсорбционном пространстве микропор присутствуют адсорбированные молекулы и адсорбционные вакансии, образуя бинарный вакансионный раствор. При

постоянной температуре зависимость равновесного давления в газовой фазе от мольной доли растворенного вещества (адсорбата), т. е. от величины адсорбции, представляет собой кривую парциального давления пара над вакансионным раствором или изотерму адсорбции. Таким образом, адсорбционное равновесие адсорбента с газовой фазой эквивалентно равновесию вакансионного раствора с той же газовой фазой. В этой модели все свойства адсорбента проявляются в свойствах вакансий, т. е. растворителя. Такое адсорбционное равновесие естественно анализировать методами термодинамики растворов.

Заметим, что эти представления оказались особенно плодотворными в связи с тем, что между адсорбционным равновесием и осмотическим равновесием существует глубокая, как формально термодинамическая, так и физическая, аналогия. Мысль о существовании такой аналогии в простейшем случае адсорбции на поверхности жидкости была впервые высказана Фрумкиным еще в 1925 г.¹¹, а затем отчетливо сформулирована Адамом¹². Однако в дальнейшем она получила совершенно недостаточное развитие.

Рассмотрим теперь физическую картину, лежащую в основу этой аналогии. Обозначим число молей адсорбированного вещества и число вакансий на единицу массы адсорбента соответственно через a и a^* . При любых равновесных условиях

$$a + a^* = a_m, \quad (6)$$

где a_m — предельная адсорбция, принимаемая независимой от температуры. Введем представление о мольных долях адсорбата x и вакансий x^* в вакансионном растворе:

$$x = a/a_m, \quad x^* = a^*/a_m. \quad (7)$$

Будем рассматривать равновесие микропористого адсорбента с газовой фазой как равновесие двух вакансионных растворов различной концентрации. Один из этих растворов — вакансионный раствор в микропорах, а другой — раствор, образованный молекулами адсорбтива в вакууме; в последнем растворе «растворителем» являются вакансии в газовой фазе. Два раствора различной концентрации, образованные одними и теми же компонентами, могут быть в равновесии только в том случае, если один из них находится во внешнем потенциальном поле. Легко показать, что влияние этого поля формально эквивалентно разности гидростатических давлений, существующих в этих растворах. Разность этих давлений в теории растворов называется осмотическим давлением.

Напишем теперь выражения для химических потенциалов вакансий в этих двух растворах, обозначив относящиеся к газовой фазе величины индексом α . Заметим, что вакансионный раствор, отвечающий газовой фазе, всегда очень разбавлен и поэтому может считаться идеальным.

$$\mu_\alpha^* = \mu_{\alpha 0}^* + RT \ln x_\alpha^* + p_\alpha V^*, \quad (8)$$

$$\mu^* = \mu_0^* + gRT \ln x^* + pV^*, \quad (9)$$

где V^* — мольный объем вакансий и g — осмотический коэффициент, характеризующий, подобно коэффициенту активности, неидеальность вакансионного раствора в микропорах¹³.

При равновесии $\mu_\alpha^* = \mu^*$, и согласно (8) и (9)

$$\mu_{a0}^* + RT \ln x_a^* + p_a V^* = \mu_0^* + gRT \ln x^* + pV^*. \quad (10)$$

При $x_a^* = 1$, т. е. при нулевой концентрации адсорбтива в газовой фазе, очевидно, что $x^* = 1$, $g = 1$ и $p_a = p$; поэтому в (10) $\mu_{a0}^* = \mu_0^*$. Вводя для осмотического давления обозначение

$$\Pi = p - p_a, \quad (11)$$

получим

$$\Pi V^* = -gRT \ln x^* + RT \ln x_a^*. \quad (12)$$

Выше уже отмечалось, что вакансионный раствор в газовой фазе весьма разбавлен и $x_a^* \approx 1$; поэтому вторым членом в уравнении (12) можно пренебречь. Если W — объем микропор для единицы массы адсорбента, то частное W/V^* представляет собой предельную величину адсорбции a_m :

$$W/V^* = a_m. \quad (13)$$

Согласно (12), (13) и (7), получаем

$$W\Pi = -a_m gRT \ln (1 - a/a_m). \quad (14)$$

Напишем теперь уравнение Гиббса — Дюгема для вакансионного раствора в микропорах, относя его к единице массы адсорбента при $T = \text{const}$:

$$a d\mu + a^* d\mu^* = W d\Pi, \quad (15)$$

где μ — химический потенциал адсорбата. Вследствие того, что этот раствор находится в осмотическом равновесии, $d\mu^* = 0$ и поэтому

$$a d\mu = W d\Pi. \quad (16)$$

Отсюда $\Pi = (1/W) \int_0^a a d\mu = \Phi/W$, где Φ — вычисляемый из изотермы адсорбции интеграл адсорбционного уравнения Гиббса. Очевидно, что значение Φ пропорционально осмотическому давлению вакансионного раствора в микропорах.

Принимая единственное нетермодинамическое допущение о постоянстве осмотического коэффициента g при $T = \text{const}$, получим, исходя из уравнений (14) и (16), уравнение изотермы адсорбции. Для этого путем дифференцирования (14) находим $d\Pi$ и, подставив его в (16), получим выражение для $d\mu$:

$$d\mu = \frac{a_m gRT}{a(a_m - a)} da. \quad (17)$$

После интегрирования (17) находим

$$\mu = \mu^0 + RT \ln p = gRT \ln \frac{a}{a_m - a} + K, \quad (18)$$

откуда получаем уравнение изотермы адсорбции:

$$p^{1/g} = \frac{a/\beta}{a_m - a}, \quad (19)$$

где K — постоянная интегрирования и β — константа, или

$$\alpha = \alpha_m \beta p^{1/g} / (1 + \beta p^{1/g}). \quad (20)$$

Уравнение типа (20) давно известно в литературе как эмпирическое уравнение изотермы адсорбции с тремя параметрами α_m , β и g (см., например, ¹⁴). Его хорошая применимость в широких интервалах заполнения α/α_m служит обоснованием сделанного допущения о постоянстве осмотического коэффициента g при постоянной температуре.

Из перечисленных параметров уравнения изотермы адсорбции (20) только g и β зависят от температуры. Выражения для их температурной зависимости могут быть получены на основе двух почти очевидных нетермодинамических допущений. По аналогии с осмотическим равновесием примем, что осмотический коэффициент g является линейной функцией обратной температуры ¹⁵:

$$g = C \left(1 - \frac{b}{T} \right), \quad (21)$$

полагая, что это соотношение в хорошем приближении выполняется в широком интервале заполнений. Для выражения зависимости параметра β от температуры принимаем, что изостера адсорбции для половинного заполнения, т. е. для $\alpha = 0,5\alpha_0$, является линейной:

$$\ln p_{0,5} = C_{0,5} - \frac{L_{0,5}}{T}. \quad (22)$$

Обозначив (для сокращения написания)

$$\varphi(\alpha) = \ln \frac{\alpha}{\alpha_m - \alpha}, \quad (23)$$

получим после логарифмирования уравнения (19)

$$\ln p = g\varphi(\alpha) - g \ln \beta. \quad (24)$$

Так как $\varphi(\alpha) = 0$ при $\alpha = 0,5\alpha_m$, то применив уравнение (24) для этого случая, получим

$$\ln p_{0,5} = -g \ln \beta. \quad (25)$$

Мы получим термическое уравнение (26) вида $f(\alpha, p, T) = 0$ осмотической теории адсорбции после подстановки g из (21) и $\ln p_{0,5}$ из (25) при учете (22) в уравнение (24)

$$\ln p = C_{0,5} - L_{0,5}/T + C(1 - b/T) \ln \frac{\alpha}{\alpha_m - \alpha} \quad (26)$$

Это уравнение можно представить в форме

$$\ln p = C_a - L/T, \quad (27)$$

где

$$C_a = C_{0,5} + C\varphi(\alpha) \quad (28)$$

и

$$L = L_{0,5} + Cb\varphi(a) \quad (29)$$

являются параметрами, не зависящими от температуры. Однако их связь с величинами адсорбции с учетом (23) дана в явном виде.

Таким образом, на основе ранее выведенного уравнения изотермы адсорбции (19), термодинамической зависимости осмотического коэффициента от температуры (21) и предположения (22) как экспериментального факта, мы получили термическое уравнение адсорбции (26). Этому уравнению отвечает линейность изостер в широком интервале величин адсорбции. Как известно, линейность изостер адсорбции является одним из весьма общих свойств адсорбционного равновесия и обычно хорошо оправдывается на опыте.

Заметим, что в начальном участке изотермы адсорбции, когда величины адсорбции становятся весьма малыми, т. е. при переходе к идеально бесконечно разбавленному вакансионному раствору, осмотический коэффициент g стремится к единице, а параметр b — к нулю. Поэтому следует предполагать, что в начальной области любой изотермы адсорбции $g=1$, а затем с ростом a этот коэффициент быстро изменяется до некоторого значения, сохраняющегося постоянным в широком интервале величин адсорбции.

IV. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОСНОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО УРАВНЕНИЯ ОСМОТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ АДсорбЦИИ

Термическое уравнение адсорбции (26) содержит пять параметров: a_m , $L_{0,5}$, $C_{0,5}$, C и b , для определения которых необходимо располагать по меньшей мере двумя экспериментальными изотермами адсорбции при не очень близких температурах T_1 и T_2 . Параметр a_m можно найти по одной из изотерм (об этом будет еще сказано ниже); затем по этим изотермам интерполировать для двух-трех подходящих величин адсорбции соответствующие значения $\ln p_1$ и $\ln p_2$. Далее по уравнению (27) вычисляют параметры C_a и L для избранных значений $a = \text{const}$ и по уравнению (28) определяют $C_{0,5}$ и C . Аналогичным путем по уравнению (29) находят $L_{0,5}$ и b .

Термическое уравнение (26) осмотической теории адсорбции с высокой точностью описывает адсорбционные равновесия газов и паров на различных микропористых адсорбентах, таких, как цеолиты и активные угли, в широких интервалах температур и давлений. Для иллюстрации соответствия теории и опытов ограничимся рассмотрением лишь двух характерных систем: Хе — цеолит NaX и CF_3Cl — цеолит NaX, изученных в нашей лаборатории^{16, 17}. Эти исследования представляют самостоятельный интерес в экспериментальном отношении, так как построенная аппаратура позволила провести надежные измерения адсорбционных равновесий в весьма широких интервалах давлений от $\sim 10^{-2}$ мм рт. ст. до 100 атм и температур от 150 до 600 К.

На рис. 1 в координатных осях $a - \lg p$ сплошными линиями изображены вычисленные для различных температур по уравнению (26) изотермы адсорбции Хе на кристаллах цеолита NaX при следующих значениях параметров уравнения: $a_m = 4,30$ ммоль/г, $L_{0,5} = 1225$ К, $C_{0,5} = 6,76$, $C = 1,14$ и $b = 109$ К. В изученном температурном интервале 150—600 К, включающем критическую температуру ($T_c = 290$ К), наблюдается хорошее согласие теории с опытом в области заполнений a/a_m от 0,09 до 0,93. На рис. 2 приведено аналогичное семейство изотерм адсорбции CF_3Cl на

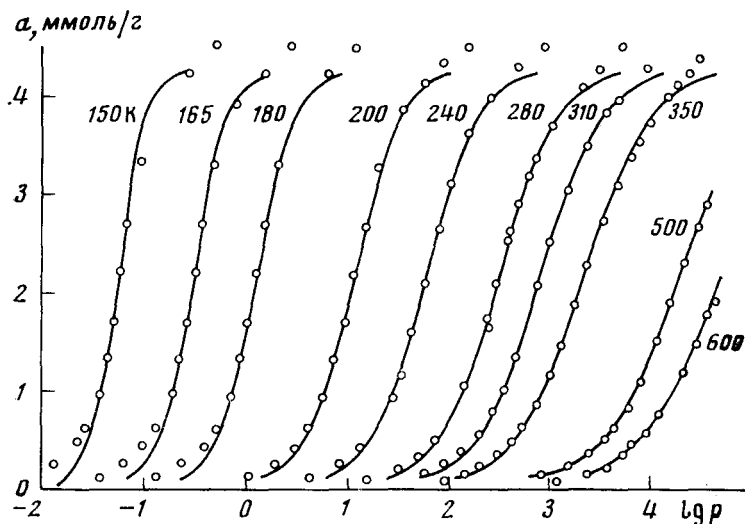


Рис. 1. Изотермы адсорбции Xe на цеолите NaX. Сплошные линии вычислены по (26), кружки — эксперимент

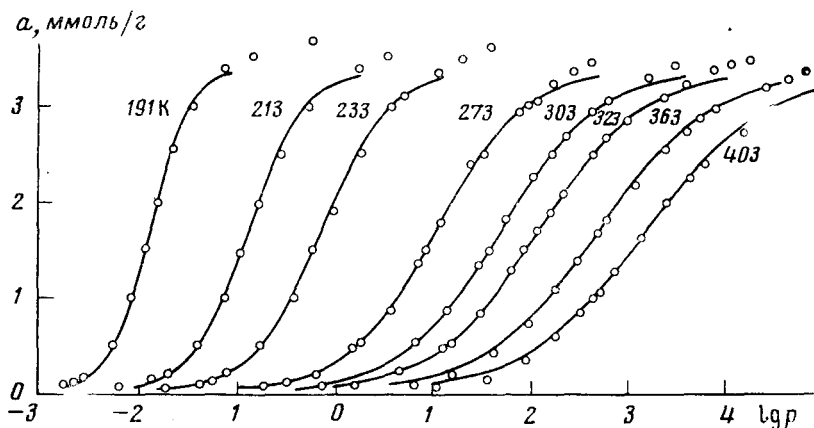


Рис. 2. Изотермы адсорбции CF_3Cl на цеолите NaX. Сплошные линии вычислены по (26), кружки — эксперимент

том же образце цеолита NaX. Для вычисления по уравнению (26) выбраны параметры $a_m = 3,40$ ммоль/г, $L_{0,5} = 1850$ К, $C_{0,5} = 7,80$, $C = 2,38$ и $b = 154$ К. Изученный температурный интервал также включает критическую температуру ($T_c = 302$ К). Вновь наблюдается хорошее согласие теории и опыта в интервале заполнений от 0,09 до 0,97.

Важно отметить, что для обеих изученных систем в упомянутых областях заполнений изостеры адсорбции являются линейными. Термическое уравнение адсорбции (26) с одними и теми же значениями параметров одинаково хорошо применимо для температур как ниже, так и выше критических. Хорошее соответствие вычисленных и экспериментальных изотерм адсорбции и линейность изостер, в частности при $a = 0,5a_m$, являются непосредственным экспериментальным подтверждением основных положений осмотической теории адсорбции о постоянстве осмотических коэффициентов g при $T = \text{const}$ и линейности стандартной изостеры адсорбции.

V. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ АДСОРБЦИОННОГО РАВНОВЕСИЯ

На основе уравнений (22) и (29) легко получить выражения для основных термодинамических функций адсорбционного равновесия для той области значений p и T , в которой газовую фазу можно считать практически идеальной. Согласно (24) и (25), дифференциальная свободная энергия Гиббса G выразится в виде:

$$G = RT \ln p = G_{0,b} + gRT\varphi(a). \quad (30)$$

Дифференцируя это уравнение по T при $a = \text{const}$ с учетом температурной зависимости g по (21), получим выражение для дифференциальной энтропии адсорбции S

$$S = -(\partial G / \partial T)_a = S_{0,b} - CR\varphi(a). \quad (31)$$

При идеальности равновесной газовой фазы $RL = Q$, где Q — дифференциальная теплота адсорбции. Поэтому по (29)

$$Q = Q_{0,b} + CbR\varphi(a). \quad (32)$$

На основе термодинамических соображений можно показать, что параметр C в формуле (21) не может быть отрицательным. Поэтому из уравнения (32) следует, что при $T = \text{const}$ характер зависимости теплоты адсорбции Q от a определяется знаком параметра b . При $b > 0$ значение Q возрастает с увеличением адсорбции (заполнения); при $b < 0$ Q убывает с ростом a .

На рис. 3 сравнивается вычисленная по уравнению (32) зависимость дифференциальной теплоты от величины адсорбции (сплошная кривая) для системы Хе — NaX при $T = 165$ К в той области значений p , в которой равновесную газовую фазу практически можно считать идеальной. Соответствие расчета и опыта является удовлетворительным.

Таким образом, осмотическая теория адсорбционного равновесия приводит к термическому уравнению адсорбции, позволяющему выразить изотермы, изостеры и термодинамические функции равновесия через одни и те же параметры этого уравнения.

VI. СРАВНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ВЫЧИСЛЕНИЯ ПО УРАВНЕНИЯМ РАССМОТРЕННЫХ ТЕОРИЙ АДСОРБЦИИ В МИКРОПОРАХ

Проведенное с помощью ЭВМ исследование показало, что существует оптимальное соответствие между параметрами уравнений адсорбции теории объемного заполнения микропор и осмотической теории адсорбции, при которых уравнения (4) и (20) с хорошей точностью описывают одни и те же экспериментальные данные в широких интервалах запол-

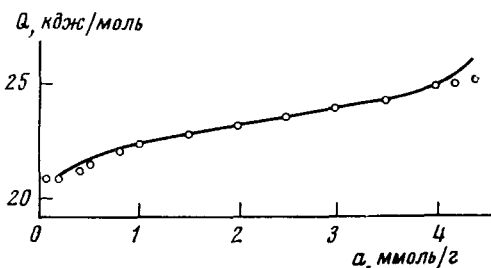


Рис. 3. Дифференциальная теплота адсорбции Хе на цеолите NaX в зависимости от a . Сплошная линия вычислена по (32), кружки — экспериментальные значения Q

нений¹⁸:

$$a_m = \kappa a_0 \quad (33)$$

$$g = \frac{E}{RT} F \quad (34)$$

$$\ln \beta = \left[\frac{\ln(2/\kappa)}{F} \right]^{1/n} - \frac{1}{g} \ln p_s. \quad (35)$$

В табл. 1 приведены коэффициенты пересчета κ , F и g для адсорбционных систем, к которым применимо уравнение (4), и указаны интервалы заполнения $\theta = a/a_0$, в которых формулы (33)—(35) применимы с достаточной точностью в температурном интервале 100—150°. В качестве примера в табл. 2 сравниваются результаты вычислений точек изотерм адсорбции метана на цеолите L при 156 К по уравнениям (4) и (20). Интервал заполнения θ находится в пределах, указанных в табл. 1 при $n=3$. Результаты вычислений можно считать практически совпадающими. Однако осмотическая теория адсорбции позволяет описывать адсорбционные равновесия на микропористых адсорбентах в значительно более широких интервалах давлений и температур, в особенности выше критических.

ТАБЛИЦА 1

Пересчетные коэффициенты

n	κ	F		θ_{\min}	θ_{\max}
2	1,182	0,3440	2,109	0,21	0,91
3	1,054	0,2228	3,869	0,35	0,96
4	1,025	0,1696	5,330	0,46	0,98

ТАБЛИЦА 2

Изотермы адсорбции метана на цеолите L

$T=156 \text{ К}^*$			$T=156 \text{ К}^*$			$T=243 \text{ К}^{**}$			$T=243 \text{ К}^{**}$		
$p, \text{ мм рт. ст.}$	$a, \text{ ммоль/г}^{***}$		$p, \text{ мм рт. ст.}$	$a, \text{ ммоль/г}^{***}$		$p, \text{ мм рт. ст.}$	$a, \text{ ммоль/г}^{***}$		$p, \text{ мм рт. ст.}$	$a, \text{ ммоль/г}^{***}$	
	ТОЗМ	ОТА		ТОЗМ	ОТА		ТОЗМ	ОТА		ТОЗМ	ОТА
3	0,79	0,714	100	1,814	1,813	500	2,099	2,098	1500	1,236	1,239
5	0,871	0,872	120	1,857	1,855	400	0,635	0,640	2000	1,361	1,364
10	1,105	1,104	140	1,891	1,888	450	0,685	0,689	3000	1,519	1,521
20	1,339	1,341	160	1,919	1,916	500	0,731	0,734	4000	1,617	1,617
40	1,562	1,564	200	1,963	1,958	750	0,916	0,917	6000	1,731	1,728
60	1,681	1,682	250	2,002	1,998	1000	1,050	1,052	10000	1,835	1,833
80	1,758	1,758									

* При расчете принято $a_0=2,207 \text{ ммоль/г}$, $n=3$, $E=2,350 \text{ ккал/моль}$, $a_m=2,213 \text{ ммоль/г}$, $g=1,539$, $\beta=0,2281$; $f_s=8200 \text{ мм рт. ст.}$

** При расчете принято $a_0=1,934 \text{ ммоль/г}$, $n=3$, $E=2,350 \text{ ккал/моль}$, $a_m=2,213 \text{ ммоль/г}$, $g=1,237$, $\beta=0,003315$; $f_s=62000 \text{ мм рт. ст.}$

*** ТОЗМ — расчет по уравнению теории объемного заполнения; ОТА — расчет по уравнению осмотической теории адсорбции.

VII. БИПОРИСТАЯ МОДЕЛЬ МИКРОПОРИСТЫХ АДсорбЕНТОВ В КИНЕТИКЕ ФИЗИЧЕСКОЙ АДсорбЦИИ

По классификации, основанной на механизмах адсорбционных и капиллярных явлений, протекающих в зернах адсорбента, их поры целесообразно разделить на микропоры ($r < 6-7 \text{ Å}$), супермикропоры ($6-7 < r < 15-16 \text{ Å}$), мезопоры ($15-16 < r < 1000-2000 \text{ Å}$) и макропоры ($r > 1000-2000 \text{ Å}$)^{4, 19}. Под r понимается эквивалентный радиус поры,

равный удвоенному отношению площади нормального сечения поры к ее периметру.

Во многих практически важных случаях можно несколько упростить реальную структуру адсорбента и выделять только две, существенно различающиеся по свойствам разновидности пор — адсорбирующие поры (микро- и супермикропоры) и транспортные поры (мезо- и макропоры). Такая бипористая модель адсорбента (характерная, в частности, для формованных цеолитов) упрощенно представлена на рис. 4. На нем затемненные части схематически изображают микропористые зоны адсорбента, состоящие только из адсорбирующих пор. Пространство между микропористыми зонами представляет собой транспортные поры.

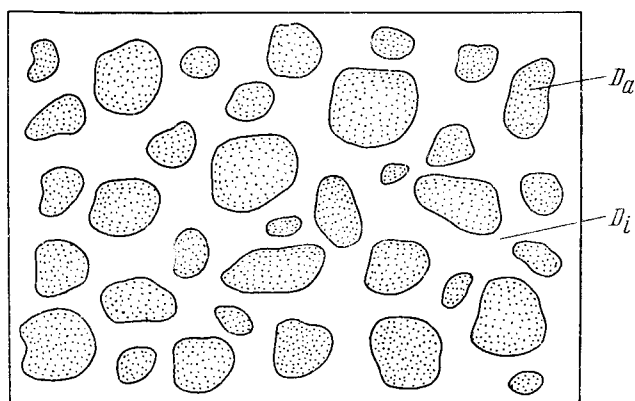


Рис. 4. Модель бипористого адсорбента

В последние годы исследования по кинетике адсорбции бипористыми адсорбентами развивались в работах ряда авторов^{20–24} и наших работах^{25–39}. Были рассмотрены уравнения внутренней диффузии в бипористых адсорбентах в общем случае нелинейных изотерм адсорбции и проведено обобщение этих уравнений на случай микропористых зон (кристаллов) разных размеров и конечного диффузионного сопротивления для входа молекул в кристалл^{26, 28, 31, 32}. Последнее сопротивление связано с преодолением молекулой потенциального барьера на границе микропористой зоны. Для линейных изотерм адсорбции применение метода статистических моментов позволило получить достаточно простые аналитические соотношения, связывающие характерные времена диффузии в адсорбирующих τ_a и транспортных τ_i порах с моментами кинетических кривых^{28–33}. В случае внутридиффузионной кинетики и микропористых зон одинакового размера моменты первого и второго порядка имеют вид:

$$M_1 = g_{v1}\tau_i + g_{\mu1}\tau_a, \quad (36)$$

$$M_2 = g_{v2}\tau_i^2 + 4g_{v1}g_{\mu1}B\tau_i\tau_a + g_{\mu2}B\tau_a^2.$$

Здесь $\tau_i = L^2(1 + \Gamma)/D_i$, $\tau_a = r_0^2/D_a$, $\Gamma = a_0/c_0$, L и r_0 — определяющие размеры гранулы и микропористых зон, D_i и D_a — коэффициенты диффузии в транспортных порах и микропористых зонах, a_0 — равновесное значение адсорбции, c_0 — концентрация адсорбтива у поверхности гранулы. Для промышленных адсорбентов можно считать $B=1$. Коэффициенты g_{v1} , $g_{\mu1}$, g_{v2} , $g_{\mu2}$ зависят соответственно от геометрической формы гранулы и микропористых зон, их значения для гранул и микропористых образова-

ний различной формы приведены, например, в ³³. Нами были рассмотрены и обобщения выражений (36) с учетом распределения кристаллов по размерам и с учетом конечного диффузионного сопротивления входа молекул адсорбата в кристаллы цеолита ^{31, 32}. Разработана также методика определения коэффициентов в бипористых адсорбентах, основанная на изучении диффузии адсорбтива из одного объема в другой через гранулу адсорбента ³⁴. Рассмотренные соотношения применялись нами для вычисления коэффициентов диффузии отдельно в адсорбирующих и транспортных порах и для анализа характера переноса вещества в реальных микропористых адсорбентах (формованные цеолиты, активные угли) ^{33, 34}. Такой анализ показал разумность применения бипористой модели при изучении реальных микропористых адсорбентов.

В работе ³⁵ путем сравнения расчетных и опытных данных показано, что уравнения бипористой модели пригодны и для описания кинетики сорбции низкомолекулярных веществ (бензол, гексан) в двухфазных полимерных системах (блоксополимерах, смесях полимеров), в случае линейных изотерм сорбции. Более того, такие полимерные системы могут служить реальными моделями сред с бипористой структурой, поскольку диффузионные, структурные и сорбционные характеристики этих систем могут быть количественно определены независимым путем.

Существенный интерес представляет непосредственное вычисление кинетических кривых $\gamma(t)$ (где γ — средняя по зерну относительная адсорбция) для бипористого адсорбента при различных соотношениях времен релаксации τ_i и τ_a . Такие расчеты с помощью ЭЦВМ в случае линейных изотерм адсорбции и зерен адсорбента в виде сферы, цилиндра и пластины проведены в работах ^{36, 37}.

VIII. КИНЕТИКА ФИЗИЧЕСКОЙ АДСОРБЦИИ БИПОРИСТЫМИ АДСОРБЕНТАМИ ДЛЯ СЛУЧАЯ РЕЗКО ВЫПУКЛЫХ ИЗОТЕРМ АДСОРБЦИИ

Наряду со случаем линейных изотерм адсорбции ^{25, 26, 28—33}, уравнения внутренней диффузии в бипористых адсорбентах теоретически исследованы нами и для резко выпуклых, быстро выходящих на насыщение («прямоугольных») изотерм ^{39, 40}. Рассмотрен случай цилиндрического (призматического) зерна адсорбента с непроницаемой боковой поверхностью. Исследовано изменение локальной концентрации адсорбата по зерну $a(x)$ в различные моменты времени (x — расстояние от торца зерна) и средняя по зерну относительная адсорбция $\gamma(t)$ (кинетическая кривая). Картина процесса существенно зависит от соотношения характерных времен установления адсорбционного равновесия в транспортных порах и микропористых зонах τ_i и τ_a .

В случае резко выпуклых изотерм адсорбции наглядная картина, подтверждающая разумность бипористой модели для формованных цеолитов и микропористых активных углей, может быть получена при изучении кинетики адсорбции паров рентгеноконтрастных веществ методом рентгеновского просвечивания ^{25, 27, 33}. Достоинством такого метода является возможность визуального наблюдения за образованием и распространением по зерну адсорбента адсорбционного фронта. Рассмотрим цилиндрическую гранулу цеолита, боковая поверхность и один из торцов которой непроницаемы и поглощение рентгеноконтрастного вещества происходит только с торца гранулы (рис. 5). Если скорость адсорбции определяется диффузией в кристаллах цеолита ($\tau_a \gg \tau_i$), на рентгеновских снимках будет наблюдаться постепенное потемнение всей гранулы адсорбента (рис. 5а). Если же процесс лимитируется переносом в транспортных порах ($\tau_i \gg \tau_a$), то для резко выпуклых изотерм адсорбции, в со-

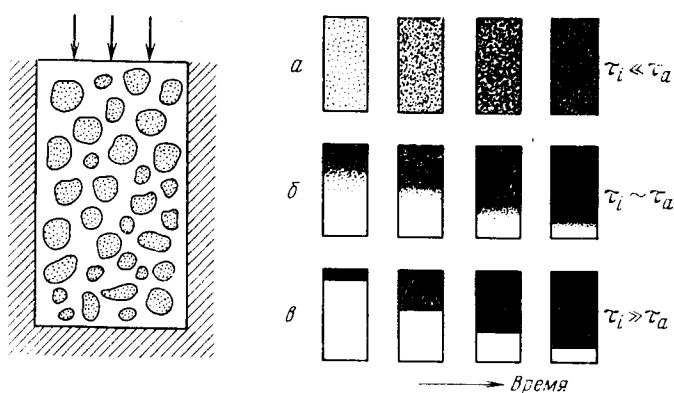


Рис. 5. Гранула формованного цеолита с непроницаемой боковой поверхностью (стрелки показывают направление адсорбционного потока) и характер распределения адсорбата в грануле бипористого адсорбента при различных соотношениях τ_a и τ_i

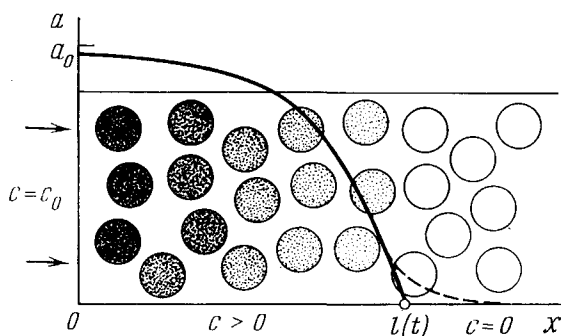


Рис. 6. Конечная зона адсорбционного возмущения в грануле бипористого адсорбента. Степень зачернения кружков качественно соответствует степени заполнения кристаллов

гласии с теорией, должен наблюдаться резкий адсорбционный фронт, т. е. должно происходить «послойное» заполнение гранулы цеолита (рис. 5в). В этом случае форма адсорбционной волны $a(x)$ близка к прямоугольной, и кинетическая кривая $\gamma(t) \sim \sqrt{t}$.

Для промежуточного случая (когда времена τ_i и τ_a сравнимы) характерно образование и продвижение по зерну адсорбционной волны $a(x)$ с существенно размытым фронтом (рис. 5б). В этом случае, как показывают теоретические расчеты^{38, 39}, $\gamma(t)$ изменяется более сложным образом, чем по закону \sqrt{t} . Конкретный вид зависимости $\gamma(t)$ определяется видом кинетической функции заполнения микропористых зон (например, кристалликов цеолита в грануле) $\varphi(t)$ ($0 \leq \varphi(t) \leq 1$). На наш взгляд, представляет интерес полученное нами для этого случая приближенное интегральное уравнение для закона движения переднего фронта адсорбционной волны $l(t)$ (рис. 6)

$$\hat{l}^2(s) = \frac{2D_i}{s^2 [(a_0/c_0) \hat{s}\hat{\varphi}(s) + 1/6]}. \quad (37)$$

Здесь

$$\hat{l}^2(s) = \int_0^\infty e^{-st} l^2(t) dt \quad \text{и} \quad \hat{\varphi}(s) = \int_0^\infty e^{-st} \varphi(t) dt \quad (38)$$

— трансформанты функций $l^2(t)$ и $\varphi(t)$. В частности, аналитическое решение получено для кинетических функций $\varphi(t) = 1 - \exp(-t/\tau_a)$ и $\varphi(t) = 6\sqrt{t/\pi\tau_a}$ ($\tau_a = r_0^2/D_a$ — характерное время диффузии в микропорах), моделирующих диффузионный механизм заполнения микропористых зон соответственно на начальной и конечной стадиях адсорбции. Если зависимость $\varphi(t)$ носит более сложный характер, то $l(t)$ находится из (37) методом численного обращения преобразований Лапласа. Погрешность, с которой уравнение (37) аппроксимирует точное решение, в предельном случае ($\tau_a = 0$) не превышает 5%. Уравнение (37) позволяет в принципе по известному закону движения переднего фронта адсорбционной волны $l(t)$ определять кинетику адсорбции в микропористых зонах $\varphi(t)$ и наоборот. Это же соотношение может быть использовано для вычисления коэффициентов диффузии.

Нами теоретически исследован и закон изменения ширины фронта адсорбционной волны со временем в промежуточном случае ($\tau_i = \tau_a$)³⁹. Для прямоугольной изотермы адсорбции оказалось, что эта величина Δt уменьшается с течением времени. Конкретный вид убывающей функции $\Delta(t)$ зависит от характера кинетической функции заполнения микропористых зон $\varphi(t)$. В частности, если $\varphi(t) = 1 - \exp(-t/\tau_a)$, то

$$\Delta(t) = \sqrt{\frac{2D_i\tau_a c_0}{a_0}} \left[\sqrt{\frac{t}{\tau_a} + \ln(1 - \varepsilon_1) + 1} - \sqrt{\frac{t}{\tau_a} + \ln \varepsilon_1 + 1} \right]. \quad (39)$$

Здесь $\varepsilon_1 > 0$ — малая величина, входящая в определение ширины фронта адсорбционной волны $a(x)$ следующим образом:

$$\Delta(t) = x_2(t) - x_1(t) \quad (40)$$

$$a(x_1)/a_0 = 1 - \varepsilon_1, \quad a(x_2)/a_0 = \varepsilon_1.$$

Следующий из теоретического анализа вывод об изменении ширины фронта адсорбционной волны может быть подтвержден экспериментально путем изучения кинетики адсорбции рентгеноконтрастных веществ методом рентгеновского просвечивания. Этот метод применялся нами, в частности, при изучении кинетики адсорбции иодистого этила, бромистого этила и бромбензола из потока азота формованными цеолитами СаА, СаХ, NaХ и активными углями. Для цеолитов типа Х и активных углей при адсорбции из потока газа-носителя наблюдалась отчетливая картина «послойного» заполнения гранул (рис. 5а). При изучении цеолитов СаА, отличающихся связующими добавками и условиями формования гранул, наблюдались все возможные случаи (рис. 5). Картина, характерная для промежуточного случая ($\tau_i \approx \tau_a$, рис. 5б), наиболее отчетливо наблюдается при изучении кинетики адсорбции бромбензола и ксенона из однокомпонентной газовой фазы микропористыми активными углями с молекулярно-ситовыми свойствами^{33, 40}. Результаты опытов изображены на рис. 7. На всех приведенных рисунках в начальные моменты времени виден существенно размытый адсорбционный фронт, который со временем, в соответствии с теоретическим анализом, сжимается и при достаточно больших временах наблюдается «послойное» заполнение гранул.

IX. МЕТОД СТАТИСТИЧЕСКИХ МОМЕНТОВ И АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ ПО КИНЕТИКЕ АДсорбЦИИ

При количественном анализе экспериментальных данных по кинетике адсорбции бипористыми адсорбентами в случае линейных изотерм адсорбции в последнее время широко применяется метод статистических

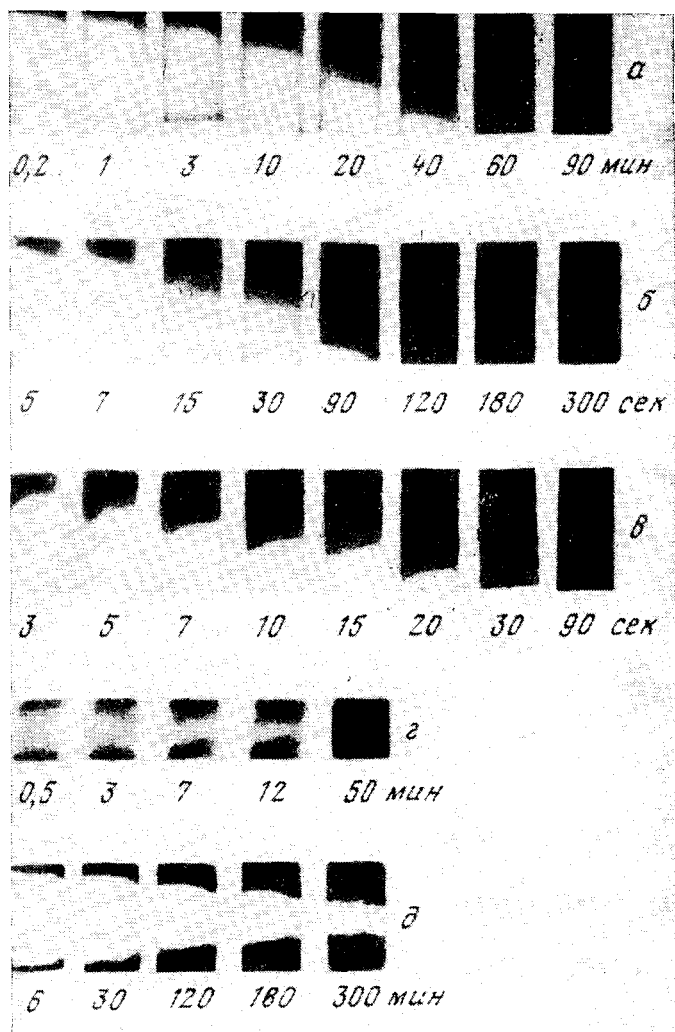


Рис. 7. Распределение ксенона (а, б, в) и бромбензола (г, д) в грануле активного угля в последовательные промежутки времени. Температура $T=195\text{ К}$ (а, б, в) и $T=303\text{ К}$ (г, д); давление адсорбтива $p=0,9\text{ кПа}$ (а); $13,3\text{ кПа}$ (б); $26,6\text{ кПа}$ (в); 27 Па (г); концентрация адсорбтива $c=10\text{ мг/л}$ (д)

моментов. Можно показать, что для прямоугольных изотерм адсорбции аналогичные соотношения, связывающие статистические моменты кинетической кривой M_k с законом движения границы $t_*(x)$ и моментами кинетической функции заполнения микропористых зон $M_{\Phi k}$ имеют следующий вид:

$$M_1 = M_{\Phi 1} + \frac{1}{R} \int_0^R t_*(x) dx, \quad (41)$$

$$M_2 = M_{\Phi 2} + 2M_{\Phi 1} \frac{1}{R} \int_0^R t_*(x) dx + \frac{1}{R} \int_0^R t_*^2(x) dx \quad (42)$$

где R — характерный размер зерна адсорбента.

Эти соотношения в сочетании с законом движения границы могут применяться для анализа экспериментальных данных по кинетике адсорбции бипористыми адсорбентами. В частности, из (41) следует, что если кинетика адсорбции в микропористых зонах носит экспоненциальный характер и характерное время τ_a не слишком велико (точнее, $\tau_a < R^2 a_0 / 2D_i c_0$), то

$$M_1 = \frac{\tau_i}{6} + \frac{2}{3} \tau_a \sqrt{\frac{2\tau_a}{\tau_i}}, \quad \tau_i = \frac{a_0}{c_0} \frac{R^2}{D_i}. \quad (43)$$

На рис. 8 представлены результаты изучения гравиметрическим методом кинетики адсорбции ксенона гранулами активного угля различного размера. Приведенная на рис. 8 зависимость первых моментов кинетических

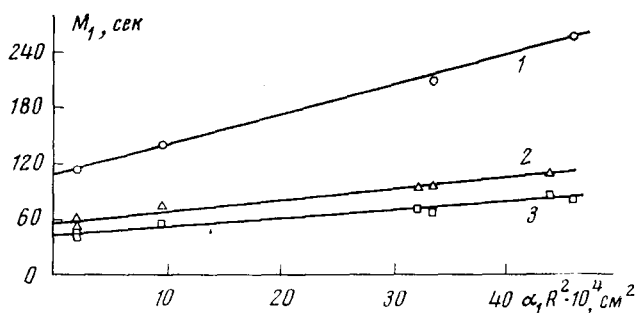


Рис. 8. Зависимость моментов кинетических кривых M_1 от $\alpha_1 R^2$; ксенон — MSC-5A; 195 К; $p=0,8$ кПа (1); 13,3 кПа (2); 26,6 кПа (3)

кривых M_1 от $\alpha_1 R^2$, где α_1 — фактор формы гранулы, позволяет путем экстраполяции определить момент кинетической функции микропористых зон M_{*1} (отрезок, отсекаемый на оси ординат). Следует отметить, что на рис. 8 представлен наиболее удобный для анализа промежуточный случай кинетики адсорбции, когда характерные времена диффузии в адсор-

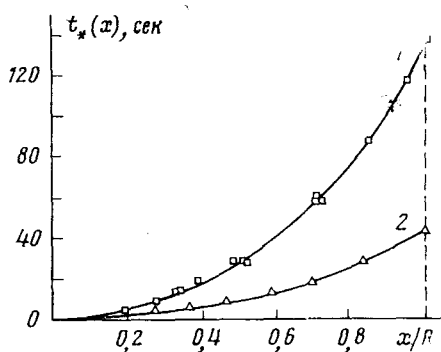


Рис. 9. Зависимость $t_*(x)$; $p=13,3$ кПа (1); 26,6 кПа (2)

бирующих (τ_a) и транспортных (τ_i) порах соизмеримы. Анализ рентгеновских снимков (рис. 7) дает возможность построить зависимость $l(t)$ или $t_*(x)$ (рис. 9) и вычислить интеграл уравнения (41). Величины суммарных моментов M_1 , полученные по уравнению (41), хорошо согласуются с экспериментальными значениями M_1 .

Знание закона перемещения фронта адсорбционной волны $l(t)$, который может быть получен, например, с помощью метода рентгеновского

просвечивания, позволяет кроме нахождения интегральных характеристик кинетической функции ($M_{\text{н}}$) определить также саму функцию $\varphi(t)$. Для этого необходимо решить интегральное уравнение (37) относительно $\varphi(t)$. Решение этой задачи обращения интегрального преобразования Лапласа, как известно, неустойчиво по отношению к малым изменениям исходной функции $l(t)$. Поэтому экспериментальное определение зависимости $l(t)$ должно проводиться особенно тщательно. Это обстоятельство является характерным для данного этапа исследования, поскольку количественная оценка микроскопических свойств адсорбента неизбежно приводит к необходимости изучения на опыте не только интегральных характеристик процесса адсорбции, но и локальных характеристик (в данном случае — распределения адсорбированного вещества в зерне адсорбента).

Наши исследования²⁵⁻⁴⁰, как и исследования других авторов²⁰⁻²⁴, показывают, что бипористая кинетическая модель является перспективной при изучении кинетики адсорбции реальными адсорбентами и в первую очередь формованными цеолитами. Она позволяет правильно интерпретировать результаты опытов, не укладывающихся в рамки классической квазидиффузионной модели. В то же время эта модель требует экспериментального обоснования. Это относится прежде всего к характеру массопереноса в микропористых зонах. В конечном итоге применение бипористой модели реальных адсорбентов позволяет более разумно подходить к выбору адсорбентов с наиболее рациональной пористой структурой.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина, Л. В. Радущкевич, Ж. физ. химии, 21, 1351 (1947).
2. М. М. Дубинин, В. А. Астахов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 5, 11, 17.
3. М. М. Dubinin, Chemistry and Physics of Carbon, M. Dekker, N. Y., v. 2, 1966, pp. 51—120.
4. М. М. Dubinin, Progress in Surface and Membrane Science, Acad. Press, N. Y., v. 9, 1975, pp. 1—70.
5. М. Polanyi, Verhandl. deutsch. phys. Ges., 16, 1012 (1914).
6. М. Polanyi, Trans. Faraday Soc., 28, 316 (1932).
7. Б. П. Беринг, В. В. Серпинский, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 2427.
8. T. L. Hill, J. Chem. Phys., 18, 246 (1950).
9. A. I. Sarakhov, V. F. Kononyuk, M. M. Dubinin, Adv. Chem. Series, 121, 403 (1973).
10. R. M. Barrer, I. M. Galobova, Там же, 121, 356 (1973).
11. A. N. Frumkin, Z. phys. Chem., 116, 466 (1925).
12. N. K. Adam, The Physics and Chemistry of Surfaces, London, 1941.
13. I. Prigogin, R. Defay, Chemical Thermodynamics, Green, London, 1954.
14. D. M. Young, A. D. Crowell, Physical Adsorption of Gases, Butterworths, London, 1963, p. 110.
15. E. A. Guggenheim, Modern Thermodynamic by the Methods of Willard Gibbs, Methuen, London, 1933.
16. А. А. Фомкин, В. В. Серпинский, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 2108.
17. А. А. Фомкин, В. В. Серпинский, Б. П. Беринг, Там же, 1975, 1244.
18. Т. С. Якубов, Б. П. Беринг, М. М. Дубинин, В. В. Серпинский, Там же, 1977, 463.
19. М. М. Dubinin, Adv. Colloid Interface Sci., 2, 217 (1968).
20. E. Ruckenstein, A. S. Vaidyanathan, G. K. Youngquist, Chem. Eng. Sci., 26, 1305 (1971).
21. Y. H. Ma, C. Mancel, Adv. Chem. Series, 121, 392 (1973).
22. H. W. Haynes, P. N. Sarma, AICE Journal, 19, 1043 (1973).
23. N. Hashimoto, J. M. Smith, Ind. Eng. Chem. Fundam., 12, 353 (1973).
24. М. Кочиржик, А. Зиканова, в сб. Адсорбция и пористость, «Наука», М., 1976, стр. 296.
25. А. М. Волошук, М. М. Дубинин, П. П. Золотарев, в сб. Адсорбция и пористость, «Наука», М., 1976, стр. 285.
26. П. П. Золотарев, М. М. Дубинин, ДАН СССР, 210, 136 (1973).
27. А. М. Волошук, М. М. Дубинин, Там же, 212, 649 (1973).
28. А. М. Волошук, П. П. Золотарев, В. И. Улин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 1250.
29. П. П. Золотарев, В. И. Улин, Там же, 1974, 2829.

30. П. П. Золотарев, В. И. Улин, в сб. Адсорбция и пористость, «Наука», М., 1976, стр. 318.
31. П. П. Золотарев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, 193.
32. П. П. Золотарев, В. И. Улин, Там же, 1975, 2367.
33. М. М. Dubinin, I. T., Erashko, O. Kadlec, V. I. Ulin, A. M. Voloshchuk, P. P. Zolotarev, Carbon, 13, 198 (1975).
34. А. М. Волощук, М. М. Дубинин, Н. А. Нечаева, В. И. Улин, ДАН СССР, 222, 369 (1975).
35. А. Е. Чалых, В. И. Улин, П. П. Золотарев, А. Авгонов, А. Д. Алиев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, 735.
36. Л. И. Катаева, В. И. Улин, Там же, 1977, 975.
37. П. П. Золотарев, Л. И. Катаева, В. И. Улин, Там же, в печати.
38. П. П. Золотарев, В. И. Улин, Там же, 1976, 1190.
39. П. П. Золотарев, В. И. Улин, Там же, 1977, 505.
40. А. М. Волощук, В. А. Горлов, М. М. Дубинин, И. Т. Ерашко, П. П. Золотарев, В. И. Улин, в сб. Трудов IV Всесоюзн. совещ. по адсорбентам, Л., 1976, в печати.

Институт физической химии
АН СССР, Москва