

4. Пат. РФ 2156730 С1 МПК C01 В21/30. -Заявл. 27.01.2000.
5. Справочник азотчика. -М.: Химия, 1987.
6. Апрощенко В.И., Каргин С.И. Производство азотной кислоты. -М.: ГОСТИХИМЛИТ, 1962.
7. Jacox M.E. // J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph 3. -1994 (updated data in NIST Chemistry Webbook - <http://webbook.nist.gov/chemistry/>).
8. Захаров И.И., Ануфриенко В.Ф., Захарова О.И. и др. // Журн. структур. химии. -2005. -**46**, № 2. -С. 221—227.
9. Ionov S.I., Davis H.F., Mikhaylichenko K. et al. // J. Chem. Phys. -1994. -**101**, № 6. -Р. 4809—4818.
10. Becke A.D. // Phys. Rev. -1988. -**A38**. -Р. 3098—3100.
11. Lee C., Yang W., Parr R.G. // Ibid. -1988. -**B37**. -Р. 785—789.
12. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 92/DFT, Rev. G.2, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1993.
13. Weaver A., Metz B., Bradforth S.E., Neumark D.M. // J. Chem. Phys. -1989. -**90**. -Р. 2070.
14. Aoki K., Hoshina K., Shibuya K. // Ibid. -1996. -**105**. -Р. 2228—2235.
15. Gillispie G.D., Kahn A.U., Walh A.C. et al. // Ibid. -1975. -**63**. -Р. 3425.
16. Crawford T.D., Stanton J.F., Schafer III H.F. // Ibid. -1997. -**107**. -Р. 2525—2528.
17. Леонтьев А.В., Фомичева О.А., Проскурина М.В., Зефирова Н.С. // Успехи химии. -2001. -**70**, № 2. -С. 107—121.
18. Панченков Г.М., Лебедев В.П. Химическая кинетика и катализ. -М.: Изд-во. Московского ун-та, 1961.

Северодонецкий технологический институт Восточноукраинского национального университета им. В. Даля

Поступила 22.02.2006

УДК 541.183:543.42

**В.В. Кутаров, В.П. Барышев, Б.М. Кац**

## **НОВОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ ДЛЯ ОПИСАНИЯ ИЗОТЕРМ ЛЕНГМЮРОВСКОЙ АДСОРБЦИИ С ПОМОЩЬЮ ФУНКЦИИ ГРЭХЕМА**

Предложен новый аналитический метод описания изотерм ленгмюровской адсорбции на неоднородной поверхности при наличии или отсутствии взаимодействия адсорбированных молекул, а также в случае адсорбции на однородной поверхности при отсутствии взаимодействия адсорбированных молекул. Возможность применения предложенного метода проиллюстрирована на примерах описания экспериментальных изотерм адсорбции метана и пропана на активированном угле в широком интервале величин заполнения адсорбционной поверхности.

Несмотря на большие успехи в анализе экспериментальных данных по изотермам адсорбции на неоднородной поверхности, задача получения теоретически обоснованного и практически удобного уравнения изотермы в общем случае связана с большими трудностями [1, 2].

Получение уравнения изотермы адсорбции на энергетически неоднородной поверхности методами интегральных уравнений [3—5] в рамках как ленгмюровской, так и экспоненциальной модели приводит в общем случае к неаналитическому результату, практическое применение которого очень сложно. Хорошей альтернативой получения уравнения изотермы адсорбции на адсорбентах с неоднородной поверхностью является использование функций распределения [6], осмотической теории адсорбции [7] и теории случайных процессов [8]. Если при этом в качестве базовой используется модель Ленгмюра, то уравнение изотермы адсорбции на неоднородной поверхности

записывается в виде

$$a = a_m \frac{b(p)p}{1 + b(p)p}, \quad (1)$$

где  $a$  — величина адсорбции;  $a_m$  — емкость монослоя;  $b(p)$  — локальная константа при равновесном давлении  $p$ .

Для практического применения уравнения (1) необходимо иметь концентрационную зависимость локальной константы равновесия  $b(p)$ , которую можно определить на основании функций распределения адсорбционной системы.

Попытки использования функций распределения для получения уравнений изотермы адсорбции первого типа по классификации IUPAC ранее уже предпринимались. Так, В.В. Серпинский [7] в предположении, что осмотический коэффициент адсорбционного раствора — величина постоянная, но не равная единице, получил следующее уравнение изотермы адсорбции:

© В.В. Кутаров, В.П. Барышев, Б.М. Кац, 2007

$$a = a_m \frac{(bp)^\alpha}{1 + (bp)^\alpha}, \quad 0 < \alpha \leq 1, \quad (2)$$

где  $\alpha$  — параметр, позволяющий учитывать изменение в процессе адсорбции.

Аналогичное уравнение было получено автором работы [8], который рассматривал процесс адсорбции как немарковский случайный процесс с корреляционной функцией, выраженной в виде дробной экспоненты. Однако в рассматриваемых работах было показано, что уравнение (1) не может быть справедливо во всем диапазоне изменения величины заполнения  $\theta$  от 0 до 1 при одном и том же значении величины  $\alpha$ .

Интересный подход использования корреляционных функций для описания изотермы адсорбции был предложен в работе [6], в которой дано следующее уравнение изотермы адсорбции:

$$a = a_m \frac{bp}{1 + bp(1 + \varphi)}, \quad (3)$$

где  $\varphi$  — это функция, безразмерная величина которой зависит от распределения адсорбционных центров на поверхности и рассчитывается следующим образом:

$$\varphi = -Z \frac{1 - \exp(J/RT)}{1 + bp \exp(J/RT)}, \quad (4)$$

$Z$  — число адсорбционных центров на поверхности, ближайших к данному;  $J$  — интеграл перекрывания, Дж/моль, значение которого принимается постоянным;  $R$  — универсальная газовая постоянная, Дж/моль·К;  $T$  — температура, К.

В общем случае априори рассчитать интеграл перекрывания практически невозможно, поэтому его следует рассматривать как подгоночный параметр.

В настоящей работе в рамках ленгмюровской модели на основании метода функций распределения разработано новое приближение для описания изотерм адсорбции на неоднородной поверхности.

Уравнение (2) можно переписать следующим образом:

$$\left( \frac{\theta}{1 - \theta} \right) \frac{1}{p} = p^{(\alpha-1)} b^\alpha, \quad (5)$$

а уравнение (3) представить в виде:

$$\left( \frac{\theta}{1 - \theta} \right) \frac{1}{p} = \frac{b}{1 + bp(1 + \varphi)}. \quad (6)$$

Совершенно очевидно, что левая часть как уравнения (5), так и уравнения (6) определяет, по су-

ти, локальную константу равновесия ленгмюровской адсорбции, введенную Грэхемом [9], который рассматривал четыре вида изменения величины локальной константы равновесия  $b$  с изменением величины заполнения:

1)  $b = \text{const}$  — адсорбция на энергетически однородной поверхности без взаимодействия адсорбированных молекул;

2)  $b$  монотонно возрастает — адсорбция на энергетически однородной поверхности при взаимодействии адсорбированных молекул;

3)  $b$  монотонно убывает — адсорбция на энергетически неоднородной поверхности без взаимодействия адсорбированных молекул;

4)  $b$  монотонно убывает при малых заполнениях, проходит через минимум, а затем, в области больших заполнений, монотонно возрастает, что характерно для адсорбции на неоднородной поверхности при взаимодействии адсорбированных молекул.

Согласно Грэхему, локальная константа равновесия  $b$  определяется следующим образом:

$$b = \frac{1}{p} \frac{\theta}{1 - \theta}. \quad (7)$$

Легко видеть, что зависимость  $b = f(\theta)$  представляет интегральную функцию распределения для константы равновесия адсорбционной системы. Поскольку локальная константа равновесия  $b$  однозначно определяется величиной потенциала Гиббса  $G$ , то, следовательно, на основании формулы (7) можно получить также интегральную функцию распределения потенциала Гиббса  $\Delta G = f(\theta)$ . Таким образом, по формуле (7) на основании экспериментальной изотермы адсорбции может быть установлен конкретный вид функциональной зависимости  $b(\theta)$  и, следовательно, получено уравнение изотермы адсорбции (1).

Из анализа функциональной зависимости  $b(p)$  (уравнения (1), (3), (4)) можно предположить, что, по крайней мере, в области монотонности величины  $b$  можно приблизить степенной функцией от величины давления адсорбата в объемной фазе  $p$ :

$$b(p) = b_0 p^{-\beta}, \quad (8)$$

где  $b_0$  — значение локальной константы равновесия при  $p \rightarrow 0$ , а  $\beta$  — безразмерный экспериментальный параметр, величина которого изменяется в пределах от 0 до 1 и характеризует степень уменьшения величины  $b$  при возрастании величины давления  $p$ . Однако на основании формулы (8) нельзя анализировать процесс адсорбции в области Генри, что объясняется особенностью в

нуле степенной функции (8).

С другой стороны, так как функция  $b(p)$  монотонно убывает практически во всем интервале значений  $p$ , то ее можно представить в виде ряда:

$$b(p_*) = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n b_n p_*^n, \quad (9)$$

где  $p_* = p/RT$ . Тогда, подставив ряд (9) в формулу (7), получим следующее уравнение для описания изотерм Ленгмюровской адсорбции с помощью функции Грэхема:

$$a = a_m \frac{p_* \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n b_n p_*^n}{1 + p_* \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n b_n p_*^n}. \quad (10)$$

Это уравнение удовлетворяет крайним асимптотикам: при  $p \rightarrow 0$  оно переходит в уравнение Генри, а при  $p \rightarrow p_S$  интеграл Гиббса существует.

Интеграл Гиббса  $F$  определяется следующим образом [10]:

$$F = -RT \int \frac{a(p)}{p} dp. \quad (11)$$

Подставляя в формулу (11) уравнение (10) и проводя тривиальное интегрирование, получаем:

$$F = -RT a_m \ln \left[ 1 + p_* \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n b_n p_*^n \right]. \quad (12)$$

Легко видеть, что в области Генри, то есть при  $p \rightarrow 0$ , уравнение (12) переходит в уравнение состояния идеального газа:

$$F = -a_m b p_*. \quad (13)$$

Рассмотрим теперь процедуру описания изотермы адсорбции с помощью уравнения (10). Для примера используем экспериментальные данные по адсорбции метана на образцах активного угля с удельной поверхностью  $S=988$  (образец 1) и  $1157$   $\text{м}^2/\text{г}$  (образец 2), измеренные при  $212.7$  и  $303.2$  К, и адсорбции пропана на образце активного угля с удельной поверхностью  $S=1440$   $\text{м}^2/\text{г}$  (образец 3) при температуре  $298$  К [11].

Для начала с помощью формулы (6) построим функцию  $b(p)$ , которую можно описать с помощью ряда (9). Используя стандартный пакет компьютерных программ MATLAB, получим параметры ряда (9), приведенные в таблице. Подставив приведенные в таблице величины  $b_n$  в уравнение (10), можно описать рассматриваемые

Величины параметров  $b_n$  ряда (10)

Образец	$b_1$	$b_2$	$b_3$	$b_4$	$b_5$
1	$2.33 \cdot 10^{-2}$	$2.01 \cdot 10^{-4}$	$8.24 \cdot 10^{-7}$	$1.26 \cdot 10^{-9}$	$6.04 \cdot 10^{-13}$
	$2.36 \cdot 10^{-2}$	$2.12 \cdot 10^{-4}$	$9.14 \cdot 10^{-7}$	$1.43 \cdot 10^{-9}$	$6.87 \cdot 10^{-13}$
2	$4.16 \cdot 10^{-3}$	$8.21 \cdot 10^{-8}$	$5.61 \cdot 10^{-10}$	0	0
3	$2.22 \cdot 10^{-2}$	$1.87 \cdot 10^{-4}$	$6.56 \cdot 10^{-7}$	$1.87 \cdot 10^{-9}$	$5.53 \cdot 10^{-13}$

изотермы с максимальным относительным отклонением 8.3 %.

Для анализа механизма процесса адсорбции на образцах 1, 2 и 3 рассмотрим зависимость функции Грэхема для равновесия от степени заполнения поверхности (рис. 1, 2). Из рис. 1, а видно, что в данном случае процесс адсорбции можно характеризовать как адсорбцию на энергетически неоднородной поверхности практически без взаимодействия адсорбированных молекул. Монотонный характер функции Грэхема сохраняется вплоть до величины заполнения  $\theta \approx 0.9$  и лишь при  $\theta > 0.9$  величина функции Грэхема незначительно увеличивается.

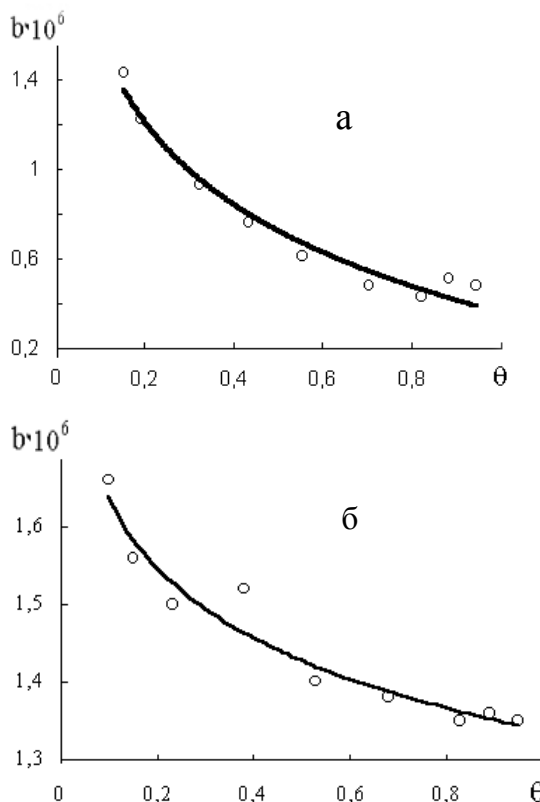


Рис. 1. Зависимость функции Грэхема от степени заполнения  $\theta$  при адсорбции метана на образцах 1 (а) и 2 (б).

Зависимость функции Грэхема для равновесия от степени заполнения поверхности для образца 2 представлена на рис. 1, б. В этом случае четко видно, что функция Грэхема очень слабо уменьшается при увеличении заполнения.

На рис. 2 представлена зависимость функции Грэхема для равновесия от степени заполнения поверхности для образца 3. Из рисунка видно, что в этом случае характер изменения функции соответствует процессу адсорбции на энергетически неоднородной поверхности при взаимодействии адсорбированных молекул. На рисунке можно выделить характерный участок  $0.4 \leq \theta \leq 0.8$ , для которого  $b \approx \text{const}$ , и резкое возрастание величины  $b$  при  $\theta > 0.8$ .

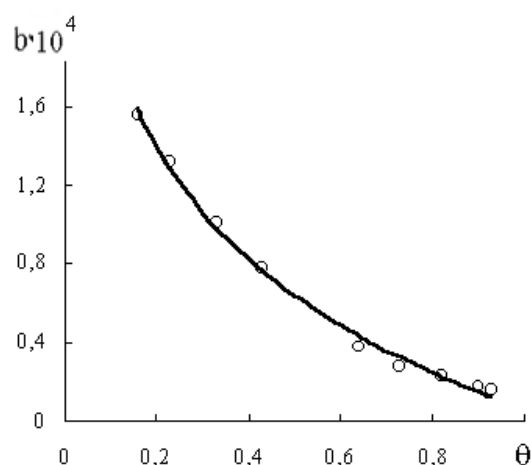


Рис. 2. Зависимость функции Грэхема от степени заполнения  $\theta$  при адсорбции пропана на образце 3.

Как было принято выше, будем представлять функцию Грэхема в виде ряда (9). В таблице показаны коэффициенты ряда (9) для каждого из исследованных образцов. Для первого образца коэффициенты ряда рассчитаны для двух случаев — без учета и с учетом участка кривой  $0.8 \leq \theta < 1$ , на котором проявляется влияние взаимодействия адсорбированных молекул. Значения коэффициентов для каждого из случаев разнятся незначительно. Это показывает, что взаимодействие адсорбированных молекул практически не вносит вклад в величину локальной константы равновесия. В то же время для полного описания изменения локальной константы равновесия в виде ряда (9) потребовалось пять членов. Это свидетельствует о том, что процесс адсорбции протекает в сильно неупорядоченной среде.

Для описания зависимости функции Грэхема

для равновесия от активности сорбата в объемной фазе для образца 2 оказалось достаточным трех членов ряда (9). Это позволяет утверждать, что процесс адсорбции в данном случае происходит в квазиупорядоченной среде.

Для описания изотермы адсорбции на третьем образце количество членов ряда (9) равно пяти. В этом случае процесс адсорбции протекает на поверхности с большой степенью гетерогенности ( $S=1440 \text{ м}^2/\text{г}$ ) при относительно невысокой температуре  $T=298 \text{ К}$ . При таких условиях наблюдается существенный вклад энергии взаимодействия молекул в локальную константу равновесия  $b$  при больших плотностях адсорбированной фазы. На рис. 2 это характеризуется резким подъемом кривой вверх при  $\theta > 0.8$ . По этой причине строгое описание рассматриваемого процесса в рамках полиномиальной модели возможно лишь в области  $0 < \theta < 0.8$ . Однако при описании самой изотермы при  $\theta > 0.8$  уравнение (9) несильно зависит от значения коэффициентов полинома и по этой причине точность описания изотермы при  $\theta > 0.8$  остается в пределах 10%.

Таким образом, в работе предлагается новый теоретически обоснованный и практически удобный аналитический метод описания изотерм адсорбции I типа по классификации IUPAC в случае адсорбции на однородной и неоднородной поверхности без взаимодействия адсорбированных молекул, а также в случае адсорбции на неоднородной поверхности при взаимодействии адсорбированных молекул.

**РЕЗЮМЕ.** Запропоновано новий аналітичний метод для опису ізотерм Ленгмюрівської адсорбції на неоднорідній поверхні при наявності або відсутності взаємодії адсорбованих молекул, а також при адсорбції на однорідній поверхні у випадку відсутності взаємодії адсорбованих молекул. Можливість застосування цього методу проілюстровано на прикладах опису експериментальних ізотерм адсорбції метану і пропану на активованому вугіллі в широкому інтервалі величин заповнення адсорбційної поверхні.

**SUMMARY.** The new analytical method is suggested for description of the Langmuir isotherms of adsorption on the heterogeneous surface in both presence and absence of the adsorbed molecules interaction as well as for the case of the homogeneous surface adsorption in the absence of the adsorbed molecules interaction. The suggested method application possibility is illustrated by the description of the experimental isotherms of the methane and propane adsorption on the activated carbon in the wide range of the adsorption surface filling values.

1. Rudzinski W., Everett D.H. Adsorption of Gases on Heterogeneous Surface. -London: Academ. Press, 1992.
2. Островский В.Е. // Успехи химии. -1976. -**45**, № 5. -С. 849—876.
3. Sirkar S. // J. Colloid and Interface Science. -1984. -**101**, № 2. -P. 452—461.
4. Sirkar S. // Ibid. -1984. -**98**, № 2. -P. 306—318.
5. Кутаров В.В. // Укр. хим. журн. -2003. -**69**, № 10. -С. 87—90.
6. Федянин В.К. // Журн. физ. химии. -1972. -**46**, № 1. -С. 89—91.
7. Серпинский В.В., Якубов Т.С. // Адсорбция в микропорах / Под ред. М.М. Дубинина и В.В. Серпинского. -М.: Наука, 1982. -С. 46—55.
8. Цицишвили Г.В. // Кинетика и катализ. -1987. -**28**, № 4. -С. 749—751.
9. Graham D. // J. Phys. Chem. -1953. -**57**, № 7. -P. 665—669.
10. Де Бур Я. Динамический характер адсорбции. -М.: Изд-во иностр. лит., 1968.
11. Valenzuela D.P., Myers A.L. Adsorption Equilibrium Data Handbook. -Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hill, 1989.

Научно-исследовательский институт физики при Одесском национальном университете им. И.И. Мечникова  
Одесский национальный политехнический университет

Поступила 06.02.2006

УДК 541.127:542.943

А.Г. Галстян, Г.О. Седих, Г.А. Галстян

## КИНЕТИКА ОКИСНЕНИЯ *n*-КРЕЗОЛУ ОЗОНОПОВІТРЯНОЮ СУМІШШЮ У РІДИННІЙ ФАЗІ

Вивчено реакцію озону з *n*-крезолом в оцтовому ангідриді. Показано, що основними продуктами окиснення *n*-крезолу є пероксидні сполуки — продукти озонолітичної деструкції ароматичного кільця (72 %) і меншою мірою — продукти окиснення по метильній групі — *n*-ацетоксибензилацетат і *n*-ацетоксибензилідендіацетат, сумарний вихід яких не перевищує 20 %. Визначено константи швидкості реакції озону з *n*-крезолом і продуктами його перетворення. Запропоновано механізм реакції озону з *n*-крезилацетатом.

Відомо [1], що у середовищі тетрахлорметану озон у початковий період часу реагує з *n*-крезолом по Н–О-зв'язку гідроксильної групи з утворенням фенокисильного радикалу і подальшим приєднанням гідроксильного радикалу, розкриттям ароматичного кільця, утворенням ненасичених карбонільних сполук і далі — озонідів, продуктів приєднання молекули озону по подвійних зв'язках (схема 1).

Швидкість первинної атаки озonom по гідроксильній групі настільки велика, що реакціями

озону по подвійних зв'язках ароматичного кільця і метильній групі в цих умовах можна знехтувати (табл. 1).

У даній роботі вивчено особливості реакції озону з *n*-крезолом в оцтовому ангідриді, який в присутності мінеральних кислот є сильним ацилюючим агентом. В експериментах використовували оцтовий ангідрид кваліфікації ч.д.а. без попереднього очищення. Хроматографічно чистий *n*-крезол отримували після трьохкратної перекристалізації з води. Озон синтезували з повітря у

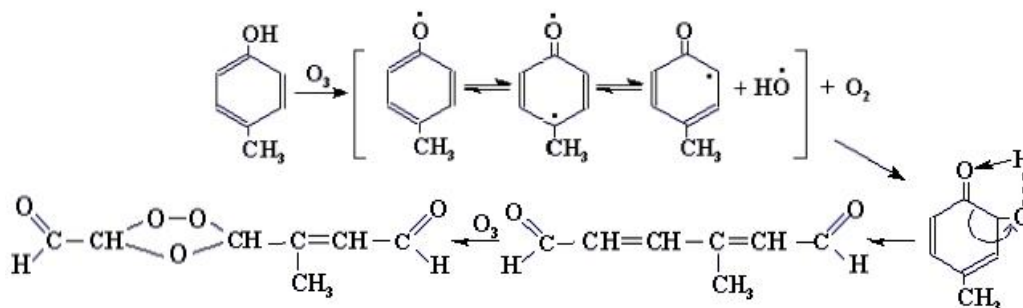


Схема 1.

© А.Г. Галстян, Г.О. Седих, Г.А. Галстян, 2007