

В. В. Кутаров

Універсальні залежності константи Генрі процесу адсорбції

(Представлено членом-кореспондентом НАН України Ю. І. Тарасевичем)

Універсальні залежності константи Генрі, що запропоновані раніше, розширено на адсорбційні системи з нецентральними, індукційними і дипольними взаємодіями. Для визначального параметра цієї залежності константи Генрі — двовимірного критичного тиску адсорбованої фази — розроблено правила розрахунку для випадку молекул модельних тіл: сфероциліндрів, гантель і дисків. Представлено залежності функції розподілу молекул з нульовим дипольним й індукційним моментами (останнім практично можна знехтувати) від орієнтації щодо поверхні адсорбенту. Визначено залежності константи асоціації для полярних молекул від наведеної енергії взаємодії. Показано високу прогнозуючу здатність даних універсальних залежностей.

Константа Генрі є визначальною рівноважною характеристикою процесу адсорбції, розрахунок якої пов'язаний із значними труднощами [1]. Розширення молекулярно-статистичних методів розрахунку константи Генрі можливе на підставі використання топологічних характеристик молекул [2], а також застосування числових методів [3–5].

Метою цієї роботи є принципово новий підхід апріорного розрахунку константи Генрі на основі універсальних залежностей, що зв'язують значення He з визначальними параметрами адсорбційної системи.

Застосувавши перетворення подібності до рівняння адсорбції Гіббса, було отримано універсальну залежність константи Генрі в такому вигляді [6, 7]:

$$He^* = He^o \frac{P_s^o F_c^* S_o^*}{P_s^* F_c^o S_o^o}, \quad (1)$$

де He^* й He^o — прогнозоване й опорне значення He відповідно, а P_s^o , P_s^* , F_c^o , F_c^* і S_o^o й S_o^* — відповідно тиск насичення, критичний двовимірний тиск і питома поверхня, що відповідає опорному й прогнозованому значенням He . Поведінка сорбату в критичній точці суттєво залежить від форми та орієнтації адсорбованої молекули відносно поверхні, а також природи їх взаємодії. У даній роботі визначено універсальні залежності константи Генрі для молекул сорбату, які можна розглядати як модельні тіла опуклої форми: 1 — жорсткі сфери (наприклад, інертні гази, CH_4 , CCl_4); 2 — жорсткі сфероциліндри (наприклад, алкани, CO , CO_2 , N_2); 3 — жорсткі диски (наприклад, H_2S , C_6H_6 , C_6H_5Cl). Розрахунок геометричних характеристик цих молекул та умов їх взаємодії проводився з використанням термодинаміки опуклих тіл [8].

Для молекул, визначених в п. 1 і 3, універсальна залежність має вигляд (2), а для молекул, визначених в п. 2, — вигляд (3) [6, 7]:

$$He^* = R\Gamma b_o a_m \frac{F_c^* P_s^o S_o^*}{F_c^o P_s^* S_o^o}, \quad (2)$$

$$He^* = RTb_0 a_m e^{(n-1)} \frac{F_c^* P_o^* S_o^*}{F_c^* P_s^* S_o^*}. \quad (3)$$

У формулах (2) і (3) величина a_m визначає двовимірну густину сорбату в стані насичення; b_0 — опорне значення локальної константи Ленгмюра при $p \rightarrow 0$; n — число мономерів у n -мірній — лінійній молекулі. При розгляді прогностичного правила (3) для лінійних, двоатомних молекул (таких, наприклад, як азот) величина $n = 1$, а перехід від жорсткої сфери (опорне значення) здійснюється за правилом, яке розроблене для молекул типу жорстких гантелей [8]. Тиск насичення P_s^o й P_s^* розраховується залежно від температури. Якщо температура адсорбції менша за критичну температуру сорбату, то P_s обчислюється, згідно з кореляцією Ріделя [9], а якщо більша, то P_s розраховується за лінійною інтерполяцією з використанням надкритичних параметрів [10].

Згідно з двовимірним рівнянням Ван-дер-Ваальса, критичний тиск [11] задається у вигляді:

$$F_c = \frac{a_2}{27b_2^2}, \quad (4)$$

де b_2 , a_2 — двовимірні аналоги тривимірних констант Ван-дер-Ваальса.

Однак ця формула правдива лише для молекул, визначених в п. 1. Молекули, визначені в п. 2, у конденсованій фазі можуть займати горизонтальне та вертикальне положення з відповідними двовимірними константами $b_{2Г}$, $a_{2Г}$, $b_{2В}$, $a_{2В}$, для розрахунку яких отримано співвідношення [6, 7, 12]:

$$b_{2Г} = 2r^2(2x + \pi); \quad (5)$$

$$b_{2В} = 2\pi r^2; \quad (6)$$

$$x = 3\omega \left(1 + \sqrt{1 + \frac{8}{9\omega}} \right); \quad (7)$$

$$r = \sigma \sqrt[3]{\frac{1}{6x + 8}}; \quad (8)$$

$$a_{2В} = \frac{\pi}{4d_B^4} \left(\frac{\bar{\alpha}}{\alpha_B} \right)^2 C; \quad (9)$$

$$a_{2Г} = \frac{1}{4d_G^4} \frac{4^6(x + \pi)}{(x + 4)^6} \left(\frac{\bar{\alpha}}{\alpha_G} \right)^2 C, \quad (10)$$

де σ — діаметр Ван-дер-Ваальса молекули; ω — чинник Пітцера [9]; d_B і d_G — діаметри обертання молекули в площині, яка паралельна поверхні; $\bar{\alpha}$ і α_B й α_G — середня і анізотропні поляризованості молекул, розташованих відповідно вертикально й горизонтально поверхні; C — силова константа [11].

У першому наближенні двовимірний критичний тиск суміші вертикально та горизонтально орієнтованих молекул $F_{c,см}$ обчислюється за формулою [11]:

$$F_{c,см} = F_{c,Г}\varphi + (1 - \varphi)F_{c,В}, \quad (11)$$

де $F_{c,Г}$ й $F_{c,В}$ — двовимірний критичний тиск горизонтально й вертикально орієнтованих молекул; φ — частка горизонтально розташованих молекул, для якої отримано уні-

версальну залежність від безрозмірної величини енергії взаємодії в об'ємній фазі $\varepsilon_r = \varepsilon_s/RT$ [12]:

$$\ln \frac{1-\varphi}{\varphi} = 3,32 - 4,51\varepsilon_r. \quad (12)$$

При розрахунку величини двовимірного критичного тиску суміші $F_{c,v}$ й $F_{c,g}$ враховувалося те, що для таких молекул (наприклад, алкани) внеском від індукційних взаємодій можна знехтувати в порівнянні з нецентральними взаємодіями.

Молекули, визначені в п. 3, розглядалися як сплюснуті еліпсоїди обертання, що в характерному інтервалі температур для аналізованих процесів адсорбції орієнтуються паралельно поверхні та мають константи $b_{2п}$ й $a_{2п}$ відповідно [12]. Тоді маємо

$$b_{2п} = 2\pi a_l b_l, \quad (13)$$

де a_l й b_l — велика й мала півосі еліпсоїда відповідно.

Величини [12] півосей a_l й b_l визначали за такими формулами:

$$a_l = 2\sigma \left(\frac{1}{1-\zeta^2} \right)^{5/6}; \quad (14)$$

$$b_l = 2\sigma \sqrt[3]{\frac{1}{1-\zeta^2}}; \quad (15)$$

$$\left(1 + \frac{1}{\zeta} \frac{\arcsin \zeta}{\sqrt{1-\zeta^2}} \right) \left(1 + \frac{1-\zeta^2}{2\zeta} \ln \frac{1+\zeta}{1-\zeta} \right) = 4(1+\omega), \quad (16)$$

величину $a_{2п}$ — за формулою:

$$a_{2п} = \frac{6a_3 \left(\frac{\alpha_b}{\alpha} \right)^2}{\sigma \left[\sqrt[3]{1-\zeta^2} \left(1 + \frac{1}{\zeta} \frac{\arcsin \zeta}{\sqrt{1-\zeta^2}} \right) \right]^4} \quad (17)$$

(тут a_3 — тривимірна константа Ван-дер-Ваальса; ζ — ексцентриситет еліпсоїда).

У випадку адсорбції з асоціацією [12] розглянемо вираз для двовимірного критичного тиску:

$$F_{c,2} = \frac{a_{2п}}{4b_{2п}^2} \frac{[1 - 3K_{as} + \{1 + (3K_{as})^2\}^{1/2}]^2 \sqrt{1 + \frac{4K_{as}}{1 - 3K_{as} + [1 + (3K_{as})^2]^{1/2}}}}{[2 - 3K_{as} + \{1 + (3K_{as})^2\}^{1/2}]^3}, \quad (18)$$

де K_{as} — константа асоціації молекул.

Для функціональної залежності логарифма константи асоціації K_{as} від безрозмірної величини енергії взаємодії ε_r [12] отримано залежність:

$$\ln K_{as} = 9,83\varepsilon_r - 11,46. \quad (19)$$

Таблиця 1. Результати розрахунку константи Генрі при адсорбції різних сорбатів на активному вугіллі

Сорбат	T, К	S ₀ , м ² /г	He, м ³ /кг	
			експеримент	розрахунок
Етан	293,0	700	1,18	1,11
Пропан	311,0	1000	13,20	11,90
	298,2	700	24,20	21,80
Толуол	298,0	1329	6,11 · 10 ⁴	6,07 · 10 ⁴
	305,2	970	2,71 · 10 ⁴	3,01 · 10 ⁴
Сірководень	298,2	1440	1,10	1,02

Наведені вище універсальні залежності дозволяють виконувати апріорні розрахунки константи Генрі на підставі використання макроскопічних характеристик адсорбату і опорного значення He , отриманого для деякого сорбенту. Як опорне значення в наведених результатах розрахунку обрали метан при його адсорбції на активному вугіллі ($S_0 = 1000 \text{ м}^2/\text{г}$, $T = 460 \text{ К}$). Метан — це практично сфера ($\omega = 0,013$), а при $T = 460 \text{ К}$ індукційний внесок у міжмолекулярні взаємодії є настільки малим, що ним можна знехтувати [12]. Як приклад було проведено розрахунки по константах Генрі [13].

Результати розрахунку наочно ілюструють високу точність прогнозованих значень He (табл. 1). Максимальна відносна помилка не перевищує 10%. З переходом на адсорбент іншої природи необхідно отримати експериментально або з літературних джерел опорні значення He .

Таким чином, у даній роботі запропоновано новий підхід, який дає змогу істотно розширити можливості апріорного розрахунку константи Генрі.

1. Авгуль Н. Н., Киселев А. В., Пошкус Д. П. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. — Москва: Химия, 1976. — 383 с.
2. Долгоносоев А. М. Определение характеристик хроматографического удерживания по топологии молекул // Журн. физ. химии. — 2002. — **76**, № 2. — С. 344–349.
3. Тарасевич Ю. И., Аксененко Е. В., Бондаренко С. В. Термодинамические характеристики неспецифической сорбции углеводородов на регулярно-неоднородной микропористой поверхности модифицированного монтмориллонита // Там же. — 1992. — **66**, № 3. — С. 712–715.
4. Аксененко Е. В. Пакет программ для расчета термодинамических характеристик адсорбции на однородных поверхностях в области Генри // Там же. — 1988. — **62**, № 6. — С. 1706.
5. Аксененко Е. В., Тарасевич Ю. И. Определение термодинамических характеристик адсорбции углеводородов на регулярно-неоднородной микропористой поверхности палыгорскита в области Генри с учетом индукционного взаимодействия // Там же. — 1992. — **66**, № 9. — С. 2323–2328.
6. Kutarov V. V., Kats B. M. Prediction of adsorption Henry constants using the Corresponding States Principle // Adsorp. Sci. Techn. — 1998. — **16**, No 1. — P. 1–4.
7. Kutarov V. V., Kats B. M. Prediction of the Henry law constants for vapours of organic molecules of the rigid pivot type // Ibid. — 1999. — **17**, No 4. — P. 295–301.
8. Гирифельдер Дж., Кертис И., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. — Москва: Изд-во иностр. лит., 1961. — 929 с.
9. Рид Р., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. — Ленинград: Химия, 1971. — 701 с.
10. Баскакова В. Б., Баскаков В. Я. Термодинамика закритической области // Журн. физ. химии. — 1991. — **65**, № 11. — С. 2925–2930.
11. Де Бур Я. Динамический характер адсорбции. — Москва: Изд-во иностр. лит., 1962. — 240 с.
12. Кутаров В. В. Универсальные зависимости равновесных адсорбционных характеристик неупорядоченных сред: Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. 01.04.14. — Одесса, 2008. — 304 с.

13. Valenzuela D. P., Myers A. L. Adsorption Equilibrium Data Handbook. – Prentice-Hall: Englewood Cliffs, 1989. – 311 p.

Науково-дослідний інститут фізики
Одеського національного університету
ім. І. І. Мечникова

Надійшло до редакції 08.12.2008

V. V. Kutarov

Universal dependences of the Henry constant for the process of adsorption

Universal dependences of the Henry constant proposed before are extended onto the adsorption systems with the noncentral, induction, and dipole-dipole interactions. For the governing parameter of the universal dependence, the two-dimensional critical pressure of an adsorbed phase, the rules for calculations are developed for the case of molecules of model bodies, in particular, spherocylinders, dumbbells, and disks. The dependences of the distribution functions for molecules with zero dipole moment and practically negligible induction interactions on the orientation with respect to the adsorbent surface, as well as the dependences of the association constants (for polar molecules) on the interaction energy, are derived. The proposed universal dependences are shown to possess high prognostic ability.