

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И АСТРОФИЗИКА

УДК 541.183

К ТЕОРИИ МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ АДСОРБЦИИ И АБСОРБЦИИ

А. В. Зуев, А. В. Твардовский

Тверской государственной технической университет
e-mail: tvardovskiy@tstu.tver.ru

На основе феноменологической термодинамики выведено уравнение, описывающее многокомпонентную адсорбцию и абсорбцию с единой точки зрения. В частных случаях, к примеру, оно переходит в известные уравнения Генри, Лэнгмюра, Фаулера-Гуттенгейма (обобщенные для многокомпонентного варианта). В данной работе показано, что его частным случаем является также классическое уравнение Брунауэра-Эмметта-Теллера (БЭТ). Показано, что на основе новых модельных допущений и выведенного уравнения могут быть получены новые уравнения многокомпонентной адсорбции и абсорбции.

ключевые слова: феноменологическая термодинамика, многокомпонентная адсорбция и абсорбция,

ON THE THEORY OF MULTICOMPONENT ADSORPTION AND ABSORPTION

A. V. Zuev, A. V. Tvardovskiy

Tver State Technical University
e-mail: tvardovskiy@tstu.tver.ru

An equation describing the multicomponent adsorption and absorption from a single point of view was derived on the basis of phenomenological thermodynamics. As an example, in particular cases it transforms into the known Henry, Langmuir, Fowler-Guggenheim equations generalized for multicomponent variant. In the present work it is shown that the classical Brunauer-Emmett-Teller equation also is its particular case. It is shown that making use of the new modelling assumptions and the derived equation new equations of adsorption and absorption may be obtained.

keywords: phenomenological thermodynamics, multicomponent adsorption and absorption

Введение. Вплоть до настоящего времени большое число уравнений адсорбции и абсорбции, отражающих различные свойства систем, были выведены с помощью большого количества различных методов. Более того, число таких уравнений постоянно растет, т.к. изучаемые системы очень многообразны по своей природе. Наиболее

ценными являются работы, в которых делается попытка построить общую теорию адсорбции [1-3].

Уравнение, приведенное ниже, описывает как адсорбционные, так и абсорбционные явления (многокомпонентный случай) с единой точки зрения. Рассмотрим некоторую сорбционную систему, состоящую из твердого нелетучего сорбента, сорбированного вещества и его газа (или пара) над ними. Система находится в равновесии при температуре T . К такой системе возможно применение распределения Больцмана, но при этом необходимы некоторые пояснения.

Распределение Больцмана относится к идеальному газу, молекулы которого не взаимодействуют и не имеют собственного объема. Молекулы же сорбированного вещества и газовой фазы при больших давлениях явно взаимодействуют, и здесь уже необходимо учитывать собственный объем молекул, что вроде бы исключает возможность использования распределения Больцмана для рассматриваемого случая. Но тем не менее имеется способ обойти эти трудности.

Действительно, если взять любую молекулу сорбированного вещества, то в приближении среднего неизменяющегося во времени поля её потенциальная энергия $E_{\Pi,i} = E'_{\Pi,i} + E''_{\Pi,i}$, где $E'_{\Pi,i}$ – энергия связи со своим окружением, а $E''_{\Pi,i}$ – потенциальная энергия молекулы в поле сорбента. Совершенно очевидно, ничто не запрещает нам считать, что эта молекула находится просто в некотором эффективном не изменяющемся во времени поле с энергией $E_{\Pi,i}$. Тем самым мы подразумеваем, с одной стороны, что имеем дело с гипотетическим идеальным газом и это дает возможность использовать распределение Больцмана, а с другой стороны, мы не пренебрегаем величиной $E'_{\Pi,i}$: она войдет в величину $E_{\Pi,i}$. Так как сорбированное вещество является неоднородным по плотности, то каждая молекула находится в своем поле и имеет определенное значение потенциальной энергии. Таким образом, мы имеем распределение по потенциальным энергиям молекул гипотетического идеального газа в некотором эффективном поле сорбента. Такое поле является потенциальным, т.е. работа по перемещению молекулы из одной части поля в другую зависит только от начального и конечного положения молекулы. Все это дает основание формально применить к изучаемой системе распределение Больцмана с поправкой на собственный объем молекул.

Теперь на основании распределения Больцмана мы можем представить целый ряд соотношений между концентрацией молекул в равновесной объемной газовой фазе и концентрациями молекул сорбированного вещества (в различных частях системы). Используя двухуровневое распределение Больцмана (первый уровень – газовая

фаза, второй – сорбированное вещество; последний описывается дифференциальными характеристиками), запишем лишь одно уравнение, являющееся одной из форм записи условия равновесия:

$$\frac{(V_a - F_a)}{(\tilde{V}_z - F_z)} = \exp\left(-\frac{\Delta E_{II}}{RT}\right), \quad (1)$$

где ΔE_{II} , учитывая равновесие (в частности, равенство кинетических энергий в расчете, например, на моль на этих двух уровнях), можно представить через $\Delta U = Q - p \cdot \Delta V$. В последнем выражении Q имеет смысл равновесной теплоты перехода одного моля молекул из газовой фазы в сорбированное состояние, т.е. это изостерическая теплота сорбции q_{st} ; $p\Delta V = p(\tilde{V}_z - V_a)$ – работа (в расчете на один моль)

против внешнего равновесного давления p газа. В выражении (1) \tilde{V}_z – мольный объем равновесной объемной газовой фазы; V_a – объем одного моля сорбированного вещества, соответствующий при данной величине сорбции a и температуре T равновесной величине q_{st} ; F_a и F_z (недоступные объемы для моля молекул соответственно в сорбированном веществе и газовой фазе) являются некоторыми функциями p и T .

Понятно, что в левой части выражения (1) по аналогии с распределением Больцмана стоит отношение концентраций (в числителе и знаменателе дроби опущено число Авогадро). Так как мы учитываем собственный объем молекул, то и концентрации приведены в расчете на так называемый свободный объем.

Если теперь предположить, что газовая фаза над сорбированным веществом идеальная, то

$$n_z = \frac{N_A}{V_a - F_a} \cdot \exp\left[-\left(\frac{q_{st} - p\Delta V}{RT}\right)\right], \quad (2)$$

где $n_z = \frac{N_A}{\tilde{V}_z}$ – концентрация молекул в газовой фазе. Домножая левую

и правую части (2) на kT и заменяя $p\Delta V$ на RT (считая $\tilde{V}_z \gg V_a$), после преобразования получим:

$$p = \frac{RT}{V_a - F_a} \cdot \exp\left(1 - \frac{q_{st}}{RT}\right). \quad (3)$$

Если газовая фаза над сорбированным веществом неидеальная, тогда

$$p = z \cdot \frac{RT}{V_a - F_a} \cdot \exp\left(1 - \frac{q_{st}}{RT}\right), \quad (4)$$

где z – фактор сжимаемости газовой фазы.

Следует отметить, что уравнения (3) и (4) относятся к определенной величине сорбции a . Поэтому такие характеристики, как q_{st} и $N_A / (V_a - F_a)$ (концентрация сорбированных молекул в расчете на свободный объем) являются в общем случае некоторыми функциями величины сорбции и температуры.

Почти во всех применениях адсорбционных и абсорбционных процессов для разделения газов и жидкостей используются смеси. Для этого необходимы значения по многокомпонентной адсорбции и абсорбции в гораздо большей степени, чем по однокомпонентной. В литературе имеется несколько моделей, предсказывающих поведение смесей [4; 5]. Однако точность этих предсказаний невелика, чтобы проводить инженерные расчеты по адсорбционной сепарации.

Очевидно, используя аналогичный подход для многокомпонентных систем, можно получить уравнение для описания адсорбционных и абсорбционных явлений с единой точки зрения (для смесей).

На основании закона Дальтона мы можем вывести:

$$p = p_{1,g} + p_{2,g} + \dots + p_{i,g} + p_{n,g} = \sum_{i=1}^n \left[(RT / (V_{i,a} - V_{Fi,a})) \exp\left(1 - \frac{q_{st,i}}{RT}\right) \right]. \quad (5)$$

Если газовая смесь не идеальна, то

$$p = z \sum_{i=1}^n \left[(RT / (V_{i,a} - F_{i,a})) \exp\left(1 - \frac{q_{st,i}}{RT}\right) \right], \quad (6)$$

где z – фактор сжимаемости газовой смеси. Необходимо заметить еще раз, что i – это номер компонента, $V_{i,a}$ молярный объем сорбированного вещества соответствующий изостерической теплоте $q_{st,i}$ для определенных T и p . $V_{Fi,a}$ это недоступный объем для движения моля молекул (компонента i) в сорбированном веществе (эта характеристика является определенной функцией T и p).

Нашей задачей являлось приведение некоторого общего подхода для описания как адсорбционных, так и абсорбционных равновесий. Используя определенные модельные представления, можно из выведенного уравнения получить конкретные уравнения адсорбции и

адсорбции. Покажем это на примере уравнения Брунауэра-Эмметта-Теллера [6].

Как известно, эта модель относится к случаю полимолекулярной адсорбции паров на однородной поверхности адсорбента. Отличительной чертой адсорбции паров является переход к объемной конденсации при предельном давлении, равном давлению насыщенного пара жидкости $p = p_s$. В модели БЭТ принимается, что при этих условиях величина адсорбции паров жидкостей, смачивающих твердое тело, становится бесконечной. При выводе уравнения не учитывались латеральные взаимодействия адсорбированных молекул, но подразумевались связи между слоями. Причем было сделано допущение, что во всех слоях, кроме первого, теплота адсорбции равна мольной теплоте конденсации.

Адсорбционная картина, по модели БЭТ, при любой величине адсорбции представляет собой совокупность невзаимодействующих комплексов адсорбированных молекул различной степени кратности.

Если на основе выражения (6) рассмотреть равновесие комплексов с газовой фазой, затем провести соответствующее суммирование, можно получить уравнение полимолекулярной адсорбции типа БЭТ, с константами, имеющими ясный физический смысл.

Итак, вначале, используя (6), рассмотрим равновесие единичных комплексов и газовой фазой для компонента 1. При этом получаем уравнение:

$$p_1 = (n_{1,1} / c_1) kT \exp(1 - q_{st,1,1} / RT) \quad (7)$$

Фактор сжимаемости газовой фазы здесь и далее полагается равным единице. В выражении (7) $q_{st,1,1}$ – теплота адсорбции молекул первого слоя (для первого компонента); $n_{1,1}$ – концентрация адсорбированных молекул, относящихся к единичным комплексам; $c_1 = (V_{1,1,a} - V_{Fa}) / V_{1,1,a} = 1 - \theta$, где θ – степень заполнения однородной поверхности адсорбента всеми комплексами по всем компонентам, $V_{1,1,a}$ – объем, в котором находятся единичные комплексы первого компонента (в данном случае это объем монослоя), V_{Fa} – недоступный для них объем. Понятно, что $V_{1,1,a}$ определяется величиной поверхности адсорбента и диаметром (или линейным размером) адсорбированной молекулы. Следует подчеркнуть, что концентрация $n_{1,1}$ учитывает только молекулы первого компонента, которые относятся именно к единичным комплексам, находящимся в объеме $V_{1,1,a}$.

Теперь, учитывая, что латеральные взаимодействия отсутствуют, можно предположить равномерное заполнение молекулами поверхности адсорбента. Поэтому

$$n_{1,1}(a) = \frac{(a_{1,1} n_{ads,1}^*)}{a_1^*}, \quad (8)$$

где $a_{1,1}$ – текущее значение адсорбции, связанное с единичными комплексами; и a_1^* и $n_{ads,1}^*$ – соответственно предельные величины адсорбции и концентрации при образовании плотного монослоя.

Выражение (7) с учетом (8) можно представить следующим образом:

$$p_1 = a_{1,1} (n_{ads,1}^* / a_1^*) kT [\exp(1 - q_{st,1,1} / RT)] / c_1 = K^1 a_{1,1} / c_1 = K^1 \theta_{1,1} a_1^* / (1 - \theta) = \\ = (K_a^1 \theta_{1,1}) / (1 - \theta) = \theta_{1,1} / [K_{1,1} (1 - \theta)], \quad (9)$$

где $\theta_{1,1} = a_{1,1} / a_1^*$, $K^1 = K_a^1 / a_1^*$ – константа Генри, и

$$1 / K_{1,1} = K_a^1 = K^1 a_1^* \quad (10)$$

В уравнении (9) разность $(1 - u)$ можно заменить на u_0 , характеризующую долю свободной поверхности адсорбента. Таким образом, мы имеем адсорбцию Ленгмюровского типа, скорректированную с учетом присутствия множества других комплексов (и других компонентов) на поверхности адсорбента.

Далее рассмотрим подобную адсорбцию для первого компонента на молекулах, которые непосредственно взаимодействуют с поверхностью. Получим

$$p_1 = \theta_{1,2} / (K_{1,2} \theta_{1,1}),$$

где $u_{1,1}$ и $u_{1,2}$ – доли поверхности, покрытой одиночными и двойными комплексами, соответственно; $K_{1,2}$ – это константа Генри, но для второго слоя.

Аналогично рассмотрена адсорбция на молекулах второго, третьего, и т.д. слоев.. В общем случае мы получаем:

$$p_1 = \theta_{1,k+1} / (K_{1,k+1} \theta_{1,k}).. \quad (11)$$

Подробные уравнения (9) – (11) могут быть записаны и для других компонентов, но с другими парциальными давлениями и константами Генри.

Используя допущения модели БЭТ, можно записать:

$$K_{i,2} \approx K_{i,3} \approx K_{i,4} \approx \dots \approx K_{i,*},$$

где i – это индекс компонента i , и $K_{i,*}$ – это константа Генри для последнего слоя (компонент i). Тогда, как следует из общих рассуждений, участки поверхности, покрытые различными типами комплексов, будут выравниваться с ростом давления:

$$\theta_{i,k+1}/\theta_{i,k} \rightarrow 1 \text{ при } p_i/p_{i,*} \rightarrow 1,$$

($p_{i,*}$ – парциальное давление газа для компонента i при формировании объемной конденсации адсорбционной смеси; $p_{i,*} \neq p_{i,s}$). Следовательно, из уравнения (11) и аналогичных уравнений для других компонентов следует:

$$p_{i,*} = 1/K_{i,*}$$

Дальнейший вывод может быть проведён с помощью стандартной процедуры. В этой связи полная адсорбция может быть рассчитана как

$$\begin{aligned} a &= a_1^*(\theta_{1,1} + 2\theta_{1,2} + 3\theta_{1,3} + \dots) + a_2^*(\theta_{2,1} + 2\theta_{2,2} + 3\theta_{2,3} + \dots) + a_3^*(\theta_{3,1} + 2\theta_{3,2} + 3\theta_{3,3} + \dots) + \dots = \\ &= a_1^*(\theta_{1,1} + 2K_{1,*}p_1\theta_{1,1} + 3(K_{1,*}p_1)^2\theta_{1,1} + \dots) + a_2^*(\theta_{2,1} + 2K_{2,*}p_2\theta_{2,1} + 3(K_{2,*}p_2)^2\theta_{2,1} + \dots) + \\ &\quad + a_3^*(\theta_{3,1} + 2K_{3,*}p_3\theta_{3,1} + 3(K_{3,*}p_3)^2\theta_{3,1} + \dots) + \dots = \\ &= a_1^*K_{1,1}p_1\theta_0(1 + 2(p_1/p_{1,*}) + 3(p_1/p_{1,*})^2 + \dots) + a_2^*K_{2,1}p_2\theta_0(1 + 2(p_2/p_{2,*}) + 3(p_2/p_{2,*})^2 + \dots) + \\ &\quad + a_3^*K_{3,1}p_3\theta_0(1 + 2(p_3/p_{3,*}) + 3(p_3/p_{3,*})^2 + \dots) + \dots \end{aligned}$$

Ясно, что ряды в круглых скобках в (12) – это производные от следующих рядов относительно $p_i/p_{i,*}$:

$$1 + p_i/p_{i,*} + (p_i/p_{i,*})^2 + \dots \quad (13)$$

Выражение (13) – это убывающая геометрическая прогрессия, и сумма её членов равна $1/(1 - p_i/p_{i,*})$. Когда все производные взяты, уравнение (12) принимает вид:

$$a = \theta_0 \sum_{i=1}^n (a_i^* K_{i,1} p_i / (1 - p_i/p_{i,*})^2) \quad (14)$$

Свободную часть поверхности адсорбента u_0 можно найти с помощью очевидной формулы

$$\theta_0 = 1 - (\theta_{1,1} + \theta_{1,2} + \theta_{1,3} + \dots) - (\theta_{2,1} + \theta_{2,2} + \theta_{2,3} + \dots) - (\theta_{3,1} + \theta_{3,2} + \theta_{3,3} + \dots) - \dots =$$

$$\begin{aligned}
 &= 1 - K_{1,1} p_1 \theta_0 \left(1 + p_1/p_{1,*} + (p_1/p_{1,*})^2 + \dots \right) - K_{2,1} p_2 \theta_0 \left(1 + p_2/p_{2,*} + (p_2/p_{2,*})^2 + \dots \right) - \\
 &\quad - K_{3,1} p_3 \theta_0 \left(1 + p_3/p_{3,*} + (p_3/p_{3,*})^2 + \dots \right) - \dots = \\
 &= 1 - \theta_0 \sum_{i=1}^n (K_{i,1} p_i / (1 - p_i/p_{i,*})). \quad (15)
 \end{aligned}$$

При выводе выражения (15) убывающие геометрические прогрессии (13) были так же заменены их суммой. Из (15) следует, что

$$\theta_0 = 1 / \left[1 + \sum_{i=1}^n (K_{i,1} p_i / (1 - p_i/p_{i,*})) \right]. \quad (16)$$

Подставив (16) в (14), получаем

$$a = \sum_{i=1}^n \left(a_i^* K_{i,1} p_i / (1 - p_i/p_{i,*}) \right) / \left[1 + \sum_{i=1}^n (K_{i,1} p_i / (1 - p_i/p_{i,*})) \right] \quad (17)$$

Используя уравнения (12) и (16), мы можем получить уравнение адсорбции для компонента i :

$$a_i / a_i^* = K_{i,1} p_i / \left[(1 - p_i/p_{i,*})^2 \times \left[1 + \sum_{i=1}^n (K_{i,1} p_i / (1 - p_i/p_{i,*})) \right] \right]. \quad (18)$$

Уравнения (17) и (18) соответствуют уравнению БЭТ для многокомпонентной адсорбции.

Уравнение адсорбции для одного компонента следует прямо из (17) и (18):

$$a/a^* = K_1 p / [(1 - p/p_s)(1 + K_1 p - p/p_s)]. \quad (19)$$

Уравнение (19) – это классическое уравнение полимолекулярной адсорбции БЭТ, но в нашем случае константа Генри K_1 имеет ясное физическое определение.

Следует отметить, что близкий подход к решению данной задачи был приведен в [7; 8].

Целью нашей работы был вывод общего уравнения, описывающего многокомпонентную адсорбцию и абсорбцию с единой точки зрения (уравнение 6). Далее мы показали, что уравнение (6) может быть достаточно просто преобразовано в частное классическое уравнение Брунауэра-Эмметта-Теллера, используя модельные допущения, свойственные этой модели.

На основе новых модельных допущений и уравнения (6) могут быть получены новые уравнения многокомпонентной адсорбции и абсорбции.

Список литературы

1. Беринг Б.П., Серпинский В.В. Теория адсорбционного равновесия, основанная на термодинамике вакансионных растворов // Известия АН СССР, серия хим. 1974. №11. С. 2427-2440.
2. Sircar S., Gupta R. A Semi-Empirical Adsorption Equation for Single Component Gas-Solid Equilibria // AIChE J. 1981. V. 27, №5. P. 806-611.
3. Keller J.U. Equations of State of Adsorbates with Fractal Dimension // Physica A. 1990. V.166. P. 180-192.
4. Myers A.L., Prausnitz J.M. Thermodynamics of Mixed-Gas Adsorption // AIChE J. 1965. V. 11. P. 121- 127.
5. Markham E.C., Benton A.F. The Adsorption of Gas Mixtures by Silica // J. Am. Chem. Soc. 1931. V. 53. P. 497-503.
6. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers // J. Am. Chem. Soc. 1938. V. 60, №2. P. 309-319.
7. Tvardovskiy A., Tondeur D., and Favre E. Description of Multicomponent Adsorption and Absorption Phenomena from a Single Viewpoint // Journ. Colloid and Interface Science. 2003. V. 265. P. 239- 244.
8. Tvardovskiy A. Sorbent Deformation. Academic Press/Elsevier: Amsterdam, Boston, London etc., 2006, 278 p.

Об авторах:

ЗУЕВ Александр Владимирович – аспирант Тверского государственного технического университета (ТГТУ);

ТВАРДОВСКИЙ Андрей Викторович – доктор физ.-мат. наук, профессор, заведующий кафедрой теплофизики ТГТУ. *e-mail:* tvardovskiy@tstu.tver.ru