

УДК 541.183

Т. А. Ефимова

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ  
ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДНОГО АДСОРБЕНТА  
ПО ИЗОТЕРМЕ АДСОРБЦИИ БЕНЗОЛА**

Анализ изотерм адсорбции стандартного пара бензола на углеродных адсорбентах с целью детальной характеристики пористой структуры адсорбента весьма актуален. Применение метода модельных углеродных адсорбентов позволило усовершенствовать определение параметров пористой структуры [1, 2].

Цель настоящей статьи – разработка с помощью метода модельных углеродных адсорбентов методики анализа изо-

терм адсорбции бензола при использовании ЭВМ, позволяющей устанавливать основные параметры пористой структуры углеродного адсорбента с широким распределением пор.

Для области давлений, в которой отсутствует явление адсорбционного гистерезиса, в хорошем приближении принимается, что общая величина адсорбции может быть представлена как сумма адсорбции на активных центрах, в микропорах  $a_{ми}$ , супермикропорах  $a_{сми}$  и на поверхности мезопор  $a_{ме}$ . Адсорбция бензола на активных центрах углеродного адсорбента сравнительно невелика. Следовательно, если углеродный адсорбент не подвергался специальной модификации с целью увеличения количества активных центров, то адсорбцией бензола на активных центрах можно пренебречь. Исходя из этого, общая величина адсорбции  $a = a_{ми} + a_{сми} + a_{ме}$ . Величина адсорбции на поверхности мезопор может быть выражена как  $a_{ме} = \gamma S_{ме}$ , где  $\gamma$  – адсорбция рассматриваемого пара при заданной температуре на единице площади поверхности адсорбента, ммоль/м<sup>2</sup>;  $S$  – удельная площадь поверхности мезопор, м<sup>2</sup>/г. Для углеродных адсорбентов  $\gamma$  определяется по адсорбции бензола на непористой газовой саже. В работе [1] приведены уравнения, с помощью которых рассчитывается  $\gamma$  для различных интервалов равновесных относительных давлений  $p/p_s$ .

Анализ с позиции теории объемного заполнения микропор изотерм адсорбции бензола на супермикропористых углеродных адсорбентах, измеренных при обычных температурах, показывает, что в этом случае ранг распределения  $n$ , характеризующий адсорбцию в супермикропорах, равен двум [3]. Следовательно, общая величина адсорбции на углеродном адсорбенте, включающем различные виды пор, может быть описана уравнением

$$a = a_{01} \exp[-(A/E_1)^{n_1}] + a_{02} \exp[-(A/E_2)^2] + \gamma S_{ме}, \quad (1)$$

где  $a$  – величина адсорбции для единицы массы адсорбента, ммоль/г;  $a_{01}$  и  $a_{02}$  – предельная величина адсорбции, ммоль/г;  $E_1$  и  $E_2$  – характеристическая энергия адсорбции, кДж/моль;  $n_1$  – ранг распределения; величины с индексом 1 относятся к микропорам, а с индексом 2 – к супермикропорам;  $A$  – дифференциальная молярная работа адсорбции,  $A = RT \ln p_s/p$ , кДж/моль.

Нелинейное уравнение (1) содержит несколько неизвестных постоянных величин:  $a_{01}$ ,  $E_1$ ,  $n_1$ ,  $a_{02}$ ,  $E_2$ ,  $S_{ме}$ . Определение этих величин непосредственно из массивов значений  $a_i$  и  $p_i$  сопряжено с трудностями, поэтому примем некоторые упрощения.

Первое упрощение заключается в следующем: если выражение  $\exp[-(A/E_2)^2]$  разложить в ряд, то при сравнительно малых значениях  $A/E_2$  можно ограничиться первыми членами ряда. Как видно из табл. 1, замена величины  $\exp[-(A/E_2)^2]$  величиной  $1 - (A/E_2)^2$  вполне допустима при  $A/E_2 \leq 0,25$ .

Таблица 1  
Сопоставление  $\exp[-(A/E_2)^2]$  и  $1 - (A/E_2)^2$  при различных значениях отношения  $A/E_2$

$A/E_2$	$\exp[-(A/E_2)^2]$	$1 - (A/E_2)^2$
0,10	0,9900	0,9900
0,15	0,9777	0,9775
0,20	0,9608	0,9600
0,25	0,9375	0,9394
0,30	0,9139	0,9100

Согласно [1], при адсорбции бензола в супермикропорах наиболее типичен случай, когда  $E_2 = 12,5$  кДж/моль. В связи с этим были рассчитаны минимальные значения  $p/p_S$  (при  $T = 293,2$  К), при которых возможно принимаемое упрощение, если характеристическая энергия  $E_2$  изменяется от 10 до 14 кДж/моль. Как показывают расчеты, минимальные значения  $p/p_S$  для выбранного интервала  $E_2$  изменяются в пределах 0,36–0,24.

Второе упрощение основано на том, что адсорбция в микропорах завершается при более низких значениях  $p/p_S$ , чем адсорбция в супермикропорах. В тех случаях, когда  $\exp[-(A/E_1)^{n_1}] \geq 0,995$ , первый член в уравнении (1) может быть заменен  $a_{01}$ . Минимальные значения  $p/p_S$ , при которых выполняется это неравенство, определяются  $E_1$  и  $n_1$ . Характерным для адсорбции бензола в микропорах является случай, когда  $E_1 = 25$  кДж/моль [1]. При адсорбции бензола в микропорах углеродных адсорбентов параметр  $n_1$  может принимать значения больше двух [4, 5]. Для  $n_1 > 2$  и  $E_1$  в интервале 23–27 кДж/моль проведен расчет минимальных значений  $p/p_S$ , при которых первый член уравнения (1) может быть заменен  $a_{01}$  (табл. 2).

Таблица 2  
Минимальные значения  $p/p_S$  для различных  $E_1$  и  $n_1$

$E_1$ , кДж/моль	$p/p_S$	
	$n_1 = 3$	$n_1 = 2,5$
23	0,20	0,32
25	0,17	0,29
27	0,15	0,27

Как видно из табл. 2, минимальные значения  $p/p_s$  для выбранного интервала  $E_1$  и  $n_1$  изменяются в пределах 0,32–0,15. Таким образом, величины адсорбции при  $p/p_s > 0,36–0,32$  могут быть описаны уравнением

$$a = a_{01} + a_{02} - (a_{02}/E_2^2)A^2 + \gamma S_{\text{ме}}. \quad (2)$$

Уравнение (2) можно представить в следующем виде:

$$a = c_1 + c_2 A^2 + c_3 \gamma,$$

где

$$c_1 = a_{01} + a_{02}; \quad (3)$$

$$c_2 = -(a_{02}/E_2^2); \quad (4)$$

$$c_3 = S_{\text{ме}}.$$

Приведенные уравнения используются для анализа изотермы адсорбции бензола в широком интервале равновесных относительных давлений.

Рассмотрим схему расчетов, на основе которой была составлена программа для ЭВМ. Вначале, оперируя массивами значений  $a_i$  и  $p_i$  при  $p/p_s > 0,36–0,32$ , находим коэффициенты  $c_1$ ,  $c_2$  и  $c_3$ .

Определив удельную площадь поверхности мезопор  $S_{\text{ме}} (c_3)$ , рассчитаем адсорбцию в мезопорах  $a_{\text{ме}}$  для всего диапазона  $p/p_s$ . Далее из общей величины адсорбции вычитаем  $a_{\text{ме}}$  и получаем суммарную величину адсорбции в микро- и супермикропорах.

Остальные параметры уравнения (1) определяем путем подбора с помощью ЭВМ такого значения  $a_{02}$ , при котором погрешность описания экспериментальных значений адсорбции минимальна. Для этого осуществляем варьирование значений  $a_{02}$  с определенным шагом и по уравнениям (3), (4) рассчитываем  $a_{01}$  и  $E_2$ . Для каждой пары значений  $a_{02}$  и  $E_2$  во всем интервале давлений находим  $a_{\text{сми}}$  и по разности определяем предполагаемое значение  $a_{\text{ми}}$ .

Путем логарифмирования выражения, описывающего адсорбцию в микропорах, приводим последнее к линейной форме:

$$\ln [-\ln (a_{\text{ми}}/a_{01})] = n_1 \ln A - n_1 \ln E_1.$$

С помощью метода наименьших квадратов вычисляем параметры линейной зависимости и константы  $n_1$  и  $E_1$ . Для каждого значения  $p/p_s$  по найденным константам при принятом значении  $a_{02}$  рассчитываем теоретическое значение общей величины адсорбции и определяем абсолютное отклонение ее от

экспериментального значения. За истинные значения констант принимаем те из них, которые обеспечивают наиболее точное описание экспериментальных данных.

Расчеты по описанной выше схеме выполнены на ЭВМ ЕС-1020. С целью увеличения точности расчетов в разработанной программе предусмотрено двухступенчатое варьирование  $a_{02}$  с изменением шага. Так, приближенное значение  $a_{02}$  определяли, используя шаг 0,5, а уточнение – шаг 0,05.

При проверке корректности расчетов, осуществляемых по разработанной программе, был выбран модельный углеродный адсорбент с широким распределением микропор и наличием мезопор. Для модельного адсорбента приняты следующие значения параметров:  $a_{01} = 2,250$  ммоль/г;  $E_1 = 25,0$  кДж/моль;  $n_1 = 3$ ;  $a_{02} = 3,375$  ммоль/г;  $E_2 = 12,5$  кДж/моль;  $S_{me} = 100$  м<sup>2</sup>/г. По приведенным параметрам для различных значений  $p$  расчетным путем получили изотерму адсорбции бензола на модельном углеродном адсорбенте при  $T = 293,2$  К. Рассчитав изотерму адсорбции бензола для модельного углеродного адсорбента по разработанной программе, получили следующие характеристики:  $a_{01} = 2,274$  ммоль/г;  $E_1 = 24,82$  кДж/моль;  $n_1 = 2,94$ ;  $a_{02} = 3,350$  ммоль/г;  $E_2 = 12,47$  кДж/моль;  $n = 2$ ;  $S_{me} = 100$  м<sup>2</sup>/г.

Удовлетворительное совпадение заданных и рассчитанных на ЭВМ значений позволяет сделать вывод о том, что разработанная по описанной выше схеме расчетов программа может быть использована для определения параметров пористой структуры углеродного адсорбента по изотерме адсорбции бензола.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Дубинин М. М., Поляков Н. С. Пути усовершенствования методов определения параметров уравнения адсорбции и пористой структуры углеродных адсорбентов // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1985. – № 4. – С. 731–737.
2. Дубинин М. М., Поляков Н. С. Пути усовершенствования методов определения параметров уравнения адсорбции и пористой структуры углеродных адсорбентов // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1985. – № 4. – С. 737–742.
3. Дубинин М. М. Микропористые структуры углеродных адсорбентов // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1980. – № 1. – С. 18–22.
4. Дубинин М. М., Астахов В. А. Развитие представлений об объемном заполнении микропор при адсорбции газов и паров микропористыми адсорбентами // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1971. – № 1. – С. 5–21.
5. Гаврилов М. З., Ермоленко И. Н., Ефимова Т. А. Получение микропористых угольных волокнистых адсорбентов из вискозного шелка, пиролизованного в присутствии хлористого аммония, и их свойства // Докл. АН БССР. – 1978. – Т. 22, № 1. – С. 53–56.