

УДК 541.183

БАНК ДАННЫХ ПО АДСОРБЦИИ. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АДСОРБЦИИ ПАРОВ НА ЦЕОЛИТАХ

А. М. Толмачев, О. И. Трубников, И. А. Годовиков, Т. А. Кузнецова

(кафедра физической химии)

В связи с созданием компьютерного банка данных по адсорбции проанализированы различные варианты обработки экспериментальных данных по адсорбции паров на цеолитах. Показано, что наиболее полные и достоверные характеристики соответствующих адсорбционных систем могут быть получены при сочетании уравнения Дубинина–Астахова и систем уравнений, вытекающих из модели Оно–Кондо, а также стехиометрической и осмотической теорий при соответствующих допущениях о концентрационной зависимости коэффициентов активности адсорбатов. Получаемые при этом параметры рекомендовано включать в банк данных в дополнение к исходной экспериментальной информации.

В связи с созданием компьютерного варианта банка данных по адсорбции и приведения в нем наряду с исходными экспериментальными данными физико-химических характеристик соответствующих адсорбционных систем [1] возникает проблема выбора уравнений, при использовании которых такие характеристики могут быть получены.

В отличие от адсорбции на активных углях и макропористых адсорбентах в литературе нет общепризнанного уравнения для описания изотерм адсорбции паров на различных цеолитах.

Уравнение Дубинина–Астахова (1) (обычно с $n = 3$, см. ниже) [2] описывает изотермы адсорбции только в области больших степеней заполнения (θ) объема микропор. Его использование тем не менее весьма полезно, поскольку позволяет определять объемы микропор цеолитов в хорошем согласии с рассчитываемыми из рентгено-структурных данных [3] и проводить по полученным данным априорные расчеты изотерм адсорбции других адсорбтивов, поскольку свойство подобия характеристических кривых выполняется в широком интервале изменения θ [4].

Термодинамические уравнения изотерм адсорбции, полученные в рамках стехиометрической [5] или осмотической [6, 7] теорий адсорбции, могут быть практически использованы только при эмпирическом задании концентрационных зависимостей коэффициентов активностей компонентов адсорбционной фазы. Наиболее широко применяется уравнение (2), полученное в предположении о постоянстве осмотического коэффициента [5–7]; оно неоднократно выводилось разными авторами на основании тех или иных моделей [8, 9] (подробное обсуждение истории вопроса дано в [7]), однако широкой проверки возможности его использования для количественного описания изотерм адсорбции на цеолитах проведено не было. Кроме того, значительный интерес представляет уравнение (3), полученное в предположении, что концентрационная зависимость коэффициентов активности компонентов адсорбционного раствора соответствует модели строго регулярного раствора [5–7].

Решеточная модель типа модели Оно–Кондо, также соответствующая модели регулярного раствора и успешно использованная ранее для описания изотерм адсорбции паров на микропористых активных углях [10, 11], могла бы быть применена к описанию адсорбции паров на цеолитах, если бы в каждой полости цеолита адсорбировалась одна молекула адсорбата. В этом случае не проявлялась бы энергетическая неоднородность адсорбционных центров в полостях цеолита, и адсорбционная система могла бы рассматриваться как близкая к идеальной с существенно ослабленным (в результате структурных ограничений) взаимодействием адсорбированных молекул друг с другом по сравнению с их взаимодействием в жидких адсорбтивах. С этой точки зрения, вытекающая из модели система уравнений (4, 5) может быть плохо применима к описанию изотерм адсорбции небольших молекул, а по мере увеличения их размеров качество описания изотерм должно улучшаться.

Соответствующие перечисленным теориям уравнения приведены ниже в рамках метода полного содержания при допущении, что избыточные (Γ) и абсолютные (a) величины адсорбции совпадают; при анализе данных при повышенных давлениях необходим предварительный пересчет избыточных величин адсорбции в полные (в случае микропористых адсорбентов такой пересчет хорошо обоснован [3]) или переход к избыточным величинам адсорбции:

$$\ln a = \ln a_0 - \left(\frac{RT}{E_0} \right)^3 \ln^3 \frac{P_s}{P}, \quad a_0 = \frac{W_0}{V_0}; \quad (1)$$

$$g \ln P = -g \ln K + \ln \frac{L}{1-L}; \quad (2)$$

$$\ln P = -\ln K + \ln \frac{L}{1-L} - 2 \frac{L}{a_0}, \quad L = \frac{a}{a_0}. \quad (3)$$

При переходе от адсорбции газов ($T > T_{кр}$) к адсорбции паров ($T < T_{кр}$) к левой и правой частям уравнений (2, 3) добавляются термы $-\ln P_s$. При этом, как следует из строгого термодинамического анализа [5], значения θ при $P = P_s$ должны быть меньше единицы (в отличие от ТОЗМ):

$$\ln \frac{N_1(n)[1-N_1(\infty)]}{N_1(\infty)[1-N_1(n)]} + L(n) \frac{0!}{kT} + \frac{1!}{kT} [z_1 N_1(n) + z_2 N_1(n+1) - z_0 N_1(\infty)] = 0, \quad (4)$$

$$a = a_{1,m} \sum_{n=1}^n [N_1(n) - N_1(\infty)]. \quad (5)$$

В уравнениях (1–5): a , $N_1(\infty)$, $N_1(n)$ – адсорбция (моль·кг⁻¹) и мольные доли первого компонента (адсорбата) в объемной фазе и n -м слое адсорбционного раствора; P – равновесное давление адсорбата (Па); a_0 – предельная величина адсорбции в ТОЗМ при $P = P_s$ (давление насыщенного пара); a_{01} – предельная величина адсорбции при $P \rightarrow \infty$; P_s – давление насыщенного пара (Па); E_0 – характеристическая энергия адсорбции (кДж·моль⁻¹); W_0 , V_0 – удельный объем микропор и мольный объем жидкого адсорбтива; β – коэффициент подобия характеристических кривых; $a_{1,m}$ – емкость монослоя (моль·кг⁻¹); z_1 , z_2 – числа связей данной молекулы в слое и с молекулами в соседних слоях; z_0 – общее координационное число. В наших работах принято: $z_1 = 6$, $z_2 = 3$, $z_0 = 12$; ϵ_{0i} , ϵ_{ii} – энергии взаимодействия адсорбат–адсорбент и адсорбат–адсорбат; g , α – параметры, характеризующие выбранный вид концентрационной зависимости коэффициентов активности компонентов адсорбционного раствора; K – константы адсорбционного равновесия. Необходимо специально отметить, что уравнение (1) получено при рассмотрении объемной фазы как однокомпонентной, а (2)–(5) для двухкомпонентной системы (адсорбат (1) и вакансии (2)). При этом, поскольку диаметр полостей цеолитов равен 1,1–1,2 нм, а «толщина» слоя 0,5–0,7 нм, то при расчетах по (4), (5) формально использовали двуслойную модель ($n = 2$), т.е. два уравнения (3) (в результате симметрии $N_1(1) = N_1(2)$, $N_1(n-1) = 0$, $N_1(n+1) = N_1(2) = N_1(1)$). Уравнение (4) является трансцендентным и система (4), (5) решается численно [12, 13]. Значения параметра $L(n)$ обсуждаются ниже.

Поскольку уравнения (4), (5) использованы нами для описания изотерм адсорбции на цеолитах впервые, рассмотрим полученные результаты более подробно. Как видно из данных, приведенных в табл. 1–6, система уравнений (4), (5) количественно описывает изотермы адсорбции азота и ксенона (криптона, метана) только при больших величинах адсорбции, а переход к адсорбатам с молекулами больших размеров (этилен, изобутан, бензол, циклогексан и др.) существенно расширяет интервал применимости модели для цеолитов NaX и CaY так, что количественное описание изотерм бензола и циклогексана с ошибкой, не превышающей 1–5%, распространяется практически на весь экспериментально исследованный интервал заполнения микропор ($0,05 < \theta < 0,9$).

Возможность количественного описания изотерм адсорбции паров на цеолитах для широкого круга адсорбатов представляет несомненный интерес, поскольку, как видно из данных табл. 7, в которой параметры уравнений (4), (5) сопоставлены с найденными независимо (a_0 по (1), ϵ_{11}/kT из теплот испарения чистых жидкостей, $L(n)$ из теплот адсорбции), расчеты в рамках модели Оно–Кондо

Т а б л и ц а 1

Экспериментальные изотермы и относительные ошибки ($\Delta, \%$) их расчета по уравнениям 1–5 для системы I [3]

p/p _s	a	1	2	3	4,5
1,1·10 ⁻⁸	0,291	-245	-224	-231	-174
2,6·10 ⁻⁸	0,693	-113	-86,1	-71,7	-76,2
6,4·10 ⁻⁸	1,29	-63,6	-37,1	-19,5	-36,5
8,1·10 ⁻⁸	1,51	-52,0	-26,9	-10,9	-26,8
1,3·10 ⁻⁷	2,18	-22,8	-2,31	4,43	-2,15
1,4·10 ⁻⁷	2,33	-14,2	4,82	7,40	4,95
2,7·10 ⁻⁷	2,92	-14,5	3,73	8,33	5,56
2,9·10 ⁻⁶	5,51	-1,63	7,81	3,58	17,2
4,9·10 ⁻⁶	5,88	-3,54	4,40	1,59	15,3
9,5·10 ⁻⁶	6,34	-4,89	1,28	-0,28	13,3
1,7·10 ⁻⁵	6,72	-6,08	-1,31	-1,62	11,2
2,5·10 ⁻⁵	6,92	-6,93	-2,90	-2,34	9,58
6,7·10 ⁻⁵	7,50	-6,97	-4,51	-3,07	6,69
1,3·10 ⁻⁴	7,87	-6,49	-4,80	-3,07	4,77
2,6·10 ⁻⁴	8,25	-5,05	-3,92	-2,44	3,63
5,8·10 ⁻⁴	8,63	-3,66	-3,05	-1,72	1,87
4,3·10 ⁻³	9,28	-0,71	-1,08	-0,32	-1,61
1,2·10 ⁻²	9,53	0,91	0,05	0,30	-1,92
2,0·10 ⁻²	9,62	1,56	0,48	0,49	-1,78
2,8·10 ⁻²	9,68	2,04	0,81	0,65	-1,54
5,7·10 ⁻²	9,80	3,05	1,53	0,97	-0,83
7,7·10 ⁻²	9,83	3,30	1,66	0,96	-0,64
9,6·10 ⁻²	9,86	3,57	1,84	1,02	-0,39
0,119	9,88	3,75	1,94	1,03	-0,21
0,163	9,91	4,02	2,11	1,04	0,09
Сумма квадр. откл.	5,683	3,147	1,789	7,052	

дают дополнительную информацию об энергетических и структурных характеристиках соответствующих адсорбционных систем. Действительно, полученные значения емкости микропор ($a_0 = 2a_{1,m}$) хорошо согласуются с найденными по уравнению Дубинина–Астахова и из объема микропор цеолитов; энергии взаимодействия адсорбат–адсорбат, как и следовало ожидать, ниже, чем в жидкостях, и несколько ниже, чем в активных углях [10].

Особый интерес представляет сопоставление энергий взаимодействия адсорбатов с цеолитами, полученных в результате наших расчетов, с теплотами их адсорбции [3, 14]. Если следовать формальной логике модели и представить полость цеолита как куб без учета входных окон в полости, то теплоты адсорбции в пересчете на одну молекулу, заполняющую практически весь объем такого куба, должны были бы в шесть раз превышать значения, ϵ_{oi}/kT , так как молекула взаимодействовала бы с шестью стенками:

$$\frac{H}{N_a} = 6 \frac{\epsilon_{oi}}{kT}, \quad L(n) = 6. \quad (6)$$

В другом предельном случае (два слоя адсорбата в щелевидной поре) каждая молекула взаимодействовала бы

с двумя поверхностями (ближней и через второй слой). Поскольку ϵ_{oi} уменьшается с номером слоя как n^3 [10], то в этом случае $L(n) = 1,0 + 0,12 = 1,12$. Как видно из приведенных данных, значения $L(n)$ при расчетах по двухслойной модели равны 1,2–2,1, что, по-видимому, реально характеризует средние значения энергий взаимодействия молекул адсорбатов со сферической поверхностью полостей цеолитов.

Таким образом, простая решеточная модель, как и в случае активных углей, не только позволяет количественно описывать изотермы адсорбции паров на цеолитах, но и дает возможность получать количественные структурно-энергетические характеристики конкретных адсорбционных систем.

В табл. 1–6 представлены результаты количественного описания приведенными выше уравнениями экспериментальных изотерм адсорбции: азота при 90К (I), Хе при 170 К (II) на NaX [3], этилена при 373 К (III), изобутана при 373К (IV) и бензола при 493 К (V) на NaX и

Т а б л и ц а 2

Экспериментальные изотермы и относительные ошибки ($\Delta, \%$) их расчета по уравнениям 1–5 для системы II [3]

p/p _s	a	1	2	3	4,5
3,6·10 ⁻⁶	0,054	93,1	-92,9	-470	-35,8
7,6·10 ⁻⁶	0,120	83,9	-49,1	-213	-23,3
9,9·10 ⁻⁶	0,143	78,0	-50,3	-182	-30,2
1,3·10 ⁻⁵	0,213	74,6	-25,4	-109	-14,2
1,8·10 ⁻⁵	0,276	68,7	-18,4	-77,7	-12,1
2,8·10 ⁻⁵	0,425	60,1	-5,53	-36,8	-4,49
4,2·10 ⁻⁵	0,594	52,1	1,20	-15,1	0,07
5,2·10 ⁻⁵	0,676	46,4	0,68	-9,59	-0,91
8,4·10 ⁻⁵	0,931	34,1	1,00	1,42	0,00
1,1·10 ⁻⁴	1,09	25,8	-1,36	4,38	-1,04
1,6·10 ⁻⁴	1,33	16,8	-3,52	6,87	-0,71
3,3·10 ⁻⁴	1,93	5,11	-5,17	7,78	3,69
4,5·10 ⁻⁴	2,28	5,04	-2,29	7,39	8,64
5,4·10 ⁻⁴	2,46	2,97	-3,11	6,20	9,26
6,9·10 ⁻⁴	2,83	4,49	0,04	5,08	13,6
8,2·10 ⁻⁴	3,04	4,36	0,69	3,98	15,1
1,2·10 ⁻³	3,64	7,09	4,81	2,18	20,2
1,8·10 ⁻³	4,21	7,67	6,33	0,75	22,4
3,1·10 ⁻³	4,67	4,27	3,71	-0,71	20,2
4,1·10 ⁻³	4,86	2,12	1,91	-1,30	18,1
6,9·10 ⁻³	5,07	-2,75	-2,40	-2,71	12,7
1,7·10 ⁻²	5,38	-7,25	-6,34	-4,00	4,09
2,2·10 ⁻²	5,42	-8,19	-7,24	-4,44	1,85
0,429	6,34	1,33	0,20	0,06	-5,08
0,537	6,49	3,59	2,33	1,74	-3,20
0,556	6,60	5,19	3,93	3,10	-1,56
0,625	6,72	6,78	5,48	4,39	-0,07
0,683	6,80	7,95	6,61	5,35	1,03
Сумма квадр. откл.	2,554	1,406	1,297	7,963	

Таблица 3

Экспериментальные изотермы и относительные ошибки (Δ , %) их расчета по уравнениям 1–5 для системы II [3]

p/p_s	a	1	2	3	4,5
$4,9 \cdot 10^{-5}$	0,07	73,9	-17,9	-101	7,08
$6,1 \cdot 10^{-5}$	0,12	76,9	17,7	-34,3	33,1
$1,3 \cdot 10^{-4}$	0,18	49,9	2,36	-17,7	13,1
$1,8 \cdot 10^{-4}$	0,24	40,4	4,92	-4,76	12,3
$2,7 \cdot 10^{-4}$	0,32	25,9	1,88	2,45	6,20
$3,3 \cdot 10^{-4}$	0,32	9,51	-12,5	-1,88	-8,89
$8,6 \cdot 10^{-4}$	0,69	3,27	-0,48	6,46	-0,68
$8,9 \cdot 10^{-4}$	0,74	6,93	3,68	6,92	3,44
$1,2 \cdot 10^{-3}$	0,87	5,34	3,54	4,65	3,17
$1,9 \cdot 10^{-3}$	1,10	0,78	-0,45	0,01	-0,67
$2,0 \cdot 10^{-3}$	1,10	-0,52	-1,78	-0,34	-1,99
$2,2 \cdot 10^{-3}$	1,14	-0,39	-1,75	-0,77	-1,91
$2,4 \cdot 10^{-3}$	1,20	0,50	-0,99	-1,09	-1,11
$2,6 \cdot 10^{-3}$	1,26	1,36	-0,31	-1,27	-0,38
$2,9 \cdot 10^{-3}$	1,32	2,33	0,46	-1,26	0,43
$3,3 \cdot 10^{-3}$	1,39	2,43	0,21	-1,30	0,22
$3,4 \cdot 10^{-3}$	1,40	2,63	0,38	-1,23	0,39
$3,8 \cdot 10^{-3}$	1,47	2,64	-0,02	-1,02	0,00
$4,4 \cdot 10^{-3}$	1,55	3,19	0,11	-0,36	0,10
$4,5 \cdot 10^{-3}$	1,55	2,37	-0,82	-0,55	-0,83
$5,9 \cdot 10^{-3}$	1,72	4,73	0,74	1,97	0,59
$6,4 \cdot 10^{-3}$	1,74	3,70	-0,59	2,07	-0,81

Таблица 4

Экспериментальные изотермы и относительные ошибки (Δ , %) их расчета по уравнениям 1–5 для системы IV [14]

p/p_s	a	1	2	3	4,5
$3,2 \cdot 10^{-4}$	0,17	-54,2	-34,2	-30,1	-20,3
$5,3 \cdot 10^{-4}$	0,23	-64,7	-44,2	-19,2	-32,2
$5,5 \cdot 10^{-4}$	0,46	14,9	25,4	11,7	31,5
$8,7 \cdot 10^{-4}$	0,47	-10,3	0,33	4,39	6,58
$1,6 \cdot 10^{-3}$	0,69	-2,41	2,76	2,73	6,50
$2,3 \cdot 10^{-3}$	0,82	1,85	4,75	1,49	7,35
$5,3 \cdot 10^{-3}$	1,03	0,23	0,28	-1,06	0,94
$7,2 \cdot 10^{-3}$	1,08	-1,77	-1,96	-1,72	-1,79
$7,5 \cdot 10^{-3}$	1,10	-0,53	-0,73	-1,21	-0,60
$8,1 \cdot 10^{-3}$	1,08	-3,96	-4,16	-2,52	-4,14
$1,4 \cdot 10^{-2}$	1,21	-0,69	-0,46	-0,38	-0,91
$1,6 \cdot 10^{-2}$	1,23	-1,01	-0,58	-0,29	-1,11
$2,1 \cdot 10^{-2}$	1,26	-0,84	-0,12	0,13	-0,73
$3,3 \cdot 10^{-2}$	1,33	0,94	2,20	1,76	1,55
$4,2 \cdot 10^{-2}$	1,33	-0,34	1,15	1,07	0,51
$5,4 \cdot 10^{-2}$	1,33	-1,67	0,06	0,23	-0,52
$6,9 \cdot 10^{-2}$	1,34	-1,80	0,06	0,07	-0,43
Сумма квадр. откл.	0,042	0,033	0,011	0,038	

Таблица 5

Экспериментальные изотермы и относительные ошибки (Δ , %) их расчета по уравнениям 1–5 для системы V [14]

p/p_s	a	1	2	3	4,5
$6,9 \cdot 10^{-7}$	0,025	8,29	-33,5	-294	-5,52
$1,4 \cdot 10^{-6}$	0,05	-7,61	-21,7	-137	-3,29
$2,8 \cdot 10^{-6}$	0,10	-11,8	-9,52	-50,2	0,85
$4,2 \cdot 10^{-6}$	0,15	-8,54	-2,05	-19,7	4,59
$6,3 \cdot 10^{-6}$	0,20	-14,5	-5,95	-6,91	-1,72
$1,0 \cdot 10^{-5}$	0,30	-11,9	-4,40	5,15	-2,67
$1,5 \cdot 10^{-5}$	0,40	-5,20	0,23	9,33	0,94
$1,9 \cdot 10^{-5}$	0,50	-0,51	2,95	9,54	3,18
$2,6 \cdot 10^{-5}$	0,60	0,37	1,83	7,26	1,86
$3,5 \cdot 10^{-5}$	0,70	1,41	1,18	4,37	1,19
$4,4 \cdot 10^{-5}$	0,80	3,48	2,04	1,72	2,12
$5,8 \cdot 10^{-5}$	0,90	2,85	0,29	-1,12	0,47
$7,6 \cdot 10^{-5}$	1,00	2,12	-1,11	-3,21	-0,86
$1,3 \cdot 10^{-4}$	1,20	1,61	-1,43	-4,25	-1,25
$2,2 \cdot 10^{-4}$	1,40	-0,38	-1,16	-1,85	-1,37
$4,1 \cdot 10^{-4}$	1,60	-2,14	1,24	3,19	0,48
Сумма квадр. откл.	0,0064	0,0024	0,0277	0,0016	

Таблица 6

Экспериментальные изотермы и относительные ошибки (Δ , %) их расчета по уравнениям 1–5 для системы VI [14]

p/p_s	a	1	2	3	4,5
$6,1 \cdot 10^{-6}$	0,215	79,4	-3,30	-43,1	19,8
$1,1 \cdot 10^{-5}$	0,300	67,6	-1,32	-23,0	9,35
$2,1 \cdot 10^{-5}$	0,414	52,9	-0,68	-9,44	0,51
$4,1 \cdot 10^{-5}$	0,561	36,9	-1,31	-1,31	-5,73
$5,6 \cdot 10^{-5}$	0,664	32,2	1,75	2,76	-3,73
$8,1 \cdot 10^{-5}$	0,772	24,2	0,82	4,08	-5,22
$1,6 \cdot 10^{-4}$	1,01	12,8	0,13	4,54	-4,98
$2,2 \cdot 10^{-4}$	1,13	7,18	-1,40	3,50	-5,50
$3,1 \cdot 10^{-4}$	1,28	6,01	0,49	3,17	-2,47
$4,1 \cdot 10^{-4}$	1,43	5,22	1,90	2,52	-0,01
$5,6 \cdot 10^{-4}$	1,53	1,06	-0,64	0,79	-1,57
$7,6 \cdot 10^{-4}$	1,69	1,51	0,98	0,22	0,94
$1,2 \cdot 10^{-3}$	1,86	-0,66	-0,31	-1,14	0,56
$1,5 \cdot 10^{-3}$	1,96	-1,61	-1,00	-1,77	0,27
$2,1 \cdot 10^{-3}$	2,10	-1,32	-0,68	-1,90	0,85
$3,2 \cdot 10^{-3}$	2,28	-0,26	0,07	-1,50	1,59
$4,7 \cdot 10^{-3}$	2,42	0,62	0,47	-0,93	1,73
$6,7 \cdot 10^{-3}$	2,54	1,41	0,63	-0,28	1,46
$9,5 \cdot 10^{-3}$	2,63	1,63	0,16	0,07	0,45
$1,2 \cdot 10^{-2}$	2,68	1,53	-0,53	0,14	-0,69
$1,6 \cdot 10^{-2}$	2,73	2,14	-0,47	0,57	-1,03
$1,9 \cdot 10^{-2}$	2,81	3,62	0,60	1,52	-0,27
Сумма квадр. откл.	0,2984	0,0034	0,0301	0,0203	

Т а б л и ц а 7

Параметры уравнений 1-5 для систем I–IX [3,14]

Параметр	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
1										
a_0	9,5	6,26	2,32	1,39	2,51	2,84	11,2	1,44	4,26	7,44
E_0	111 89	10739	20738	21928	39477	28874	6292	17320	26854	10243
2										
a_{01}	9,7	6,40	2,67	1,38	1,88	3,21	11,5	1,55	4,73	7,43
K	9,4	42,9	60,1	377	1995	9,72	20,8	952	4,56	185
g	0,4	0,73	0,84	0,97	0,89	0,56	0,64	1,24	0,42	0,75
3										
a_{01}	10,4	6,69	2,08	1,49	1,74	3,23	11,9	0,96	5,07	7,99
α	1,6	1,63	1,73	1,61	1,99	1,48	1,62	1,78	1,30	1,68
K	0,1	0,24	0,28	0,26	0,20	0,20	0,22	0,35	0,16	0,19
4										
a_{01}	9,9	6,90	2,81	1,39	1,90	3,26	11,6	1,12	4,52	8,06
ε_{11}/kT	-0,0	-0,43	-0,11	-0,0027	-0,06	-0,45	-0,54	-0,20	-0,66	-0,48
ε_{01}/kT	-2,0	-13,6	-5,66	-8,10	-12,8	-9,90	-15,2	-3,80	-16,8	-13,7
$\varepsilon_{11}/kT_{теор}$	-1,7	-1,46	-0,69	-1,09	-1,19	-1,38	-1,21	-0,66	-1,82	-1,31
$L(n)$	1,2	1,70	2,21	1,81	1,21	1,62	1,04	2,29	0,92	1,39

циклогексана при 413 К на СаУ (VI) [14], а в табл. 7 приведены значения параметров соответствующих уравнений для этих же систем, а также для систем: аргон при 90 К на NaX (VII) [3], этан при 423 К на NaX (VIII) [14], бензол при 323 К на СаУ (IX) [14], метан при 120 К на NaX (X) [3]. Сравнительный анализ количественного описания изотерм адсорбции различных адсорбатов на цеолитах показывает (табл. 1–7), что независимо от энергий взаимодействия адсорбат–адсорбент и адсорбат–адсорбат уравнение (1) удовлетворительно описывает изотермы только при больших значениях θ . Уравнение (2) описывает более широкий интервал изменения величин адсорбции, однако не имеет каких-либо преимуществ по сравнению с уравнениями (3) и (4), (5).

Уравнение (3) наиболее точно аппроксимирует экспериментальные данные, однако его параметры менее информативны, чем параметры уравнений (4), (5) модели Оно–Кондо. Несмотря на то, что эти уравнения получены для модели регулярного раствора, термодинамическая

модель оказывается более гибкой, поскольку требует лишь формального (суммирующего эффекты всех взаимодействий) выполнения соответствующей концентрационной зависимости коэффициентов активности, а требования решеточной модели (однородность поверхности) оказываются более жесткими.

Интересно отметить, что адсорбция в полостях цеолитов (в отличие от активных углей [15]) не сопровождается сколько-нибудь заметной адсорбцией в мезопорах и расхождении в значениях a_0 (1) и a_{01} (2–5) (табл. 7) существенно менее выражены и связаны (с учетом возможных ошибок их расчета), по-видимому, с различием в термодинамических условиях их определения (выше), из которых следует: $a_{01} > a_0$.

Таким образом, при представлении экспериментальных данных по адсорбции паров на цеолитах в банке данных по адсорбции целесообразно приводить дополнительно параметры уравнений (1), (3) и для относительно больших молекул параметры уравнений (4), (5).

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ-ВНШ-1, № 00-15-97346.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Толмачев А.М., Годовиков И.А. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2001. 42. С. 241.
2. Dubinin M.M. // Progress in surface and membrane Sci. N.Y., 1975. P. 1.
3. Фомкин А.А. // Дис. ... докт. физ-мат. наук. М., 1993.
4. Толмачев А.М., Белоусова М.Е. // ЖФХ. 1987. 60. С. 175.
5. Tolmachev A.M. // Langmuir. 1991. №7. P. 1400.
6. Беринг Б.П., Сертинский В.В. // Изв. АН СССР. 1978. Сер. хим. № 8. С. 1732.
7. Якубов Т.С. // Дис. ... канд. хим. наук. М., 1979.
8. Cohen G. // These Doct. Sci. Appl. Fac. Sci. Univ. Grenoble. 1967.
9. Кисаров В.М. // ЖФХ. 1969. 43. С. 1037.
10. Толмачев А.М., Трубников О.И. // ЖФХ. 1998. 72. С. 1278.
11. Толмачев А.М., Стекли Ф., Трубников О.И., Кузнецова Т.А. // ЖФХ. 1999. 73. С. 1267.
12. Трубников О.И. // Дис. ... канд. хим. наук. М., 2000.
13. Толмачев А.М., Бородулина М.В., Арзамасцева А.А. и др. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2001. 42. С. 244.
14. Астахов В.А. // Дис. ... докт. хим. наук. Л., 1969.
15. Годовиков И.А., Кузнецова Т.А., Толмачев А.М. // ЖФХ. 2001. 75 (в печати).

Поступила в редакцию 21.02.01