
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ
НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 544.723.2

КОЭФФИЦИЕНТ АФФИННОСТИ
УРАВНЕНИЯ ДУБИНИНА–РАДУШКЕВИЧА НА АКТИВНЫХ УГЛЯХ
ДЛЯ НЕОНА ПРИ 27 К

© 2025 г. М. Ю. Куприянов^а, А. С. Мирошкин^{а,*}, Л. Ян^{а,**}

^аМосковский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана,
ул. 2-я Бауманская, 5, Москва, 105005 Россия

* e-mail: miroshkin@bmstu.ru

** e-mail: yanl@bmstu.ru

Поступила в редакцию 07.02.2025 г.

После доработки 28.02.2025 г.

Принята к публикации 10.03.2025 г.

Проведено исследование адсорбции азота и неона на угольных адсорбентах в интервале давлений от 1 до $1.013 \cdot 10^5$ Па при температурах 77 и 27 К. Для этих адсорбционных систем измерены изотермы адсорбции, определены удельные объемы микропор, рассчитаны характеристические энергии адсорбции. На основе теории объемного заполнения микропор, с помощью коэффициентов аффинности рассчитаны изотермы адсорбции неона на разных микропористых угольных адсорбентах.

Ключевые слова: адсорбция, неон, изотерма адсорбции, теория объемного заполнения микропор, активный уголь, коэффициент аффинности

DOI: 10.31857/S0044185625020027, EDN: KRSAGT

ВВЕДЕНИЕ

Такие методы моделирования, как Монте-Карло (GCMC), молекулярная динамика (MD) и теория функционала плотности (DFT), позволяют значительно продвинуться в понимании заполнения микропористых сорбентов. В то же время классические модели адсорбции имеют преимущества в простоте и легкодоступности по сравнению с новыми методами моделирования. Для описания изотерм на микропористых адсорбентах, самой простой моделью является теория объемного заполнения микропор (ТОЗМ). При соблюдении температурной инвариантности и аффинности уравнение Дубинина–Астахова, в частности уравнение Дубинина–Радушкевича (уравнение Д–Р), позволяет рассчитать величину адсорбции криогенных газов и паров при любых условиях.

В литературе недостаточно информации по адсорбционной емкости неона, особенно при

температуре его кипения – 27 К. Получение экспериментальных статических емкостей на температурном уровне 27 К является сложной задачей. Помимо основной проблемы термостатирования образца, возникает явление температурной транспирации [1], которая вносит погрешность на измерение давления до 1 кПа. Вышеперечисленные сложности принуждают использовать теоретические методы моделирования и расчета емкости. Целью данной работы является изучение и сравнение экспериментально полученных и теоретически расчетных данных с помощью уравнения Д–Р при температуре адсорбции, равной 27 К.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Обычно обработка экспериментальных данных проводится с помощью линейной формы уравнения Д–Р [2]

$$\ln a = \ln(a_0) - \frac{A^2}{E^2}, \quad (1)$$

где a — емкость, ммоль/г; a_0 — предельная адсорбционная емкость, ммоль/г; E — характеристическая энергия адсорбции, Дж/моль; A — дифференциальная мольная работа адсорбции, Дж/моль.

Известно, что в зависимости от условий процесса адсорбции меняется предельная емкость [2]. В данной работе рассматривается адсорбция по азоту и неону при их температуре кипения, поэтому предельная емкость определяется формулой

$$a_0 = W_0 \rho^*, \quad (2)$$

где W_0 — удельный объем микропор, ρ^* — плотность вещества в адсорбированном состоянии.

Дифференциальная мольная работа адсорбции:

$$A = RT \ln \frac{p_s}{p}, \quad (3)$$

где R — универсальная газовая постоянная, T — температура адсорбции, p_s — давление насыщения пара, p — давление равновесного пара над адсорбентом.

Чтобы определить степень заполнения микропор для неона при определенном давлении, нужно сначала найти его характеристическую энергию на данном адсорбенте:

$$E_{\text{Ne}} = \beta_{\text{Ne}} E_0, \quad (4)$$

где β_{Ne} — коэффициент аффинности неона, E_0 — характеристическая энергия адсорбции азота на данном адсорбенте, Дж/моль.

Существует множество разных методов расчета коэффициента аффинности. Они рассчитываются через отношения парадокс [2–6], констант уравнения Ван-дер-Ваальса [4], поляризуемости и мольных объемов молекул газа к стандартному [4, 5]. Рассчитанные величины коэффициентов относительно стандартного газа азота показаны в табл. 1.

Полученные коэффициенты аффинности довольно сильно отличаются друг от друга. Чаще всего рекомендуется метод расчета коэффициентов через отношения парадокс газов [2–4, 6]. Для неона относительно азота среднее значение по данному методу составляет $\beta_{ph} = 0.398$. Величина, полученная через константы уравнения Ван-дер-Ваальса, близка к значению по парадоксам. В работе [5] отмечается, что поляризуемость молекул имеет более тесную связь с адсорбционным потенциалом, чем молярный объем или парадокс. Она включает в себя как электростатические, так и дисперсионные силы. Однако результаты расчета по данным [4], [5] и [7] сильно отличаются между собой. В предыдущих работах [4] и [9] были проведены эксперименты по определению коэффициента аффинности. Тем временем в работе [10] отмечается, что существует зависимость характеристической энергии от температуры, особенно в зоне выше критической. Поэтому экспериментальные результаты [4] и [9] могут не подходить к условию 27 К.

Логично, что если истинный коэффициент аффинности лежит в интервале от 0.228 до 0.547, то изотерма адсорбции по неону, рассчитанная через ТОЗМ тоже будет лежать в том же диапазоне, который ограничивается соответствующими изотермами. Поэтому дальше рассмотрим только варианты с $\beta_{ph} = 0.398$, $\beta_{\text{мин}} = 0.228$ и $\beta_{\text{макс}} = 0.547$.

Таблица 1. Коэффициенты аффинности неона относительно азота

Метод расчета	Коэффициенты аффинности β_{Ne}	Относительная разница от среднего значения, %
По парадоксам по методу Сегдена [7]	0.413	0.62
По парадоксам по методу Мак-Гоуэн [7]	0.383	–6.69
По константам уравнения Ван-дер-Ваальса	0.397	–3.28
По поляризуемости [8]	0.226	–44.94
По поляризуемости [4]	0.512	24.74
По поляризуемости [5]	0.547	33.27
По мольному объему	0.481	17.19
По экспериментам на СКТ-4 при 77 и 90 К [4]	0.39	–4.98
По экспериментам на угольном молекулярном сите 5А при температуре от 77 до 323 К [9]	0.345	–15.94
Среднее значение	0.41	

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерения величин адсорбции были проведены на анализаторе удельной поверхности и размеров пор. Прибор работает по объемному принципу действия. Как правило, в расчетах для приборов объемного типа участвует коэффициент поправки на свободный объем ячейки с образцом во время анализа, который вызывается неоднородным распределением температуры в трубопроводах и ячейке. Точность определения свободного объема оказывает значительное влияние на точность измерений величин адсорбции. Вторая особенность вычисления количества газа заключается в измерении вакуума при низкой температуре, регистрируемые давления ниже 1 кПа корректируются с учетом температурной транспирации.

Перед началом работ все образцы были отрегенированы путем вакуумирования до 1 Па при температуре 150°C. В качестве адсорбентов были выбраны 5 различных марок углей, а в качестве адсорбтива были применены азот и неон с чистотой не хуже 99.999%. Термостатирование при 77 и 27 К было обеспечено жидким азотом и неоном. В экспериментах время установления баланса для каждой точки данных варьировалось от 1800 секунд для областей с низким давлением и низкой базовой нагрузкой до 30 секунд для областей с высокой базовой нагрузкой и высоким давлением. Длительное время ожидания требовалось для того, чтобы обеспечить достижение равновесия после поступления газа в измерительную ячейку.

Часть полученных азотных изотерм показаны на рис. 1а. На рис. 1б представлены изотермы по неону при 27 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Первым этапом было получение данных по удельному объему микропор и характеристической энергии по азоту. С помощью линейной формы уравнения Д–Р (1) и уравнения (2), принимая плотность вещества в адсорбированном состоянии, равную плотности нормальной жидкости, были посчитаны удельный объем микропор и характеристическая энергия адсорбции на основе величин адсорбции азота и неона. Соответствующие данные показаны в табл. 2.

Относительная разница вычисляется по следующей формуле:

$$\varepsilon_W = \frac{W_{0(\text{Ne})} - W_{0(\text{N}_2)}}{W_{0(\text{N}_2)}}. \quad (5)$$

Таблица 2. Характеристики пористой структуры образцов на основе величин адсорбции по азоту и неону

Параметр	Адсорбент				
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5
$W_{0(\text{N}_2)}$, см ³ /г (азот)	0.502	0.419	0.164	0.446	0.374
$W_{0(\text{Ne})}$, см ³ /г (неон)	0.496	0.399	0.156	0.438	0.348
Относительная разница между W_0 и ε_{w0} , %	–1.20	–4.80	–5.15	–1.79	–6.95
E_0 , Дж/моль	7235	7190	8102	6817	6023
E_{Ne} , Дж/моль	1976	2024	2519	1878	1718

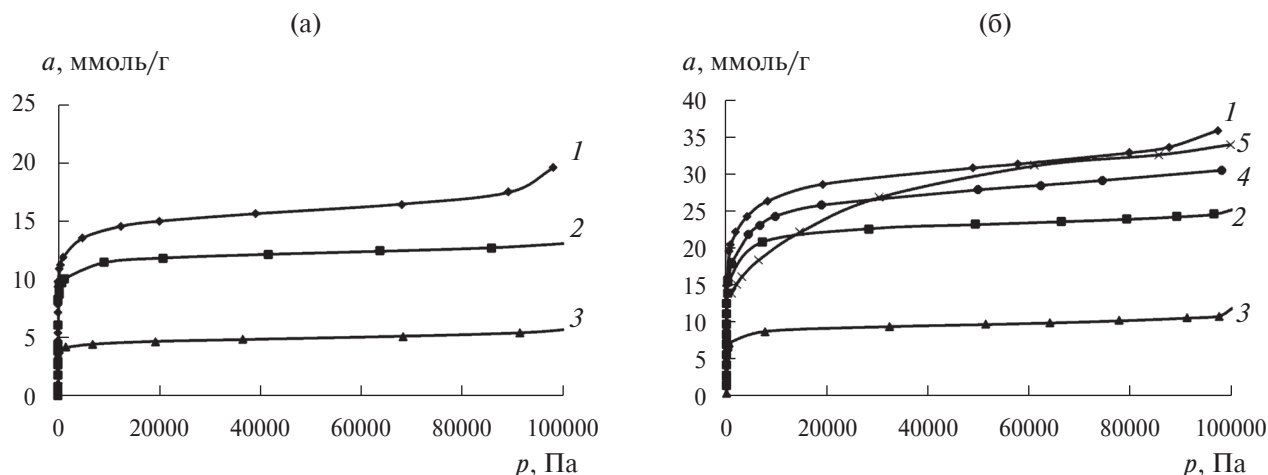


Рис. 1. Экспериментальные изотермы на адсорбентах: а – по азоту при 77 К; б – по неону при 27 К; 1 – № 1; 2 – № 2; 3 – № 3; 4 – № 4; 5 – № 5.

Применяя β_{ph} , $\beta_{мин}$ и $\beta_{макс}$, с помощью $W_{0(N2)}$ были смоделированы изотермы по неону при 27 К. На рис. 2 представлены модельные и экспериментальная изотермы по неону на адсорбенте № 1.

Как можно наблюдать из рис. 2, все перечисленные коэффициенты аффинности дают сильную погрешность при пересчете из азотной изотермы в неоновую. При давлении $\sim 5 \cdot 10^4$ Па все теоретические изотермы приближаются к предельной емкости адсорбции и пересекаются с экспериментальной. Это означает, что при таком давлении микропоры полностью заполнены. Этот факт соответствует физическому смыслу уравнения Д–Р.

С помощью уравнения (4), путем вычисления отношения экспериментально полученных характеристических энергий были получены новые коэффициенты аффинности для каждого адсорбента. В среднем коэффициент аффинности неона относительно азота составляет $\beta_{ср} = 0.285$. Сравнение между индивидуальными коэффициентами аффинности и средним экспериментальным значением показано в табл. 3.

Кроме W_0 и E_0 , авторы статьи [11] используют еще одну характеристику как свойство адсорбента – плотность характеристической энергии адсорбции $\rho_E = E_0/W_0$ от удельного объема микропор W_0 . На рис. 3 показаны возможные зависимости коэффициента аффинности β_{Ne} относительно азота от W_0 , E_0 , и ρ_E .

На рис. 3 видно, что для активных углей по полученным экспериментальным данным коэффициент аффинности неона относительно

Таблица 3. Экспериментальные коэффициенты аффинности

Адсорбент	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5
Коэффициент аффинности	0.273	0.282	0.311	0.275	0.285
Относительная разница от среднего теоретического ϵ_β , %	–4.25	–1.31	8.99	–3.42	–0.01

азота имеет тенденцию к уменьшению с увеличением удельного объема микропор W_0 и возможно растет с увеличением плотности характеристической энергии ρ_E . На данном этапе исследования зависимость не прослеживалась.

С применением среднего значения $\beta_{ср} = 0.285$ на основе $W_{0(N2)}$ и E_0 смоделированы изотермы по неону. На рис. 4 показаны экспериментальные данные и расчетные изотермы исследуемых адсорбентов. Также определены относительные погрешности S расчета для каждого образца по всему диапазону до давления насыщения (табл. 4).

Из табл. 4 видно, что с применением экспериментального коэффициента аффинности $\beta_{ср} = 0.285$ для всех адсорбентов в диапазоне давления от 5 до 20000 Па уравнение Д–Р хорошо описывает изотерму по неону на основе полученных параметров из азотных изотерм. Относительная погрешность моделирования в этом диапазоне составляет меньше 15%. Предложенный коэффициент аффинности для исследуемых адсорбентов позволяет более точно рассчитать емкость, чем другие коэффициенты из открытых источников.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе оценена применимость уравнения Д–Р для описания и построения изотерм по неону на основе полученных параметров по азоту. В ходе исследования был сделан вывод о том, что коэффициент аффинности сильно оказывает влияние на точность расчета. Следует отметить, что в литературных источниках теоретические методы расчета коэффициента аффинности не подходят для исследуемых образцов. Был экспериментально определен коэффициент

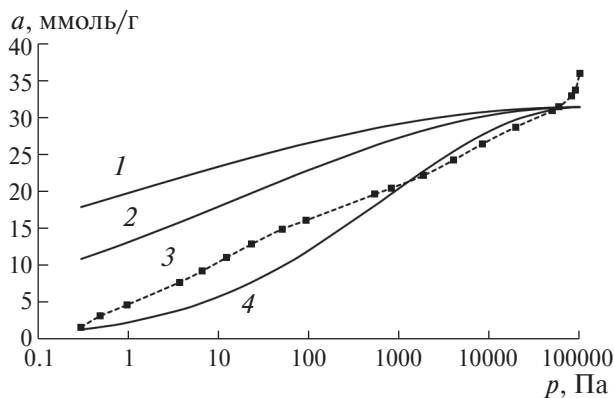


Рис. 2. Экспериментальная и рассчитанные по теоретическим коэффициентам аффинности изотермы адсорбции на адсорбенте № 1 по Ne при 27 К: 1 – $\beta_{макс}$; 2 – β_{ph} ; 3 – экспериментальная изотерма; 4 – $\beta_{мин}$.

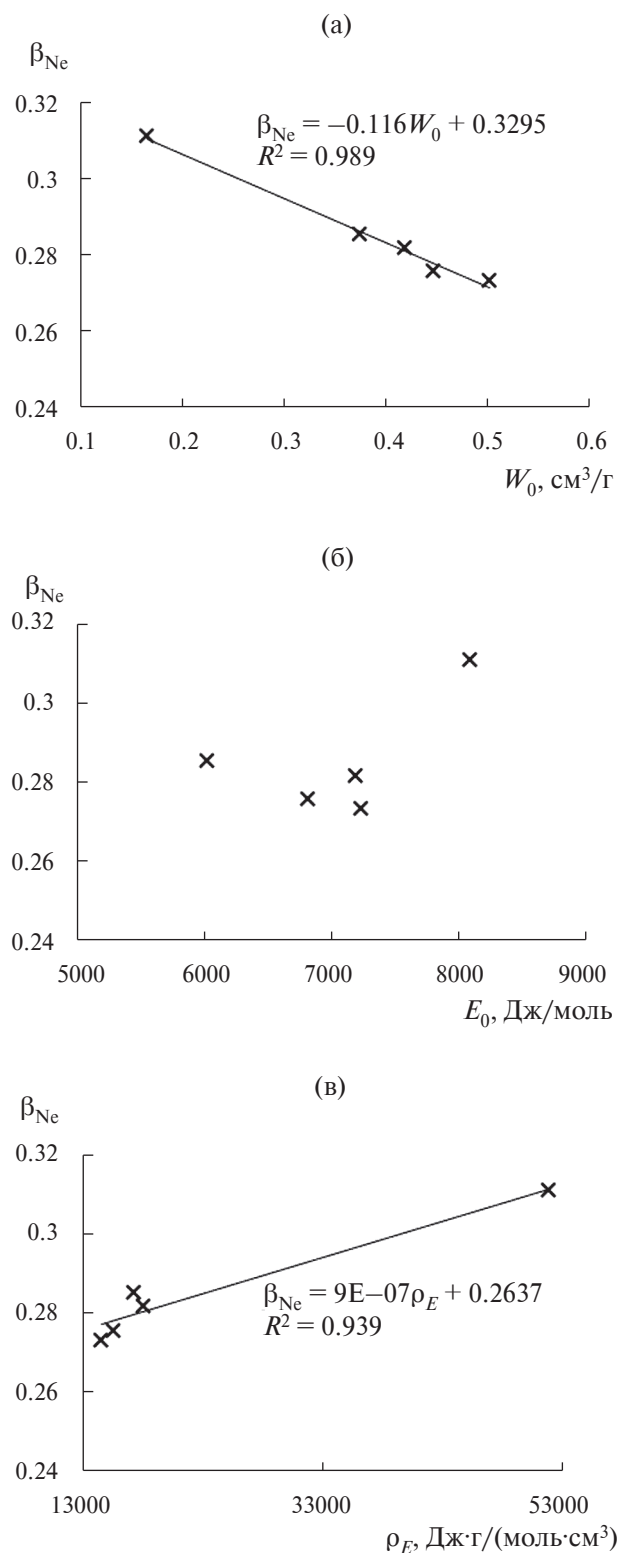


Рис. 3. Зависимость β_{Ne} от характеристик адсорбента: а – от удельного объема микропор, вычисленного по изотерме азота; б – от характеристической энергии адсорбции по азоту; в – от плотности характеристической энергии адсорбции.

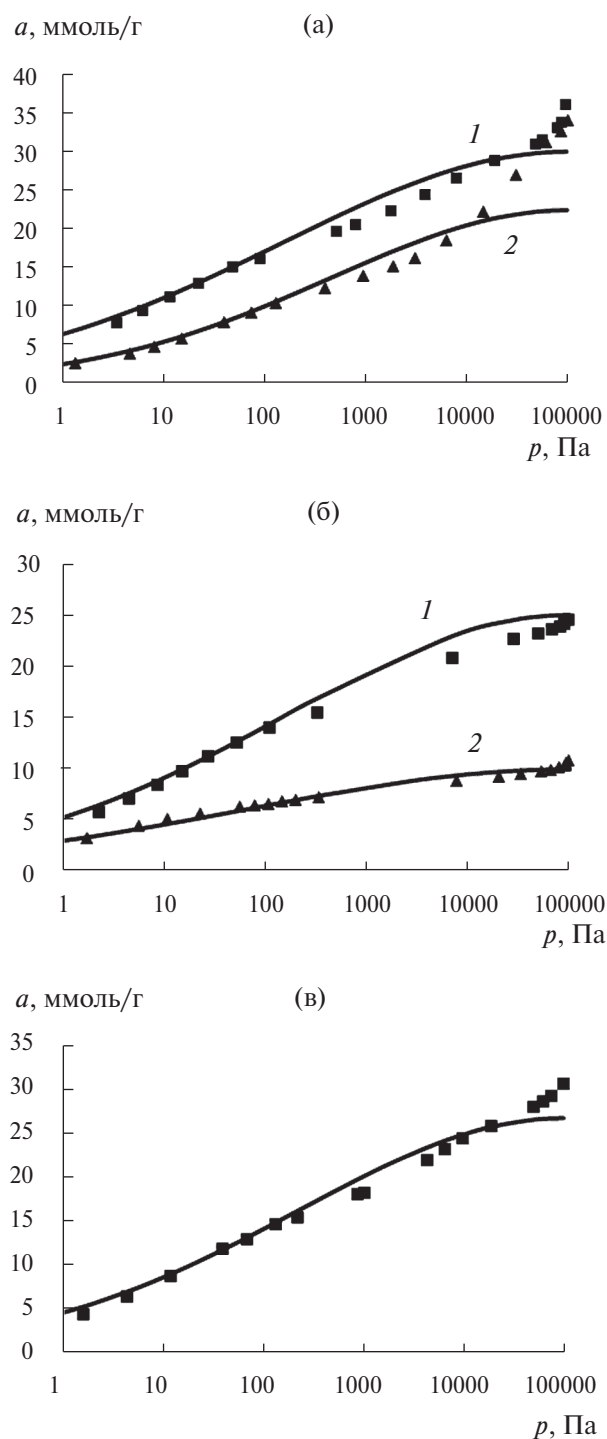


Рис. 4. Экспериментальные и рассчитанные изотермы адсорбции по неону при 27 К. Сплошные линии – рассчитанные изотермы адсорбции с применением среднего экспериментального коэффициента аффинности β_{Ne} . Точками отмечены экспериментальные данные: а – адсорбента № 1 и № 5 (1 – адсорбент № 1, 2 – адсорбент № 5), б – данные адсорбента № 2 и № 3 (1 – адсорбент № 2, 2 – адсорбент № 3) в – данные адсорбента № 4.

Таблица 4. Относительные ошибки (S , %) описания изотерм по неону на адсорбентах № 1–5 по сравнению с экспериментальными данными

Давление, Па	Адсорбент				
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5
1	33.34	19.90	11.52	25.10	11.63
2	20.33	16.41	1.59	19.21	11.97
5	11.34	8.07	–6.43	9.26	10.96
10	4.51	4.30	–8.86	6.38	8.71
20	1.62	1.56	–8.57	5.52	5.93
50	1.28	0.74	–5.61	0.99	1.50
100	5.31	3.25	–2.84	2.68	2.49
200	11.79	8.01	0.04	4.38	6.93
500	10.90	14.22	5.34	10.99	9.91
1000	12.23	21.01	9.00	10.94	12.08
2000	12.00	23.80	8.62	13.01	13.40
5000	8.74	16.96	7.29	6.25	9.74
10000	4.70	11.51	6.46	1.70	1.78
20000	1.01	10.70	5.49	–0.64	–10.08
50000	–3.67	7.38	2.20	–5.09	–25.16

аффинности 0.285. Возможно, существует связь между коэффициентом аффинности и удельным объемом микропор или плотностью характеристической энергии, однако для этого требуются дальнейшие исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Broom D.P.* // International Journal of Hydrogen Energy. 2007. V. 32. № 18. P. 4871–4888.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.07.056>
2. *Дубинин М.М.* Адсорбция и пористость: Учебное пособие. М.: ВАХЗ, 1972. 127 с.
3. *Кельцев Н.В.* Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1984. 592 с.
4. *Борзенко Е.И., Зайцев А.В., Игнатов Ю.Я.* Установки и системы низкотемпературной техники. Адсорбционные технологии криогенной техники: Моногр. СПб., 2015. 176 с.
5. *Wood G.O.* // Carbon. 2001. V. 39. № 3. P. 343–356.
[https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00128-7](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00128-7)
6. *Фенелонов В.Б.* Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. 2-е изд., испр. и доп. Новосибирск: Издательство СО РАН, 2004. 442 с.
7. *Бретинайдер С.* Свойства газов и жидкостей. Инженерные методы расчета / Пер. с польского. М.: Химия, 1996. 536 с.
8. *Никитин Б.А.* Избранные труды. М.: Изд. Академии наук СССР, 1956. 351 с.
9. *Kawazoe K., Kawai T., Eguchi Y., Itoga K.* // Journal of Chemical Engineering of Japan. 1974. V. 7. № 3. P. 158–162.
<https://doi.org/10.1252/jcej.7.158>
10. *Толмачев А.М.* Адсорбция газов, паров и растворов. М.: Издательская группа “Граница”, 2012. 239 с.
11. *Яковлев В.Ю., Школин А.В., Фомкин А.А., Меньшиков И.Е.* // Журнал Физической химии. 2018. Т. 92. № 3. С. 444–450.
<https://doi.org/10.7868/S0044453718030342>
(*Yakovlev V.Y., Shkolin A.V., Fomkin A.A., Men'shikov I.E.* // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2018. V. 92. № 3. P. 552–558.
<https://doi.org/10.1134/S0036024418030342>)