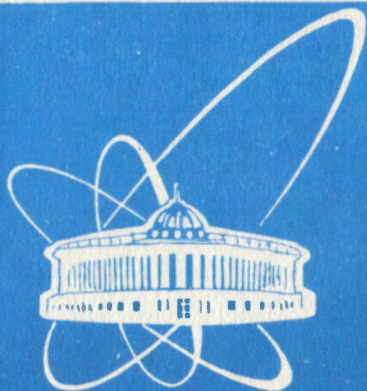


98-360



ОБЪЕДИНЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

P17-98-360

В.Н.Самойлов\*, В.К.Федянин

ПОЛИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИЧЕСКАЯ  
АДСОРБЦИЯ ЦЕОЛИТАМИ.  
АНАЛИЗ СОСТАВА И ОЧИСТКА ГАЗА  
В ГАЗОПРОВОДЕ

Направлено в журнал «Газовая промышленность»

---

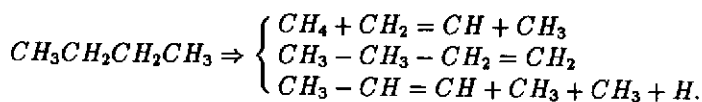
\*Научный центр прикладных исследований ОИЯИ

1998

## К очистке и анализу состава газа

### I.

Природный газ представляет собой по составу сложную смесь низших углеводородов (алканов  $C_nH_{2n+2}$ ,  $n \leq 4$ ): метана  $CH_4$ , этана  $C_2H_6$ , пропана  $C_3H_8$ ,  $n$ -бутана  $C_4H_{10}$ . В обычной номенклатуре  $C_1(70 - 90)^{max}\%$ ,  $C_2(10 - 20)^{max}\%$ ,  $C_3(\sim 5)^{max}\%$  и  $C_4(\sim 3)^{max}\%$ ;  $C_5 +$  (высшие алканы:  $n \geq 5$ )  $(2 - 10)^{max}\%$ . Помимо этого в ней присутствуют  $C_2H_2$  (доли %),  $N_2$  (0 - 3)%,  $CO_2$  (до 10%),  $He$ ,  $Ar$ ,  $O_2$  (доли %) и, в некоторых месторождениях,  $H_2S$  (обычно до 2%). Как и все органические соединения, углеводороды устойчивы при сравнительно низких температурах. При нагревании до  $400 - 600^\circ C$  алканы с  $n \leq 1$  разлагаются на низшие. Так, в частности,  $C_3H_8 \rightarrow CH_4 + C_2H_4$ : алкан с  $n = 1$  и алкан  $C_nH_{2n}$ . Разложение  $n$ -бутана ( $C_4H_{10}$ ) при  $600^\circ C$  и атмосферном давлении идёт по трём каналам:



$$100 \text{ молей } C_4H_{10} \Rightarrow \begin{cases} 48\% \text{ по (1)} \\ 36\% \text{ по (2)} \\ 16\% \text{ по (3)}. \end{cases}$$

Таким образом, и для  $C_3H_8$  и для  $C_4H_{10}$  основной реакцией является отрыв  $CH_4$ . Процесс ускоряется при наличии катализатора. Идентифицировать продукты разложения простых углеводородов  $n \leq 4$  более или менее удаётся. Термическое разложение изучают либо в закрытом сосуде, нагревая углеводороды до определённой температуры с дальнейшим анализом продуктов, либо динамическим методом, пропуская углеводород через нагретую до определённой температуры трубу и выводя поток из неё. В последнем случае, а именно он и будет интересовать нас ниже, на термическое разложение влияет температура, продолжительность пропускания, давление в потоке. Существенно также наличие катализатора. Ускоряет разложение, например, железо и никель; можно подбирать и какой-либо другой катализатор под изучаемый углеводород. На наш взгляд, существенно учитывать процессы сорбции (адсорбцию и десорбцию), в особенности физической сорбции, при которой не рвутся химические связи.

Как известно, на атомно-молекулярном уровне можно условно классифицировать как хемisorбцию, так и физическую сорбцию. В первом случае налицо химическая реакция  $n$ -атомной "молекулы" ( $A_1A_2\dots A_n$ ) с поверхностью. При этом для многоатомных молекул рвутся химические связи молекулы ( $A_1A_2\dots A_n$ )  $\Rightarrow [A_1][A_2]\dots [A_n]$ , она активирована, и хемisorбированные атомы  $[A_j]$  либо отдают электроны (преимущественно в  $s$ - и  $d$ -зоны подложки, если речь идёт, например, о переходных металлах), либо забирают их из подложки. Конечно, для простых одноатомных "молекул"  $A$ ,..., имеем просто  $A \Rightarrow [A]$ . Реакция идёт при высоких температурах, хемisorбированные атомы  $[A_j]$  находятся на сравнительно небольших

расстояниях от поверхности  $(0, 1 \text{ \AA} - 0, 5 \text{ \AA})$ ,<sup>1</sup> характерно большое тепловыделение  $\Delta Q = 15 - 150$  ккал/моль и заканчивается при монослойном покрытии  $\Theta = 1$ . Классическим примером являются хемисорбционные процессы  $H_2 \Rightarrow 2[H]$ ,  $O_2 \Rightarrow 2[O]$ ,  $CO_2 \Rightarrow [C][O]$ ,  $N_2 \Rightarrow 2[N]$  и также прочие. Здесь основную роль играет электронная подсистема в системе адсорбат-адсорбент, которая и обуславливает большие энергии связи  $\epsilon_0$  (для водорода на переходных металлах  $\epsilon_0 \cong 4$  эВ).<sup>2</sup> Эффективное взаимодействие между атомами  $\epsilon \cong 0, 1 - 0, 2$  эВ всегда носит характер отталкивания, теплота адсорбции всегда падает [2]. Хемисорбция является определяющим этапом промышленного катализа. При физической сорбции молекула ( $A_1 A_2 \dots A_n$ ) не теряет своей индивидуальности, находится на расстояниях  $\cong 3 - 4 \text{ \AA}$  от поверхности; теплоты адсорбции могут как падать с заполнением, возрастать (либо не меняться)  $\Delta Q \cong 0 - 5$  ккал/моль, эффективное взаимодействие в зависимости от перекрытия соответствующих молекулярных орбиталей может носить характер либо притяжения, либо отталкивания  $|\epsilon| \cong 0 \div 0, 05$  эВ и обусловлено Ван дер Ваальсовыми силами.

Вклад электронной подсистемы в энергию связи несуществен. При интерпретации можно пользоваться картиной приповерхностного сгущения и разряжения. Притяжение между атомами  $\epsilon > 0$  ведёт к поверхностной конденсации. На поверхности образуются капли.

Здесь возможно образование нескольких слоёв — заполненный монослой служит "подложкой" следующему. Именно этот тип сорбции углеводородов, как правило, имеет место на цеолитах, что и будет проиллюстрировано ниже (см. табл. 1).

Заметим, учёт даже малых взаимодействий существен. Они обуславливают так называемые корреляционные эффекты. Нами была развита простая полуфеноменологическая квантово-статическая теория адсорбции, описывающая как хемисорбцию, так и физическую сорбцию [1]. В ней показано, что параметр взаимодействия  $|\epsilon| \cong n N_A = Q(\Theta = 0) - Q(\Theta = 1)$  может быть определён из полного перепада изостерических теплот адсорбции [2]. В  $\epsilon$  для хемисорбции входит вклад электронной подсистемы. В уравнение состояния входит комбинация

$$\beta z |\epsilon| = \beta \frac{\Delta Q}{n N_A}, \quad \beta = (k_B T)^{-1}, \quad (1)$$

$k_B$  - постоянная Больцмана,

$T$  - температура в градусах Цельсия,

$n$  - показатель диссоциации; для физической сорбции  $n = 1$ ,

$N_A$  - число Авагадро.

То есть для соответствующих температурных интервалов этот важный параметр может быть определён. Это будет проиллюстрировано ниже.

II.  
1. Обсудим, следуя работе [3], явление адсорбции детальнее. При этом нами будет проанализирована в первую очередь полимолекулярная физическая адсорбция

при учёте взаимодействия в адсорбате. Обсуждение будет проводиться на базе представлений о динамическом характере адсорбции [3].

Когда хаотически или направленно движущаяся молекула сталкивается с поверхностью, то в общем случае возможны две ситуации: либо она упруго отразится, либо молекула останется на поверхности некоторое время  $\tau$  (адсорбируется), при этом направление её движения уже никак не связано с предысторией: первоначальным направлением движения. Скажем, если высокодисперсное твёрдое тело помещают в закрытое пространство, заполненное газом при некотором давлении  $p$ , оно начинает адсорбировать газ, что приводит к уменьшению давления и возрастанию массы тела. По истечении некоторого времени устанавливается давление  $p$ , а масса тела перестаёт увеличиваться. Количество адсорбированного газа может быть рассчитано по падению давления по газовым законам, или оно может быть определено по возрастанию массы тела.

$\tau$  зависит от многих факторов: от места на поверхности, природы поверхности, специфических свойств самой молекулы в газовой фазе, кинетической энергии молекулы, температур газа и поверхности, взаимодействия в адсорбате. Попав на поверхность в адсорбат и "проведя" на ней время  $\tau$ , молекула приобретает новые качества, что маркируется термином "адатом".

Всё это переносится и на адсорбцию из жидкости или раствора, где роль давления играет концентрация адсорбируемого вещества "с".

Адсорбция обуславливается силовым полем у поверхности (адсорбента), вследствие которого и возникает адсорбат. При этом частицы могут не терять своей индивидуальности — у поверхности возникают области сгущения, — здесь играют роль Ван дер Ваальсовы силы — этот случай называется физической адсорбцией. Частицы могут вступать в химическую связь с атомами подложки: хемисорбируются.

Распространённой является и ситуация, когда адсорбированные частицы проникают в объём (классическим здесь является водород на палладии и платине), терминологически она выделяется как абсорбция. Вся совокупность явлений: физическая (Ван дер Ваальсова) адсорбция, хемисорбция и абсорбция определяется как сорбция.

В хемисорбции основную роль играет электронная подсистема: атомы отдают электроны подложке (обычно в s- или d-зоны). При этом происходит разрыв химической связи n-атомной молекулы:  $A_n \rightarrow n[A]$ . Атомы локализуются на расстояниях от поверхности  $\sim 0, 5 \text{ \AA}$ . Для хемисорбции характерны:

- 1) монослойные покрытия  $\Theta = \frac{N}{N_A}$ ;  $0 \leq \Theta \leq 1$ ;
- 2) отталкивание между атомами;
- 3) большие энергии связи  $\sim 4 \div 5$  эВ;
- 4) падение с покрытием  $\Theta$  теплот адсорбции; сами теплоты адсорбции  $Q$  велики:  $Q \geq 25 \div 150$  ккал/моль.

Разрыв химической связи в присутствии адсорбента обуславливает возникновение на поверхности отдельных атомов и радикалов, что позволяет проводить химические реакции синтеза.

<sup>1</sup>  $1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ см} = 1 \text{ нм}$

<sup>2</sup>  $1 \text{ эВ} \cong 24 \text{ ккал/моль}$

Классическим примером здесь является синтез аммиака, механизм которого был впервые установлен в СССР профессором Темкиным. Подобные адсорбенты, как правило, переходные металлы, называются катализаторами.

Для физической адсорбции характерны: 1) полимолекулярные покрытия, то есть первый монослой является подложкой второго, *i.*, (*i*-1)-й *i*-го, и т.п.; 2) адатомы первого монослоя локализуются на расстояниях  $\sim 3 \text{ \AA}$  от поверхности; 3) как правило, имеет место притяжение между адатомами; 4) небольшая величина теплот адсорбции  $0 \leq Q \leq 3 \div 5 \text{ ккал/моль}$ .

В этом случае из-за притяжения возможна конденсация. Физическая адсорбция является подосновой роста кристаллов, образования зародышей кристаллизации, процессов очистки. Поскольку на цеолитах, а они и предполагаются как сорбенты в предложенном нами методе очистки газа, имеет место физическая адсорбция, то она и будет ниже кратко описана.

Адсорбция на цеолитах обсуждается в [4]. Кратко коснёмся основных положений описания физической адсорбции при учёте взаимодействий в адсорбате. Здесь предложено много подходов к её описанию, теоретических моделей, но нам представляется, что наиболее ясным, не утратившим своего значения и теперь, является динамический подход, восходящий к Легмиру. Результаты его удобны и при расчетах на ЭВМ. Ему посвящена монография Я. де Бура [3].

Сущность адсорбции состоит в пребывании на поверхности в течение времени  $\tau$ , попадающих и идущих на нее, задерживающихся на ней  $n$  частиц.

В таком случае на единице площади поверхности ( $\text{см}^2$ ) за единицу времени  $\tau$  могут адсорбироваться  $\sigma$  частицы.

$$\sigma = n \cdot \tau. \quad (2)$$

Поскольку  $n$  имеет размерность  $\text{см}^{-2}\text{с}^{-1}$ , а  $\tau$  — с, то  $\sigma$  имеет размерность ( $\text{см}^{-2}$ ) и даёт число молекул, адсорбированных на  $1 \text{ см}^2$  поверхности.

Простейший вариант кинетической теории для числа частиц, попадающих на  $\text{см}^2$  поверхности за единицу времени (с), даёт следующую формулу:

$$n = \frac{N \cdot p}{\sqrt{2\pi MRT}}, \quad (3)$$

где  $N$  — число Авогадро —  $6,023 \cdot 10^{23}$ ,  $R = 8,31 \cdot 10^7 \text{ эрг/К}^\circ$ ,  $M = N \cdot m$  — молекулярный вес (здесь мы пользуемся единицами СГС). Подставив эти численные значения, приходим к следующим, удобным для оценок формулам:

$$n = 2,62 \cdot 10^{19} \frac{p}{\sqrt{MT}}, \quad (3')$$

$p$  здесь даётся в единицах, принятых в кинетической теории: дина/ $\text{см}^2$ . Если давление брать в мм рт.ст., то имеем

$$n = 3,52 \cdot 10^{22} \frac{p}{\sqrt{MT}}. \quad (3'')$$

Для иллюстрации в (3'') выпишем  $n$  для  $T = 20^\circ\text{C}$  и давления 760 мм рт.ст. для некоторых газов (в молекулах/ $\text{см}^2\text{с}$ ):  $11,0 \cdot 10^{23}$  для  $\text{H}_2$ ;  $2,94 \cdot 10^{23}$  для  $\text{N}_2$ ;  $2,75 \cdot 10^{23}$  для  $\text{O}_2$ . То есть  $n$  имеет порядок числа Авогадро, что намного больше того, что нужно, чтобы покрыть поверхность монослоем. Этим объясняется почти мгновенное окисление поверхностей многих металлов при соприкосновении с воздухом или кислородом.

2. Сложнее обстоит дело с  $\tau$ . Это и естественно: оно зависит от свойств адсорбента (шероховатости поверхности, места на поверхности, адсорбирующей частицу, температур поверхности  $T_2$  и внешней среды  $T$ , давления во внешней среде, энергии связи адатома, взаимодействием между ними и т.д.). Всегда есть опасность вылета частиц с поверхности под произвольными углами, что можно приписать эффектам задержки. Но это может быть связано с побочными эффектами, а не с адсорбцией. Всё вышесказанное весьма существенно именно для физической адсорбции.

Не касаясь модельных оценок  $\tau$ , кратко оставимся на экспериментальных способах его определения. Как сказано выше, частица при соприкосновении с поверхностью может либо упруго отразиться, либо задержаться на ней на время  $\tau$ . Казалось бы, что экспериментально эти процессы разделить не сложно. Но это не так. Если в первом случае действует закон Кнудсена (угол падения равен углу отражения), то во втором — вылет частиц через время  $\tau$  происходит под произвольными углами. Если учесть, что реальные поверхности не являются идеально гладкими, и полагая что средняя высота выступов равна  $nI$ , то для чёткой идентификации отражения падающего под углом  $\Theta$  пучка, как известно, необходимо выполнение условия

$$2l \cos \Theta < \bar{\lambda}, \quad \bar{\lambda} = \frac{h}{m\bar{u}}, \quad h = 6,62 \cdot 10^{-27} \text{ (эрг/с)}. \quad (4)$$

Для оценки  $\bar{\lambda}$  можно воспользоваться формулой де Бройля, где

$m\bar{u}$  — средний импульс частицы массы  $m$ ,

$\bar{u}$  — средняя скорость частицы в газе, которая в простейшем варианте кинетической теории даётся известной формулой:

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = 145,5 \sqrt{\frac{T}{M}} \text{ (м/с)}, \quad (5)$$

где  $M$  — молекулярный вес.<sup>3</sup> Для  $\text{O}_2$  при  $20^\circ\text{C}$  ( $293^\circ\text{K}$ )  $\bar{u} = 440$ , для  $\text{H}_2\text{O}$   $\bar{u} = 587$ , т.е.  $\bar{u}$  превышает скорость звука (330 м/с). Поскольку  $m\bar{u} = \sqrt{\frac{8kTm}{\pi}}$ , то для большинства молекул  $\bar{\lambda} \sim 10^{-8} \text{ см}$  ( $\sim 1 \text{ \AA}$ ), что ограничивает фиксируемые углы отражения довольно узким интервалом, расположенным вблизи нормали к поверхности. Если отражение от достаточно гладкой поверхности в разрешённом интервале не наблюдается, а вылет падающих пучков молекул происходит по всем направлениям

<sup>3</sup>Молекулярные веса берутся по отношению к водороду ( $M=1$ ).

через время задержки  $\tau$  или вообще не наблюдается, то можно сделать заключение о наличии адсорбции. Так, на поверхностях скола  $NaCl$ ,  $LiF$  угол отражения кислорода ( $\bar{\lambda}_{O_2} \cong 0,28 \cdot 10^{-8}$  см) должен находиться в диапазоне больше  $74^\circ$ . Но отражение вообще не наблюдалось. Такая же ситуация имела место и для атомных пучков лития, натрия и цезия. Из (4) следует, что физическую адсорбцию для молекул с большим молекулярным весом надо изучать при отражении под почти нормальным углом падения на поверхность.

Сведения о пребывании молекул на поверхности можно получить, рассматривая обмен энергий между молекулой и поверхностью. Более или менее полностью теплообмен происходит в том случае, когда время пребывания молекулы на поверхности  $\tau$  много больше периода колебаний молекул поверхности. Это время должно быть более чем в 100 раз больше периода колебаний. (Цифра 100 просто эмпирическая величина). Для эмпирических оценок Кнудсеном был введён коэффициент accommodations "а"

$$a = \frac{T'_2 - T_1}{T_2 - T_1}, \quad (6)$$

здесь  $T_1$  — температура газа,  $T_2$  — температура поверхности,  $T'_2$  — температура десорбирующихся молекул. Если обмен энергий не происходит (отражение по закону Кнудсена), то  $T'_2 = T_1$  и  $a = 0$ . При полной термализации в адсорбате  $T'_2 = T_2$  и  $a = 1$ . Естественно, имеет место и промежуточный случай  $T_2 > T'_2 > T_1$  (для определённости мы полагаем, что поверхность имеет температуру ниже температуры газа),  $0 < a < 1$ . Заметим, что в реальной ситуации поток газа имеет более высокую температуру, нежели стенки трубопровода, и на пилотной установке (см. ниже) можно изучать особенности физической адсорбции в динамическом режиме. Равновесие в открытой системе адсорбат-адсорбент можно изучать, также поддерживая постоянными температуру  $T_1$  и  $T_2$ , измеряя  $T'_2$ . Здесь возможны эксперименты при достаточно медленно меняющихся  $T_1, T_2$ . Весь диапазон значений  $a$  ( $a = 0, 1$ ;  $0 < a < 1$ ) наблюдался для различных систем, причём результаты коррелировали с данными по отражению: нарушение закона Кнудсена —  $\tau$  достаточно заметные — обуславливало значение  $a < 1$ .

Стоит отметить, что "а" заметно возрастает с увеличением шероховатости адсорбат-поверхности. Основная причина здесь чисто механическая: молекулы газа, перерассеиваясь на механических неоднородностях поверхности (трещины, раковины и т.д.), проводят на ней определенное время. К тому же эффекту приводит и наличие на поверхности достаточно прочно связанных с ней примесей: для гелия на вольфраме, покрытого кислородом ( $O_2 \rightarrow 2[O]_w$ ),  $a \cong 0,3$ . Как отмечалось выше, всё это и поясняет то обстоятельство, что физическая адсорбция "маскируется" побочными процессами.

Наиболее информативным, на наш взгляд, является определение  $\tau$  по измерению времени прохождения молекул через узкие капилляры длины  $l$  и диаметра  $d$  или мембраны с узкими порами с теми же параметрами  $\bar{t}$ ,  $d$  и  $l$ . То есть необходима оценка распределения пор по диаметрам "d" и диагонали "l". Вклад в  $\bar{t}$  дают три процесса.

1. Проходя через капилляр молекулы, сталкиваясь со стенками, отражаются по закону Кнудсена и продолжают движение вдоль него. Этот процесс не связан с  $\tau$ , и вклад в  $\bar{t}$  определяют формулой  $\frac{l^2}{2d\bar{u}}$ ,  $\bar{u}$  — средняя скорость молекулы.
2. Вклад в  $\bar{t}$ , увеличивая его, даёт также и время задержки  $\tau$ . Он описывается формулой  $\frac{l^2\tau}{2d^2}$ .
3. Весьма существенным является и учёт поверхностной диффузии в адсорбате (поверхностная подвижность). Диффузия, как известно, может проявляться, происходить как двумерная диффузия, либо по закону случайных блужданий ("прыжками"), когда расстояние, проходимое атомом, даётся формулой типа Эйнштейна: длина "прыжка"  $r$  выражается через  $D_1$  и  $t_1$  следующим образом:  $r^2 = 4D_1t_1$ ;  $D_1 = \frac{r^2}{4t_1}$ .  $D_1$  зависит от взаимодействия между частицами:  $D(\epsilon)$ . В первом случае  $D_1 = \frac{1}{2}\bar{L}_m\bar{u}$ ,  $\bar{u}$  — средняя скорость молекул,  $\bar{L}_m$  — средняя длина свободного пробега на поверхности.

В этом случае молекула, сталкиваясь со стенками, отражается по закону Кнудсена и, не сталкиваясь с другими молекулами, продолжает движение вдоль капилляра. Этот тип движения называется кнудсеновской диффузией. Суммируя описанные выше три процесса, имеем следующее выражение для  $\bar{t}$  в первом случае:

$$\bar{t} = \frac{l^2}{2d^2} \left( \frac{\tau + \frac{d}{\bar{u}}}{1 + \frac{3\tau D_1}{2d^2}} \right), \quad D_1 = \bar{L}_m\bar{u}. \quad (7)$$

Вторым механизмом диффузии, как отмечено выше, является "прыжковая диффузия". Она зависит от длины прыжка  $r$  и времени задержки  $\tau'$ . В таком случае  $D_2 = \frac{r^2}{4\tau'}$ , где  $\tau' = \exp \frac{\Delta Q_a}{RT}$  — среднее время пребывания молекулы на адсорбционном центре,  $\Delta Q_a$  — разность теплот адсорбции на соседних адсорбционных центрах. По структуре  $\tau'$  сходно с точным выражением для  $\tau$  (см. ниже), а  $\tau'_0$  близка к  $\tau_0$  (см. ниже) и связана с периодом колебаний атомов подложки.

В капиллярах могут реализоваться оба типа диффузии. Если диффузия второго типа происходит в течение определённого времени  $\tau$ , а диффузия первого типа осуществляется в промежутке, то общий коэффициент диффузии даётся формулой

$$D = \frac{1}{3} \frac{d^2 \left( 1 + \frac{3}{4} \frac{\tau}{\tau'} \frac{r^2}{d^2} \right)}{\tau + \frac{d}{\bar{u}}}. \quad (8)$$

Среднее время прохождения молекулы через капилляр длиной  $l$  и диаметром  $d$  даётся формулой Эйнштейна

$$\bar{t} = \frac{l^2}{6D}, \quad (9)$$

и, используя (8), имеем

$$\bar{t} = \frac{l^2}{2d^2} \left( \frac{\tau + \frac{d}{\bar{u}}}{1 + \frac{3}{4} \frac{\tau}{\tau'} \frac{r^2}{d^2}} \right). \quad (10)$$

Поправка на поверхностную подвижность весьма существенна. Если не учитывать поверхностную и прыжковую подвижность, то есть считать, что движение через капилляр определяется двумя первыми процессами, описанными выше, знаменатель в (10) равняется единице, и мы приходим к упрощённой формуле, описывающей прохождение через капилляры. Однако это совершенно недопустимо для капилляров малого диаметра. Проиллюстрируем это на примере физической адсорбции органических веществ. Для них  $\tau \cong 10^{-4}$  с,  $\bar{u} \cong 10^4$  см/с,  $\bar{L}_m = 50 \text{ \AA}$ . Выбирая  $l = 10^{-3}$  см,  $d = 10^{-6}$  см (100  $\text{ \AA}$ ), получаем  $\bar{t} \cong 5000$  с, если пользоваться упрощённой формулой, и  $\bar{t} = 1/150$  с (!), если пользоваться формулой (10). Для  $l = 10^{-3}$  см,  $d = 10 \text{ \AA}$  (вполне реальные диаметры для промышленного цеолита-силипорита 10  $\text{ \AA}$  — силико-алюмината Na — хорошего сорбента фтор-азото-заместителей углеводов с  $n \geq 5$ ) [4] получаем вместо  $\bar{t} = 5000$  с величину  $1/15000$  с (!) для прыжковой диффузии, выбирая  $\tau' = 3 \cdot 10^{-8}$  с, а энергию активации двумерного движения  $\Delta Q_a$  равной половине теплоты адсорбции и  $r$  — межатомные расстояния, получаем для  $l = 10^{-2}$  см,  $d = 10^{-6}$  см вместо  $\bar{t} = 5000$  с,  $\bar{t} = 1540$  с; для  $l = 10^{-3}$  см,  $d = 10^{-7}$  см,  $\bar{t} = 22$  с (!).

Резюмируя, заметим, что каков бы ни был механизм поверхностной подвижности, для узких пор ( $d \leq 100 \text{ \AA}$ ) он весьма существенен и определяет время прохождения через капилляр.

В заключение заметим, что число молекул  $n$ , ударяющихся о поверхность (формулы (3'), (3'')), достаточно велико. Это позволяет скомпенсировать малые значения  $\tau$  и полное число адсорбированных частиц,  $\sigma = n\tau$  в ряде случаев много больше монослойных покрытий.

Отметим также, что  $\tau$  весьма сильно зависит от температуры: простые теоретические соображения, высказанные Френкелем в 1924 г., приводят к формуле

$$\tau = \tau_0 \exp(Q/RT), \quad (11)$$

$\tau_0$  — период колебаний атома в направлении, перпендикулярном поверхности. Для оценок он выбирается  $\sim 10^{-12} - 10^{-14}$  с.  $Q$  иногда определяется как теплота адсорбции (во всяком случае  $Q$  с ней коррелирует). Некоторая расшифровка (11), будет дана ниже в разделе, где будет рассмотрено взаимодействие в адсорбате. Для  $\tau_0$  имеются теоретические оценки, но на практике хорошие результаты даёт формула Линдемана

$$\tau_0 = 4,75 \cdot 10^{-13} \sqrt{\frac{\mu V^{2/3}}{T_S}} \text{ с}, \quad (12)$$

$\mu$  — молекулярный вес,  $V$  — молекулярный объём (в см<sup>3</sup>), делённые на число атомов в молекуле,  $T_S$  — температура плавления. Для сорбентов с высокими температурами плавления и плотной упаковкой (к ним относятся, в частности, цеолиты)  $\tau_0 \sim (5 \div 10) \cdot 10^{-14}$  с.

3. При установлении адсорбционного равновесия в открытой системе газ — твёрдое тело, жидкость — твёрдое тело, газ — жидкость, жидкость — жидкость, число молекул, падающих на подложку  $n$ , должно равняться числу молекул, покидающих

адсорбат  $n\nu$ . При этом, при достаточно длительных временах задержки  $\tau$ , десорбируется частица, находящаяся в термическом равновесии с атомами подложки, получает необходимую энергию либо извне, либо за счёт флуктуаций тепловой энергии поверхности. Эта энергия должна превышать определённый предел: десорбция всегда активированный процесс. Энергия десорбируемой молекулы должна превышать энергию связи и энергию взаимодействия в адсорбате. (То есть число молекул, покидающих адсорбат,  $\sim (-\frac{Q}{RT})$  или  $[n_\nu] = \nu \sigma \exp(-\frac{Q}{RT})$ . Поскольку  $[\sigma] = \text{молекул/см}^2$ ,  $\nu$  — имеет размерность с<sup>-1</sup> и  $[n_\nu] = \text{молекула/см}^2 \cdot \text{с}$  ([ ] — обозначение для размерности физической величины). В таком случае  $\sigma = n\tau_0 \exp(\frac{Q}{RT})$ ,  $\tau_0 = \nu^{-1}$ . Адсорбция в сочетании с отражением приводит к уменьшению  $\tau$  в  $(1 - \alpha)$  раз;  $0 < \alpha < 1$ ).

Эти результаты и выражения для "n" из пункта (2) дают

$$\sigma = \frac{Np}{\sqrt{2MRT}} \tau_0 \exp\left(\frac{Q}{RT}\right). \quad (13)$$

При постоянной температуре имеем

$$\sigma = K_1 p, \quad K_1 = \frac{N\tau_0}{\sqrt{2MRT}} \exp\left(\frac{Q}{RT}\right), \quad (14)$$

это простейшая формула для изотермы адсорбции носит название закона Генри. При малых покрытиях взаимодействием в адсорбате можно пренебречь и энергия связи, коррелирующая с теплотой адсорбции постоянна. Последнее не выполняется для хемисорбции и для большинства процессов физической сорбции. Более того, эффекты взаимодействия приводят к корреляционным эффектам даже при малых покрытиях [2]. Так скажем вероятность нахождения двух атомов на соседних центрах при монослойной адсорбции  $\langle n_f n_g \rangle$  даётся формулой [2].

$$\langle n_f n_g \rangle = \langle n_f \rangle \langle n_g \rangle e^{\beta z c \Theta} = \Theta^2 e^{\beta z c \Theta}, \quad (15)$$

а не  $\Theta^2$ ,  $\Theta = \langle \bar{n}_f \rangle$  покрытие (см. ниже),  $z$  — число ближайших соседей.

Всё вышесказанное переносится на адсорбцию из растворов при замене  $p$  на  $c$  — концентрацию адсорбируемой компоненты:  $\sigma = k_1 c$ , — с тем отличием, что "доставка" молекул адсорбируемого вещества происходит более медленно и возникает конкуренция между молекулами адсорбируемой компоненты и растворителя [1, 2]. Для полноты описания приведём выражение для изотермы адсорбции ( $\sigma = const$ ):  $p = k_3 \sqrt{T} \exp(-\frac{Q}{RT})$  в изобары адсорбции ( $p = const$ ):  $\sigma = k_3 \frac{1}{\sqrt{T}} \exp(-\frac{Q}{RT})$ . Выражения эти можно получить в рамках модельных расчётов; структура выражений сходна, но может быть отличие в предэкспонциальном множителе. Учёту взаимодействия в задачах полимолекулярной адсорбции посвящена наша работа [14].

III.

Поведение метана ( $CH_4$ ) резко отличается от поведения других углеводов, получаемых при разложении нефти. Его устойчивость выше устойчивости других углеводов (за исключением ацетилена  $C_2H_2$ ). В отсутствие катализаторов метан устойчив вплоть до 910°C.

Центральным моментом в нашем предложении является активное использование адсорбции при очистке и анализе состава газа в газопроводе. Причём решающую роль играет процесс сорбции (физической сорбции) "активной поверхностью" — поверхностью адсорбирующей и десорбирующей из газа переносимые ими компоненты [2-4]. Опишем подробнее наше предложение.

Активной поверхностью является внутренняя поверхность контейнера-сорбента в газопроводе. В определённых местах газопровода вставляется сорбер в виде устройств, одна из возможных конструкций которых будет описана ниже (см. рис. 1, где

- $L$  — длина нефтепровода;
- $l_a$  — длина контейнера-сорбента с адсорбентом ( $l_a \ll L$ );
- $D$  — диаметр трубы нефтепровода;
- $V$  — скорость потока газа;
- $V = \frac{(\text{длина})^2}{\text{время}} = \frac{м^2}{сек^2}$  (всп.).

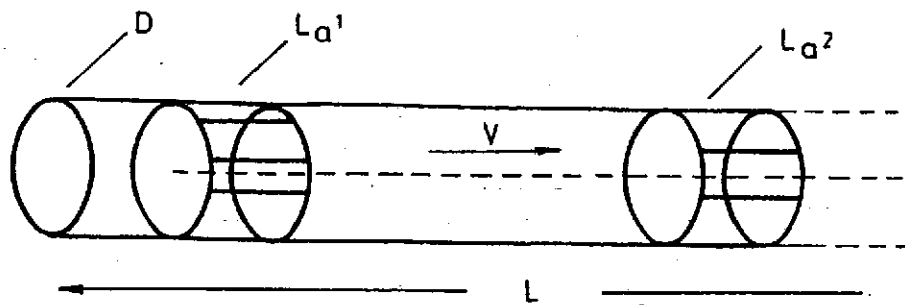
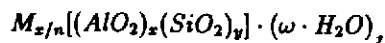


Рис. 1

При этом сразу же встают вопросы об адсорбенте и механизме его использования.

1. Выбор адсорбента — как часть решения задачи по отбору заданных компонент из газа.
2. Конструкция контейнера-сорбера.
3. Пространственное расположение контейнера-сорбера в газопроводе.
4. Создание пилотной установки и проведение реального эксперимента.

Рассмотрим весь круг этих вопросов: идеальным адсорбентом здесь являются, на наш взгляд, цеолиты — алюминио-силикатные соединения (природные и синтетические), которые описываются эмпирической формулой:



$M$  — катион или его заместитель в основном I и II групп с валентностью  $n$ , заместитель может быть, например, H-заместитель (см. таблицу дифференциальных теплот адсорбции);  $\omega$  — число молекул воды;  $y/x$  — это отношение может принимать значения от 1 до 5 в зависимости от структуры.

В квадратные скобки помещён каркас цеолита, который представляет собой разветвлённое сочленение через общие вершины тетраэдров  $AlO_4$  и  $SiO_4$ . Они сообщаются между собой через полости, в которых находятся катионы и молекулы воды. Катионы подвижны и могут в той или иной степени обмениваться на другие катионы. Цеолиты "маркируются" по типу катиона  $M$ :  $Na(A)$ ,  $K(A)$ ,  $Ca(A)$ , хотя за некоторыми сохраняются имена, данные им при их открытии — шабазит, морденит и т.п. [4].

Существенно, что внутрикристаллическую воду в одних цеолитах можно постепенно и обратимо удалить без изменения их структуры, в других при этом происходит необратимые структурные изменения. Именно первые нас и интересуют как сорбенты.

Дегидратированный сорбент представляет собой твёрдое кристаллическое тело строго периодических пор диаметром от 3 до 10 Å и глубиной пор порядка 100 Å.

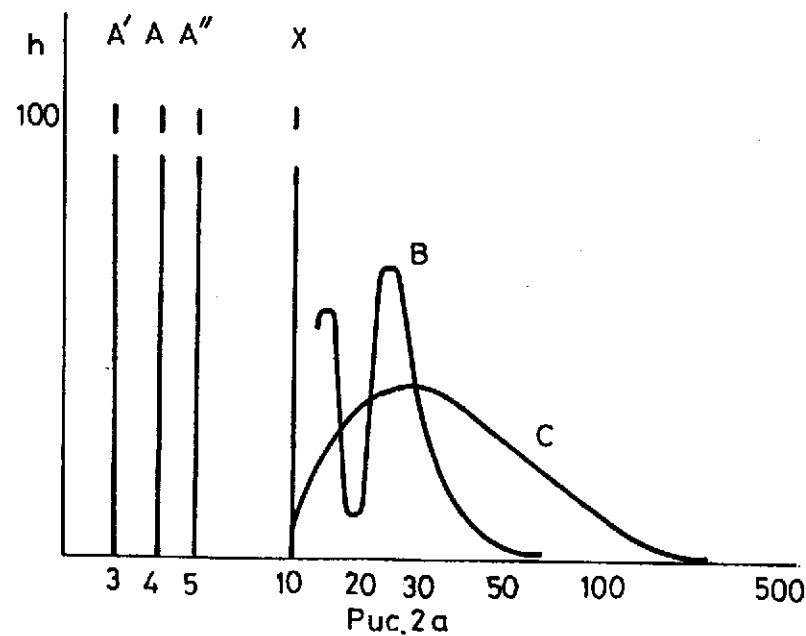


Рис. 2а

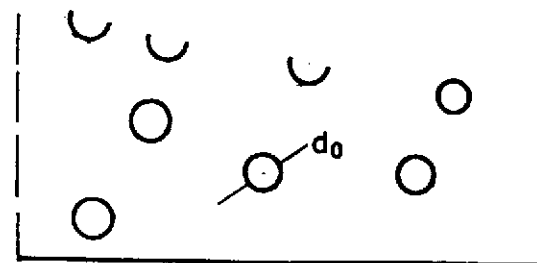


Рис. 2б

Понятие "молекулярные сита" означает способность осуществлять "просеивание" на молекулярном уровне. Молекулярные сита существенно отличаются от других сорбентов, таких как кремнезём и активированный глинозём (см. рис. 2а, где

- A' — цеолит сиппорит 3 Å;
- A — цеолит сиппорит 4 Å;
- A'' — цеолит сиппорит 5 Å;
- X — цеолит сиппорит 10 Å;
- B — активированный глинозём;
- C — силикагель).

Сиппорит 4 Å является базовым молекулярным ситом, получаемым при синтезе цеолита типа А. Частично заменяя катионы натрия сита 4 Å катионами калия, получают сиппорит 3 Å. Если замещающий катион является кальцием, а не калием, то получают сиппорит 5 Å. Сиппорит 10 Å является базовым молекулярным ситом, полученным синтезом цеолита типа X (см. рис. 2б. Схематичное изображение поверхности цеолита, выходы пор-колодцев, глубиной  $h \cong 100$  Å; диаметром  $d_0 \cong 3 - 10$  Å).

Продукт	Химическая формула
Молекулярные сита сиппорит 3 Å	Силико-алюминат Na - K
Молекулярные сита сиппорит 4 Å	Силико-алюминат Na
Молекулярные сита сиппорит 5 Å	Силико-алюминат Na - Ca
Молекулярные сита сиппорит 10 Å	Силико-алюминат

После активации-десорбции воды, находящейся в порах, получаем исключительно активный адсорбент. Сочетание периодичности расположения пор (рис. 2б) и высокой адсорбционной способности, позволяет селективно сорбировать углеводороды в зависимости от их размеров  $d$ . Данные о размерах окон  $d_0$  получены в основном при проведении рентгеноструктурного анализа гидротированных кристаллов. Как упоминалось раньше, размер и форма окон могут меняться в процессе дегидратации, вследствие деформации каркаса или же изменения мест локализации катионов. Окна могут иметь форму круга (цеолиты А), эллипса (дегидратированный шабазит), что объясняет различие в адсорбции некоторых молекул: адсорбция может зависеть от формы молекул. Ниже мы приведём шкалу размеров молекул и проследим их корреляции с размерами окон. Это представляет возможность подбирать тот или иной сорбент-цеолит под конкретные молекулы. Вопрос о размерах молекул надо решать, проводя квантово-механические расчёты, в которых должны закладываться внутренние параметры молекулы — длины связей, углы между ними, пространственное расположение атомов в ней, распределения электронной плотности, Ван дер Ваальсовы радиусы атомов и т.п. Основной величиной, полученной здесь, является равновесный, соотносимый с размерами диаметр (см. ниже). Экспериментальные данные по адсорбции позволили сделать вывод, что за размеры адсорбируемых молекул, как правило, надо принимать её кинетический диаметр (см. ниже). Если расчёты размеров молекул и само понятие "размер" достаточно условно, во многом зависит от моделей молекулы и взаи-

молекулярных взаимодействий, то после установления размеров окон они могут быть проверены по адсорбции того или иного углеводорода на конкретном цеолите. Так, например, цеолит NaA ( $d_0 \cong 4$  Å) при температурах  $-183$ ,  $-196^\circ\text{C}$  легко адсорбирует кислород  $O_2 \Rightarrow (O_2)_{NaA}$ , азот же не адсорбируется. Обычно процесс хемисорбции на кристаллах маркируется следующим образом:  $A \Rightarrow [A]_1 - [A]_2$ ; в квадратных скобках — хемисорбирующиеся молекулы, в индексе указывается грань кристалла. Здесь и ниже физическую сорбцию мы будем маркировать так:  $A \Rightarrow (A)_{NaA}$ . Размеры молекул берутся из расчётов их взаимодействий, модифицируя их тем или иным выбором интервала взаимодействия  $\phi/r$ . Наиболее известным является потенциал Леннард - Джонса (см. рис. 3):

$$\phi(r) = 4\epsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6\right]; \quad r_{min} = 2^{1/6}\sigma.$$

Первое слагаемое можно объяснить на основе квантовой механики в картине максимального проникновения электронных плотностей двух молекул, когда начинает преобладать отталкивание, второе — описывает диполь-дипольное взаимодействие (оно, собственно, и определяется как Ван дер Ваальсово взаимодействие). Конечно, это не единственно возможный выбор  $\phi(r)$ , но он удобен, широко используется в терминах  $\sigma$ ,  $\epsilon$  и интерпретируется весьма широким кругом физико-химических явлений в газах, жидкостях, твёрдых телах; точки  $r_{min}$  и  $\sigma$  определяются из требований

$$\begin{aligned} \frac{d}{dr}\phi(r) |_{r_{min}} = 0 & \quad - \quad \text{"равновесное расстояние"}; \\ \phi(r) |_{\sigma} = 0 & \quad - \quad \text{"минимальное сближение"} \end{aligned}$$

Для таких длинных молекул, как углеводороды критический диаметр принимается равным наименьшему поперечному диаметру. Расчётные величины  $\sigma$ ,  $r$  по [5] приведены в табл. 1. Корреляция между размерами пор  $d_0$  при  $77^\circ < T < 420^\circ$ . Точки \* и # иллюстрируются на рис. 4 (см. рис. 4). В табл. 1 в справочных целях приведены  $r_{min}$  и  $\sigma$  в Å,  $\sigma$  рассчитана по  $r_{min}$ :  $\sigma = 2^{-1/6}r_{min}$  [5].

Таблица 1. Размеры различных молекул, полученные на основе [5].

Адсорбат (номенклатура)	Длина, Å	Ширина, Å	$r_{min}$ , Å	$\sigma$ , Å
CO	4,2	3,7	4,25	3,76
CO <sub>2</sub>	5,1	3,7		3,3
H <sub>2</sub> O	3,9	3,15		2,65
NH <sub>3</sub>	4,1	3,8		2,6
SO <sub>2</sub>	5,28	4,0		3,6
CH <sub>4</sub>		4,2	4,25	3,8
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	5,7	3,7	3,7	3,3
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	5,0	4,4		3,9
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	6,5	4,9		4,3
nC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>		4,9		4,3
H <sub>2</sub> S	4,36	4,0		3,6
Циклогексан		6,7		6,0



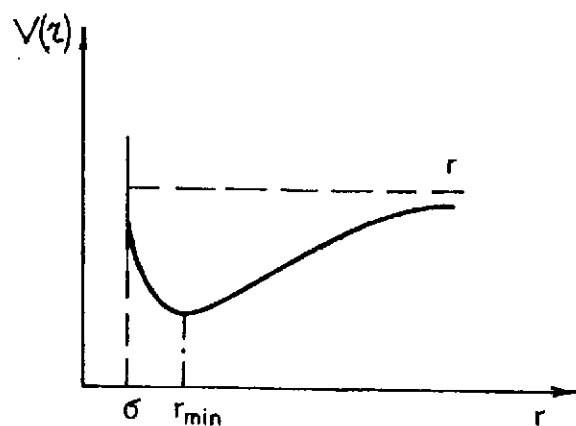


Рис. 3

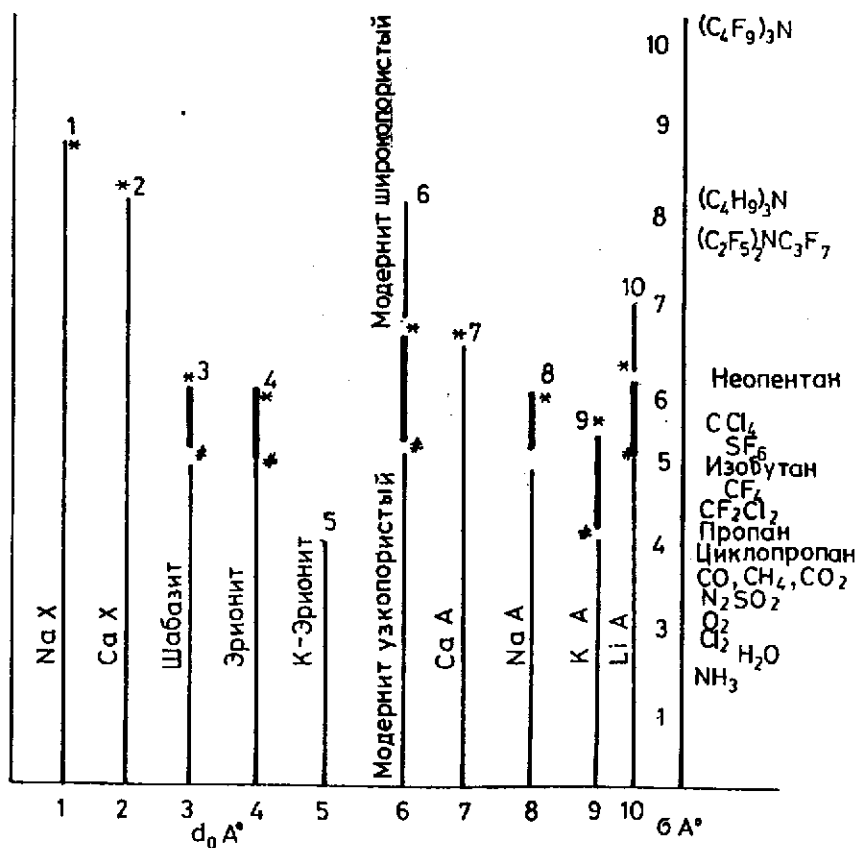


Рис. 4

Кинетический диаметр рассчитан по  $r_{min}$ . Нам представляется поучительным привести таблицу критических размеров некоторых молекул, коррелирующих с  $\sigma$ , в этой таблице.

Дегидратированный сорбент может сорбировать частицы, диаметры которых расположены только в этом интервале. Цеолиты — идеальные избирательные сорбенты. Сорбцию можно представить как "проваливание" и выход из них.

Огромный материал по цеолитам содержит монография [4]. В ней описаны классификация и номенклатура, структура природных и синтетических цеолитов, их физические и химические свойства, ионный обмен, получение и свойства промышленных молекулярных сит. Достаточно много внимания уделено и адсорбции на них. Здесь весьма большое место занимают изотермы адсорбции. Они носят в основном лэнгмюровский характер. Особую роль играет, однако, изостерическая (дифференциальная) теплота адсорбции. При этом важно поведение её во всём интервале удельных ("монослойных") покрытий  $S^4$ . Экспериментально измеряемые значения сорбции в  $см^3/г$  можно пересчитать в условные монослойные покрытия  $\Theta = Na/N$  [5,6], где  $Na$  — число адсорбированных частиц,  $N$  — число активных центров.

Таблица 2. Критические размеры некоторых молекул

Молекула	Критические размеры, А
Гелий	2,0
Водород, ацетилен	2,4
Вода, кислород, окись углерода, углекислый газ	2,8
Азот	3,0
Аммиак, сероводород	3,6
Аргон	3,8
Метан ( $CH_4$ )	4,0
Этилен, окись этилена	4,2
Этан, метанол, этанол	4,4
Металмеркаптан	4,5
Пропан, $n - C_4$ , до $n - C_{12}$	4,9
Пропилен	5,0

Полный перепад теплоты адсорбции дается формулой

$$\Delta q = q_{max}(\Theta \Rightarrow 1) - q_{max}(\Theta \Rightarrow 0) = [(-\Delta H_1(\Theta \Rightarrow 1)) - (-\Delta H_1(\Theta \Rightarrow 0))],$$

$\Delta H_1 = (H_g - H_1)$  - порционные молярные энтальпии вещества в газе и адсорбированных фазах (табл. 1).

Немонотонное поведение её указывает на наличие эффективного взаимодействия в адсорбате  $\epsilon$ . Иногда её связывают с неоднородностью подложки. В рамках

<sup>4</sup>Как отмечалось выше [6], понятие полной поверхности для пористых и особенно узкопористых сорбентов, а цеолиты экстраузкопористые достаточно условно.

нашей модели, где основную роль играют взаимодействия между ближайшими соседями для диссипативной адсорбции  $n$ -частичного комплекса  $A_n \Rightarrow n[A]$ ,  $\Delta q$  даётся формулой (1)  $\Delta q = nN_A z \epsilon$ , где

$N_A$  — число Авагадро,

$z$  — число ближайших соседей; для физической адсорбции  $n = 1$ ,

$\epsilon$  — эффективное взаимодействие в адсорбенте.

Отметим, что в  $\Delta q$  входит комбинация  $z\epsilon$ . Подчеркнём, что именно в экспериментально измеряемые равновесные и динамические характеристики адсорбций входит также  $z$  и  $z\epsilon$ .

Как упоминалось выше, модели со значением  $\epsilon < 0$  соответствует отталкивание,  $\epsilon > 0$  соответствует притяжение. Значения  $|\epsilon| < 10$  ккал/моль отвечают физической сорбции или слабой хемисорбции. Для иллюстрации характера адсорбции углеводородов цеолитами приведём таблицу (табл. 3).<sup>5</sup>

Мы видим, что адсорбция углеводородов на цеолитах заключается в следующем:

- 1) физическая сорбция как с притяжением, так и с отталкиванием;
- 2) параметр  $z\epsilon$  мал, поскольку  $z > 0$  ( $z = 3, 4, 6, \dots$ ), то взаимодействие  $\epsilon$  — крайне слабое.

Малое значение  $\epsilon$  имеет следующее исключение:  $C_2H_6$  на  $H$ -шабазите — слабое отталкивание при физической сорбции.

Напомним, что для хемисорбции всегда имеем  $\epsilon < 0$ , где  $|\epsilon|$  находится в интервале от 15 до 150 ккал/моль, для физической сорбции возможны и  $\epsilon < 0$ , и  $\epsilon > 0$ , хотя второе поведение предпочтительнее.

Зная  $\epsilon$ , мы можем построить уравнение состояния адсорбента для среднего числа адсорбированных атомов

$$\bar{n} = \frac{N_a}{N} \quad (16)$$

Оно должно быть соотнесено с  $\Theta$ , пересчитанным из  $\text{см}^3/\text{г}$  [6,19]. Естественно, желательно и на обратное. Для монослойных адсорбций в простейшем случае самосогласованного поля оно выглядит так:

$$\Theta = (1 - \Theta) \exp[\nu + z\epsilon\Theta]\beta, \quad \nu = K_B T \left( \frac{p_0}{K_B T J_0(\beta)} \right) = K_B T (a p_0). \quad (17)$$

Напоминаем, что для полимолекулярной адсорбции изотерма ВЭТ, с учётом взаимодействия, даётся формулой (17'), полученной в [3].

$$V = \frac{V_m kx [1 - (r+1)x^r + rx^{r+1}]}{(1-x)[1 + (k-1)x - kx^r H]}. \quad (17')$$

<sup>5</sup>Используя результаты по  $\Delta q$ , нами были определены  $z\epsilon$  [18], что даёт возможность, модифицируя схему расчёта [10-17], проанализировать особенности переноса в "трёхкомпонентной" газовой смеси; (см. примечание на стр. 13).

Дифференциальные теплоты адсорбции.

Адсорбат	$t^\circ, C$	Углеводород	Интервал $\Theta$ , $\text{см}^3/\text{г}$	$q(\Theta)$ , ккал/моль	$\Delta q$ , ккал/моль	$\epsilon$ , эВ
Тип А (NaA)	-40	$C_2H_6$	0,1 - 0,8	6,6 - 9,5	2,9	$\cong 0,0206$
CaA	0 - 125	$C_3H_8$	0,1 - 0,8	8,2 - 10,5	2,3	$\cong 0,02$
	50 - 225	$n - C_2H_6$	0,1 - 0,8	10,2 - 13	0,8	$\cong 0,005$
Шабазит		$CH_4$	0 - 80	4,5 - 5	0,5	$\cong 0,003$
Природный шабазит		$C_2H_6$	0 - 80	7,0 - 6,2	-0,8	$\cong 0,005$
H-глабазит		$C_3H_8$	0 - 80	88 - 94	0,6	$\cong 0,003$

Адсорбция идёт на сорбентах, не заключённых в скобки.

Измерена адсорбция разных газов, воды, а также сернистых и азотистых соединений ( $H_2, CO_2, N_2, Ar, S, \dots$ ).

Есть данные по адсорбции на углеводородах при  $\Theta = 0,1$ .

Катион замещает H-группой  $H_{3,35} Al_{3,35} Si_{8,65} O_{24} 9,26 H_2O$ .

$\Theta$  надо пересчитывать в "монослойные покрытия".

Здесь  $r$  — число адсорбированных слоёв,

$V_m$  — максимальное заполнение,

$$x = p/q = n/\sigma_0 = n/\sigma_0 \tau_0^1 \exp[\Delta Q/RT],$$

$$k = \tau/\tau_1 = r/\tau_0 \exp[-\Delta Q_1/RT],$$

$$q = \sigma_0/N\sqrt{2\pi RMT} \exp[-\Delta Q_1/RT].$$

Формула (17') является естественным обобщением результата БЭТ, приведённым в [3]. При  $\epsilon \rightarrow 0$  и  $r = 1$  оно переходит в изотерму Ленгмюра

$$\Theta = \frac{\exp \beta v}{\exp \beta v + 1} \quad (18)$$

Поскольку для всех углеводородов  $\Delta q$  малы ( $\epsilon \rightarrow 0$ ), то как нам представляется, этим и объясняется "ленгмюровский" характер изотерм, полученных в экспериментах по адсорбции. Отметим дополнительно, что на цеолитах адсорбция углеводородов может носить квазиодномерный, двумерный, трёхмерный характер:  $d = 1, 2, 3$ . Это зависит от геометрии каналов, соединяющих поры [4]. Необходимо, конечно, учитывать и точность измерений. В обычных физико-химических измерениях точность 20% считается достаточно хорошей.

Однако, несмотря на малость  $\epsilon$ , этот параметр существен при рассмотрении кинетики: получения аналогичных выражений для скоростей адсорбции и десорбции ( $V_{адс.}, V_{дес.}$ ), определяющих эволюцию покрытия  $\Theta$  или же количества адсорбированного компонента со временем. Уравнения кинетики даются формулой (6-8).

$$\frac{d}{dt} \Theta_i(x, t) = \frac{l}{\tau_{ch}} \left( \frac{ap}{ap_1} - \delta_i \right) \cdot F(\Theta_i, / \dots), \quad (19)$$

$p$  — давление в газовой фазе,  $p_1$  — равновесное давление в адсорбате,  $F(\Theta_i, / \dots)$  — достаточно сложная функция  $\Theta, \epsilon, \dots$ ;  $a$  — коэффициент адсорбции [7].

В этой связи представляется необходимым:

- 1) уточнение уже проведённых экспериментов по изотермам адсорбции углеводородов на цеолитах [4];
- 2) экспериментальное получение изостерических теплот адсорбции во всём интервале "покрытий"  $\Theta$ : от "пустых" пор до полностью "забитых";
- 3) для описания переноса с определёнными модификациями использовать результаты, полученные в [8-17] (результаты подытожены в обзоре [18]).

Следует отметить, что цеолиты сорбируют воду, сернистые соединения и парафин, и азотсодержащие соединения:  $d = 1, 2, 3$ . Имеются экспериментальные данные по изостерическим теплотам. Стоит отметить, что для удаления из газа  $H_2, H_2O, CO, CO_2, He, Ar$ , должны быть использованы цеолиты  $A', A$  (см. выше), для удаления  $H_2S - A''$ .

До конца программа для двухкомпонентной системы была выполнена в цикле работ [10-18] для физической адсорбции из газовой фазы, был получен ряд примечательных новых результатов. Как мы видели, адсорбция углеводородов на цеолитах является именно физической адсорбцией. Следует напомнить, что при

физической адсорбции частица "захватывается" поверхностью Ван дер Ваальсовыми силами и находится на расстоянии 3-5 Å, не теряя своей индивидуальности ( $n = 1$ ); теплоты адсорбции малы (2-7 ккал/моль); эффекты взаимного влияния  $\epsilon$  также ( $\epsilon \cong 0,01 - 0,05$  эВ). Селентивный характер адсорбции цеолитами позволяет смоделировать её, обобщая схему [10-17], адсорбцией из трёхкомпонентной газовой смеси.

$\Delta Q$  определяется выше по общей формуле, написанной выше (15):

$$\Delta Q = q(\Theta = 0) - q(\Theta = 1) = zN_A |\epsilon|.$$

Нам представляется, что из-за особенностей адсорбции из смеси на цеолитах провести данную программу очень сложно, но смоделировать такую систему в рамках описания кинетики в ней на основе (18), всё же можно.

Перейдём к описанию сорбционной системы: контейнера-сорбента и установок для десорбции.

а). Контейнер-сорбент может быть в одном из подходов реализован в виде цилиндров (расстояние между боковыми стенками может варьироваться), они выполнены из материала нефтепровода, торцевые и боковые поверхности которых пронизаны порами диаметром  $d_0 \rightarrow 1 - 1,5$  мм. Размер выбирается из соображений экономической выгоды. Полости между цилиндрами заполнены сорбентом-цеолитом. Поскольку промышленные цеолиты получают в виде шариков или гранул, размером 0,2 - 0,3 мм и 0,3 - 0,6 мм соответственно, то такая конструкция исключает попадание сорбента в поток и не слишком препятствует прохождению потока через сорбент при обычных режимах транспортировки газа ( $V \cong 1$  м/с,  $1,2 \leq D \leq M$ ,  $50 \leq p \leq 70$  атм,  $T \cong 273^\circ K$ ). Большой справочный материал по методам таблетирования и размерам цеолитов-сорбентов содержится в [4] (см. главу 9 [4]). Сорбент может быть любой длины  $l_a^i$ , которая определяется размерами области сгущения, оцениваемыми теоретически, а в конечном счёте экспериментально на пилотной установке (см. ниже). Сорбент крепится к внутренней части газопровода, необходимо конструктивно решить задачу его замены после того, как адсорбционный цикл закончится. Естественно, замену можно осуществлять сразу нескольких сорбентов на больших участках газопровода; срок составляет раз в неделю, месяц. Этот вопрос можно конкретизировать, привлекая лабораторные экспериментальные данные по кинетике динамической сорбции на цеолитах, а также проводя эксперименты на пилотной установке. Схематично контейнер-сорбент представлен на рис. 5. (См. рис. 5).

Контейнер, укрепленный в газопроводе, содержит необходимый сорбент. Сорбент представляет собой совокупность соосных цилиндров, скрепленных между собой, с диаметрами  $D_{i \dots}$ ;  $D_i < D_0$ ;  $D_0$  — диаметр газопровода ( $\cong 1$  м);  $d_0$  — диаметр пор сорбента,  $X$  — ось газопровода,  $v$  — скорость потока газа ( $\cong 1$  м/с).

Итак, ещё раз выпишем, фигурирующие здесь параметры.

- $D_0$  — диаметр трубы газопровода ( $\cong 1$  м);
- $D_i$  — диаметры скрепленных цилиндров  $D_i < D_0$ ;

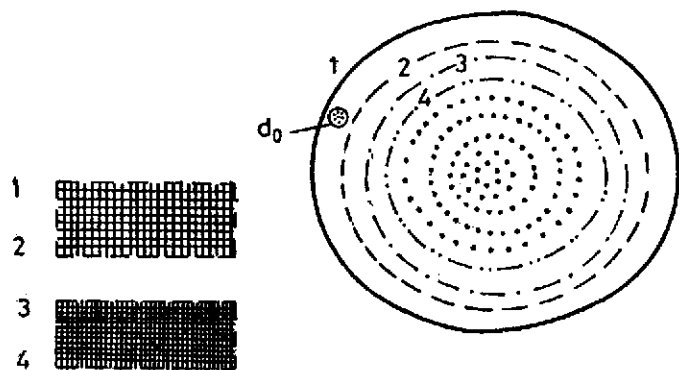
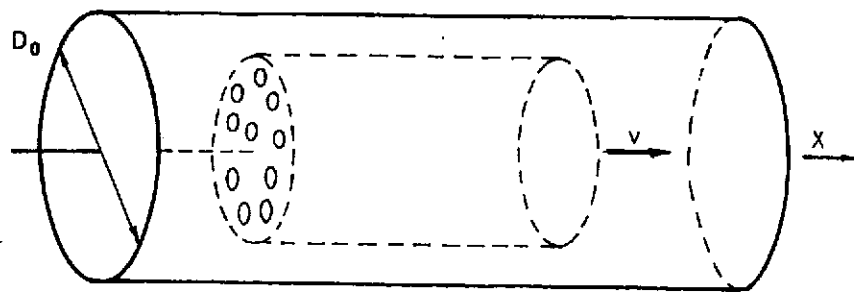


Рис. 5

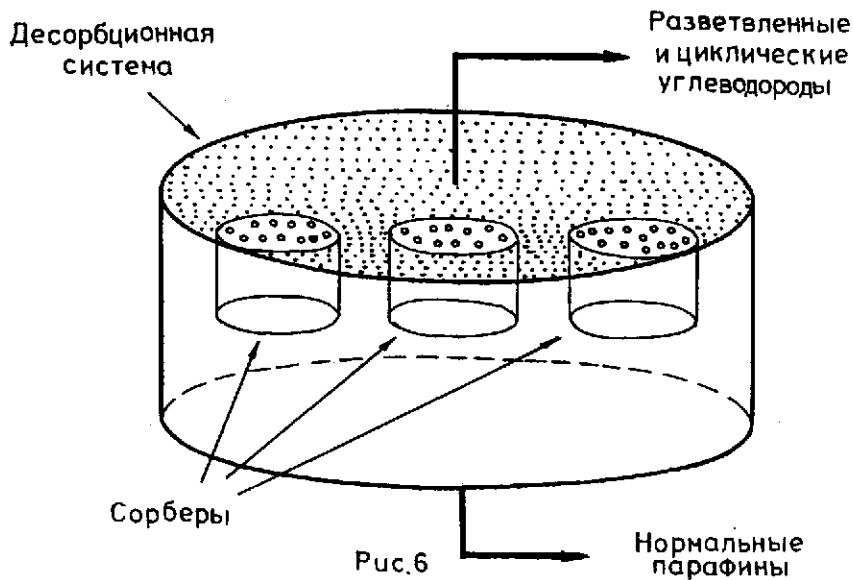


Рис. 6

$i$  — количество сорберов;

$d_0$  — диаметр пор на торцах и стенках сорбента,  $d_0 \cong 1 \div 1,5$  мм.

Заметим, что реализация контейнера-сорбера в виде системы соосных цилиндров позволяет резко увеличить величину активной сорбционной поверхности. Она может составить многие квадратные километры. Такая конструкция позволит изготавливать сорберы небольших размеров  $l_0$  см, что не слишком скажется на транспортировке газа. Конечно, конкретные размеры, конструктивную специфику, оптимальное число сорберов, расстояние между поверхностями соосных цилиндров (его можно легко варьировать), необходимо определить экспериментально на пилотной установке. Адсорбент в виде пасты может быть нанесён на стенки газопровода.

6). После выемки из газопровода сорберы (напомним, что они могут иметь небольшие размеры 10–20 см) помещаются в установки для десорбции, которые могут быть размещены через 1–2 км по длине газопровода. Удаление адсорбированных углеводородов,  $He$ ,  $Na_2S$  и воды, как известно, осуществляется либо повышением температуры, либо понижением давления [4], либо путём продувания неадсорбирующихся газов. Поток газа играет ту же роль, что и понижение давления: он понижает парциальное давление адсорбента и способствует десорбции [4]. Для продувания адсорбента-сорбера используются соединения, которые при нормальных условиях могут быть жидкими или газообразными. Сконденсировав поток после продувки, десорбированные компоненты можно отделить разгонкой и собрать в соотствующие ёмкости. Существует возможность очистить сорберы, "вытесняя" из них адсорбированные вещества, но, на наш взгляд, этот метод менее экономичен нежели первые три. Наиболее перспективным и экономичным нам представляется механизм очищения сорберов-контейнеров с переменным давлением и продувкой. В механизме очищения изменением давления не нужно менять температуру: он идёт изотермически. Благодаря этому процесс очищения идёт достаточно быстро. Нужны, конечно, компрессорные установки; энергия расходуется главным образом на "вакуумирование". Этот процесс можно проводить при атмосферном и более низких, нежели в газопроводе, парциальных давлениях. Упрощённо это можно представить так: см. рис. 6).

Нами использована "половина" установки обычного адсорбционного цикла; второй "половиной" является газопровод с сорбентами-контейнерами. Очищенные сорберы-контейнеры могут быть далее вновь помещены в газопровод.

4. Для того, чтобы рассмотреть вопрос о пилотной установке, необходимо как-то описать математически поток газа в газопроводе. Напомним, что математически газопровод даётся уравнением (19), описывающим явления в приповерхностном слое ( $h \cong 3 - 5 \text{ \AA}$ ) и системой дифференциальных уравнений для  $N$ -компонентной смеси взаимодействующих ингредиентов ( $N \cong 12$ ),<sup>6</sup> скажем, обобщение кубических уравнений [19,20], дающих виральные разложения, в которых учитывается взаимодействие между компонентами смеси. То есть параметры пилотной установки необходимо выбрать таким образом, чтобы поток газа через неё был аутентичен

<sup>6</sup>Фактически "трёхкомпонентной" смеси (см. примечание на стр.13)

потоку в отрезке газопровода радиуса  $R$  и длины  $L$ .

В работах по нефти было использовано моделирование по числу Рейнольдса ( $Re = \frac{vR}{\nu}$ ). Для газа представляется естественным моделировать по "сохранению" уравнения состояния.

Проиллюстрируем это на простейшем примере идеального газа (двухкомпонентная система):  $p\bar{V} = RT$ .

Будем моделировать отрезок газопровода с  $R \simeq 0,6$  м,  $L \simeq 10^3$  м, пилотной установкой с радиусом 3 м и длиной  $l$ . Причём, для того чтобы уравнения (19) "сохранились", необходимо пилотную установку сделать из того же материала, что и газопровод: просто взять "кусок" газопровода. В таком случае для тех же давления и температуры ( $p, T$ ), что и в газопроводе, имеем

$$R^2 L = r^2 l; \quad l = \frac{R^2 L}{r^2} \simeq 14 \text{ м.}$$

Таким образом, пилотная установка радиуса 3 м и длины 14 м полностью описывает поток в газопроводе радиусом 0,6 м и длиной  $10^3$  м при заданных  $p, T$ .

## Литература

- [1] В.К.Федянин. "Учет взаимодействия между молекулами в задачах адсорбции и абсорбции". ЖФХ 44, 1970, с.495-505; 45, 1971, с.2867-2875; 46, 1972, с.119-127.
- [2] В.К.Федянин. "К вопросу о теплоте адсорбции при учете взаимодействия между молекулами". Кинетика и катализ 10, 1969, с.1391-1392; 12, 1971, с.1353-1355.
- [3] Я де Бур. "Динамический характер адсорбции" М "ИЛ", 1962, с.290.
- [4] Д.Брек. "Цеолитовые молекулярные сита". "Мир", Москва, 1969, с.718.
- [5] M.O.Hirschfelder, C.F.Cirtics, R.B.Bird. "Molecular Theory of Gas Liquids", John Wiley, Sons New York, 1954, pp.215-1110.
- [6] С.Грег, К.Синг. "Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость". Мир, Москва, 1984 (2 издание).
- [7] V.K.Fedyanin. "Dinamic of sorption of interacting particles". JINR Rapid. Comm., 2[59]-93, Dubna, 1993, pp.16-20. (В работе приведен список работ авторов по кинетике сорбции).
- [8] В.К.Федянин. "Процессы переноса в средах с активной компонентой", ЖФХ, т.69, N8, 1995, М, с.1904-1909.
- [9] В.К.Федянин. "Диссипативная адсорбция при наличие активной поверхности", ЖФХ, т.69, N4, с.1995.
- [10] В.К.Федянин, И.В.Пузынин, Х.Т.Холмуродов. "Численный анализ процессов в адсорбционной системе с активной поверхностью", ОИЯИ, P17-94-135, Дубна.
- [11] V.K.Fedyanin, I.V.Puzynin, Kh.T.Kholmurodov. "Simulation of non equilibrium sorption dynamics of the interacting particles", JINR, Rapid. Comm 1[64]-94, Dubna, 1994.
- [12] В.К.Федянин, И.В.Пузынин, Х.Т.Холмуродов. "Особенности динамики сорбции взаимодействующих частиц", ЖФХ, 1995, т.69, N3, с.492-495.
- [13] В.К.Федянин, И.В.Пузынин, Х.Т.Холмуродов. "Моделирование динамики переноса газа с учётом влияния активной поверхности". ЖФХ, 1995, т.69, N8, с.1980-1984.
- [14] V.N.Samoilov, V.K.Fedyanin, "Interactions in the absorbate in polimolecular adsorbtion problems", JINR Rapid. Comm., 1998. Papers of the 15th IPAC Conference on Chemical Thermodynamics, July 26 - August 1, 1998, Portugal, Porto.

[15] В.К.Федянин, И.В.Пузынин, Х.Т.Холмуродов. "Влияние активированных комплексов в активной системе адсорбат-адсорбент на процессы переноса". ЖФХ. 1995, т.69, N3, с.492-495.

[16] В.К.Федянин, И.В.Пузынин, Х.Т.Холмуродов. "Процессы переноса в сорбирующей системе случайно взаимодействующих атомов". Р17-95-406, Дубна, 1995.

[17] V.K.Fedyanin, I.V.Puzynin, Kh.T.Kholmurodov. "Active surface and transfer processes in gas dynamics". Low Dim. Structure, 10/11 (1995) pp.181-186.

[18] Kh.T.Kholmurodov, V.K.Fedianin, I.V.Puzynin. "Simulation of non equilibrium physical adsorption of taking into account the adatoms interactions, phluid phase equilibria". 136, 1997, pp.115-133.

[19] О.Ю.Баталин, А.И.Брусиловский, М.Ю.Захаров. "Фазовые равновесия в системе природных углеводородов". Москва, "Недра", 1992, с.272.

[20] V.N.Samoilov, V.K.Fedyanin. "Zeolites. Calorimetry and Dynamics". JINR, 1998; "Ceolites". 1998 (in press). Papers of the 15th IPAC Conference on Chemical Thermodynamics, July 26 – August 1, 1998, Porto, Portugal.

Рукопись поступила в издательский отдел  
21 декабря 1998 года.