

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ
НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ**

УДК 541.183

**АБСОЛЮТНЫЕ ИЗОТЕРМЫ АДСОРБЦИИ КОМПОНЕНТОВ
БИНАРНЫХ ЖИДКИХ РАСТВОРОВ
НА МАКРО- И МИКРОПОРИСТЫХ АДСОРБЕНТАХ**

© 2019 г. А. М. Толмачев^{1, *}, Д. А. Фирсов¹, Н. Г. Крюченкова¹, Т. А. Кузнецова¹

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет,
ГСП-2, Ленинские Горы, дом 1, строение 3, Москва, 199992 Россия

*e-mail: amtolmach@yandex.ru

Поступила в редакцию 29.04.2018 г.

После доработки 18.06.2018 г.

Принята к публикации 14.08.2018 г.

В рамках решеточной модели рассмотрены методы описания абсолютных изотерм адсорбции компонентов бинарных растворов неэлектролитов на микро- и макропористых адсорбентах.

Ключевые слова: избыточные и абсолютные изотермы адсорбции, решеточная модель

DOI: 10.1134/S0044185619030240

ВВЕДЕНИЕ

При экспериментальном изучении адсорбции растворов получают изотермы избыточной адсорбции. Однако для решения технологических задач необходимы абсолютные изотермы адсорбции компонентов растворов. Пересчет избыточных в абсолютные изотермы адсорбции компонентов растворов может быть проведен на основании соотношений [1]:

$$\bar{c}_1 = \frac{\Gamma_1^x + x_1 \bar{c}_2^0}{1 - x_1 (1 - \bar{c}_2^0 / \bar{c}_1^0)}; \quad \bar{c}_2 = \frac{-\Gamma_1^x + x_2 \bar{c}_1^0}{1 - x_2 (1 - \bar{c}_1^0 / \bar{c}_2^0)}. \quad (1)$$

В работах [2, 3] было показано, что исходные избыточные изотермы на микро- и макропористых адсорбентах количественно описываются уравнениями решеточной модели с физически достоверными значениями параметров. В настоящем сообщении впервые показано, что абсолютные “экспериментальные” изотермы компонентов растворов, рассчитанные по соотношениям (1), также количественно описываются уравнениями этой модели.

**ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ
И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**

Уравнения избыточной адсорбции на микро- и макропористых адсорбентах (2), (3) и абсолютной адсорбции компонентов растворов (2), (4) имеют вид [2, 3]:

$$\ln Y_1 (1 - X_1) / X_1 (1 - Y_1) - B + \Delta / kT (AY_1 - 12X_1) = 0, \quad (2)$$

$$X_1 = Y_1 - \Gamma / Na_{1m}, \quad (3)$$

$$Y_1 = a / Na_{1m}. \quad (4)$$

Где: $A = 6$, $N = 1$ и $A = 9$, $N = 2$ для адсорбции на макро- и микропористых адсорбентах, Y , X – мольные доли компонентов в адсорбционной фазе и в растворе, a_{1m} – емкость монослоя, B , Δ / kT – энергетические константы:

$$B = -[\varepsilon_{02} - \varepsilon_{01} + z_B(\varepsilon_{22} - \varepsilon_{12})] / kT, \quad (5)$$

$$\Delta = 2\varepsilon_{12} - \varepsilon_{11} - \varepsilon_{22},$$

ε_{0i} , ε_{22} , ε_{11} , ε_{12} – энергии взаимодействия адсорбат–адсорбент и адсорбат–адсорбат. При адсорбции растворов различия в энергиях взаимодействия адсорбат–адсорбат в объемной и адсорбционной фазах незначительны и не учитываются в уравнениях (2) [4].

Для нахождения параметров системы уравнений (2), (3) и (2), (4) при численном моделировании изотерм адсорбции был использован нелинейный вариант метода наименьших квадратов (МНК) [5]. При этом системы уравнений решались совместно для получения зависимостей $\Gamma(X)$ или $a(X)$, которые в исходных уравнениях выражены неявно. В результате для каждой из систем находился набор параметров a_{1m} , Δ / kT , B , для которых сумма квадратов отклонений в указанной зависимости была минимальна. Кроме того, так как в случае нелинейного варианта МНК решение

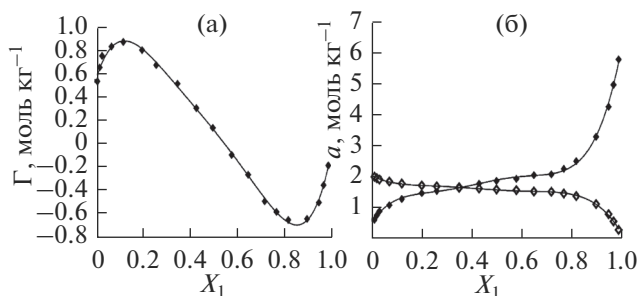


Рис. 1. Описание избыточной изотермы уравнениями (2), (3) (а) и абсолютных изотерм уравнениями (2), (4) (б) при адсорбции раствора этанол (◆)—изооктан (◇) на активном угле АУ-1 при 303 К.

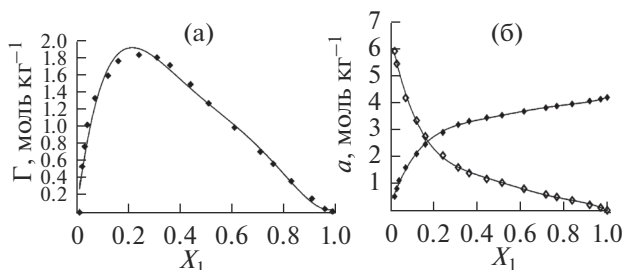


Рис. 2. Описание избыточной изотермы уравнениями (2), (3) (а) и абсолютных изотерм уравнениями (2), (4) (б) при адсорбции раствора бензол (◆)—этанол (◇) на активном угле АУ-1 при 338 К.

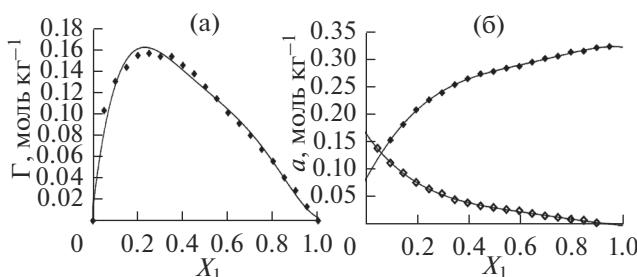


Рис. 3. Описание избыточной изотермы уравнениями (2), (3) (а) и абсолютных изотерм уравнениями (2), (4) (б) при адсорбции раствора бензол (◆)—четырёххлористый углерод (◇) на силикагеле КСК-2 при 338 К.

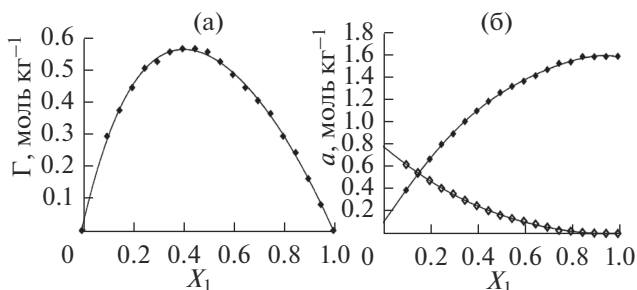


Рис. 4. Описание избыточной изотермы уравнениями (2), (3) (а) и абсолютных изотерм уравнениями (2), (4) (б) при адсорбции раствора этанол (◆)—этилацетат (◇) на силикагеле КСК при 338 К.

может зависеть от выбора начального приближения, нами перебирались несколько вариантов с разным начальным приближением, выбираемым на сетке внутри области физически обоснованных значений параметров.

В соответствии с литературными данными расчеты проводились для микропористых активных углей, в щелевидных порах которых могли разместиться два слоя молекул адсорбатов, а в случае макропористых адсорбентов адсорбционная фаза рассматривалась как монослойная [6].

На рис. 1а представлено описание избыточной изотермы адсорбции раствора этанол—изооктан на активном угле АУ-1 при 303 К, а на рис. 1б соответствующее описание абсолютных изотерм.

На рис. 2а, 2б, рис. 3а, 3б, рис. 4а, 4б представлены аналогичные данные для адсорбции растворов бензол—этанол на АУ-1 при 338 К, бензол—четырёххлористый углерод на макропористом силикагеле КСК-2 при 338 К и этанол—этилацетат на силикагеле КСК при 338 К. Экспериментальные избыточные изотермы и рассчитанные по соотношениям (1) абсолютные изотермы — сплошные кривые, рассчитанные по уравнениям (2), (3) и (2), (4) — ромбики.

Аналогичные данные получены и для других систем.

Видно, что избыточные и абсолютные изотермы разного вида количественно описываются уравнениями решеточной модели.

Таблица 1. Параметры уравнений избыточных (2), (3) и абсолютных (2), (4) изотерм. Для микропористых адсорбентов (1), (2) при двухслойной адсорбции приведены значения $2a_{1m}$

| Парам. | 1 изб. | 1 абс. | 2 изб. | 2 абс. | 3 изб. | 3 абс. | 4 изб. | 4 абс. |
|------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $a_{1m}/2a_{1m}$ | 3.85 | 6.38 | 2.05 | 4.27 | 0.38 | 0.36 | 1.60 | 1.61 |
| Δ/kT | 1.49 | 1.52 | 1.30 | 1.17 | 1.92 | 1.83 | 1.92 | 1.96 |
| B | 3.87 | 3.82 | 3.80 | 3.96 | 2.58 | 2.47 | 0.88 | 0.90 |

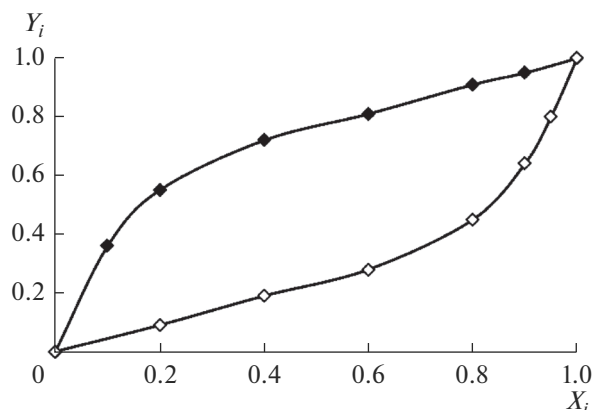


Рис. 5. Фазовая диаграмма для адсорбции раствора бензол (1, \blacklozenge)–этанол (2, \diamond) на активном угле АУ-1 при 338 К.

В табл. 1 приведены полученные константы уравнений для избыточных и абсолютных изотерм для систем: 1 – $C_2H_5OH-i-C_8H_{18}$ –АУ-1, 303 К; 2 – $C_6H_6-C_2H_5OH$ –АУ-1, 338 К; 3 – $C_6H_6-CCl_4$ –КСК-2, 338 К; 4 – $C_2H_5OH-C_2H_5OCOSCH_3$ –КСК, 338 К.

Из приведенных данных видно, что, как и следовало ожидать, параметры для абсолютных и избыточных изотерм удовлетворительно согласуются, что свидетельствует об адекватности решеточной модели, как в случае адсорбции в микропорах активных углей, так и при монослойной адсорбции растворов на макропористых адсорбентах. При этом, как отмечено в работе [3], значения a_0 , рассчитанные из избыточных изотерм на микропористых адсорбентах, не соответствуют абсолютным величинам предельной адсорбции и для расчета абсолютных изотерм компонентов растворов необходимо использовать независимо найденные значения предельных адсорбций компонентов.

На основании абсолютных изотерм можно построить фазовые диаграммы соответствующих систем, т.е. зависимости X_i от Y_i , и рассчитать однократные коэффициенты разделения компонентов при адсорбции для различных равновесных составов фаз

$$K = \frac{Y_i(1 - X_i)}{X_i(1 - Y_i)} \quad (6)$$

На рис. 5 и 6 приведены примеры фазовых диаграмм для адсорбции раствора бензол–этанол на микропористом угле АУ-1 при 338 К и раствора бензол–четырехлористый углерод на макропористом силикагеле КСК-2 при 338 К, а в табл. 2 приведены значения K для всех, перечисленных выше 4-х систем для различных составов фаз.

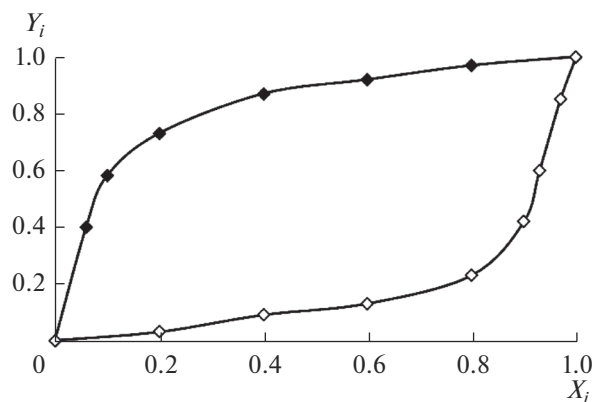


Рис. 6. Фазовая диаграмма для адсорбции раствора бензол (1, \blacklozenge)–четырехлористый углерод (2, \diamond) на макропористом силикагеле КСК-2 при 338 К.

Таблица 2. Коэффициенты разделения для систем (1)–(4) при различных составах равновесных фаз

| Y_1 | K | | | |
|-------|------|------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 0.2 | 3.41 | 4.85 | 10.71 | 5.62 |
| 0.4 | 1.63 | 3.80 | 9.64 | 6.57 |
| 0.6 | 0.87 | 2.84 | 7.18 | 8.11 |
| 0.8 | 0.44 | 2.53 | 6.93 | 16.99 |

Такие данные необходимы при разработке процессов разделения компонентов растворов.

Приведенные данные показывают, что уравнения решеточной модели не только количественно описывают абсолютные изотермы адсорбции компонентов растворов, но и позволяют получать важные характеристики соответствующих адсорбционных систем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Толмачев А.М. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2010. Т. 46. № 2. С. 136.
2. Толмачев А.М., Еременко Е.М., Трубников О.И., Окишева Н.А. // Журн. физич. химии. 1996. Т. 70. № 11. С. 2044.
3. Толмачев А.М., Бородулина М.В., Арзамасцева А.Б., Крючкова Н.Г., Рябухова Т.О. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2001. Т. 42. № 4. С. 244.
4. Толмачев А.М. // Адсорбция газов, паров и растворов. 2012. М. Изд. "Граница". 239 с.
5. Lawson C.L., Hanson R.J. Solving Least Squares Problems, Prentice–Hall, 1974.
6. Толмачев А.М., Трубников О.И., Бородулина М.В. // Журн. физич. химии. 2000. Т. 74. № 2. С. 357.