

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 541.183

УРАВНЕНИЯ МАТЕРИАЛЬНОГО БАЛАНСА И ИХ РЕШЕНИЯ В ЛИНЕЙНОЙ ДИНАМИКЕ АДсорбЦИИ

© 2022 г. А. В. Ларин*

*Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский проспект, 31, Москва, 119071 Россия*

**e-mail: larin@phyc.che.ac.ru*

Поступила в редакцию 21.05.2021 г.

После доработки 20.09.2021 г.

Принята к публикации 29.09.2021 г.

Проанализированы уравнения материального баланса и их решения в линейной динамике адсорбции. Впервые проведена геометрическая иллюстрация изменения положения слоя равновесной адсорбции во времени. Для дискретных уравнений материального баланса, предложенных в теории тарелок и модели слоя равновесной адсорбции, решения представляются более корректными. Показано, что эти теории отличаются незначительно разным представлением константы Генри. Доказано, что во фронтальном и проявительном вариантах динамики адсорбции при использовании непрерывных уравнений материального баланса решения не являются существенными, а представляют собой функции, которые выбираются произвольно и не описывают динамические процессы достаточно точно.

Ключевые слова: линейная динамика адсорбции, непрерывные и дискретные уравнения материального баланса, фронтальный и проявительный варианты, сравнение решений

DOI: 10.31857/S0044185622010132

ВВЕДЕНИЕ

В динамике адсорбции используются два вида дифференциальных уравнений материального баланса: непрерывные и дискретные. Известно, что непрерывное дифференциальное уравнение материального баланса было записано создателем теории гидро- и аэродинамики Н.Е. Жуковским, когда он занимался вопросами фильтрации жидкости через пористый грунт [1].

Идея, позволившая создать дискретное уравнение материального баланса, сформулирована в статье [2], приведшей к созданию теории тарелок. Там сформулировано аксиоматически верное положение о том, что в процессе динамики адсорбции (на фиксированный момент времени – прим. автора) всегда можно выделить длину слоя адсорбента, концентрация на выходе из которого будет находиться в равновесии со средней величиной адсорбции на этом слое. По существу, именно эта идея была использована при создании численной модели слоя равновесной адсорбции [3], позволяющей проводить вычисления для произвольных изотерм адсорбции. Становится актуальной геометрическая иллюстрация слоя равновесной адсорбции.

Тем не менее, исходные уравнения материального баланса этих теорий отличаются друг от дру-

га: в модели слоя равновесной адсорбции действует известное пренебрежение приростом концентрации по сравнению с приростом адсорбции. Представляет интерес сравнить решения на основе этих теорий между собой в линейной фронтальной и проявительной динамике адсорбции.

В недавно опубликованных работах [4, 5] впервые на основе анализа поведения изопикн адсорбции во фронтальной линейной динамике адсорбции обнаружено существенное различие в решениях, полученных на основе непрерывных уравнений материального баланса и путем дискретного решения, полученного на основе уравнения материального баланса теории тарелок в [6]. Очевидно, что решения на основе непрерывной модели динамики адсорбции просто отсутствуют: они заменены подбором подходящих общеизвестных функций, например, [7]. Такие же проблемы имеются и в проявительном варианте линейной динамики адсорбции при использовании уравнений материального баланса, записанных в частных производных. Все перечисленные проблемы и вопросы весьма актуальны.

Целью работы явилось пояснение геометрического смысла слоя равновесной адсорбции, сравнение двух дискретных моделей и решений, полу-

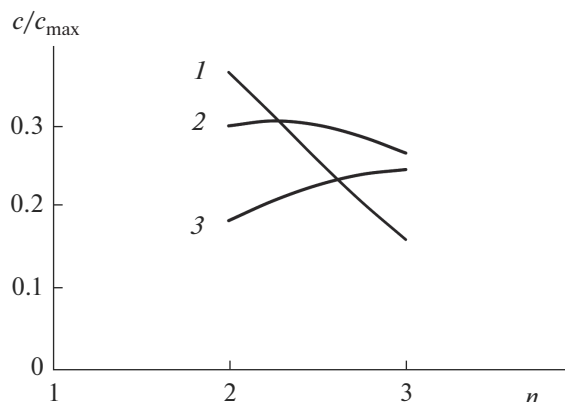


Рис. 1. Моделирование положений слоя равновесной адсорбции, расположенного на участке $2 \leq n \leq 3$, для разных времен, c : 1 – 120, 2 – 240 и 3 – 360.

ченных на основе дискретных и непрерывных уравнений материального баланса.

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Численное моделирование поведения во времени слоя равновесной адсорбции становится возможным благодаря решению, полученному в [8, 9], где было доказано, что для вычисления факториалов действительных чисел в проясительном варианте динамики адсорбции достаточно применить гамма-функцию Эйлера. Отметим, что в связи с вводом в расчеты гамма-функции Эйлера, проведены некоторые изменения основных обозначений: константа Генри будет выражена через H , а высота, эквивалентная теоретической тарелке, и слой равновесной адсорбции будут обозначены одинаково через L_e , как эффективная кинетическая константа. В связи с анализом в работе фронтального варианта динамики адсорбции для максимальной концентрации кривой элюирования вводится другое обозначение.

В расчетах использовалось решение теории тарелок

$$c_n/c_{\max} = \exp(-bt)(bt)^{n-1}/(n-1), \quad (1)$$

где c_n – кривая элюирования на слое адсорбента, равного n , $n = L/L_e$ – относительная длина слоя адсорбента, L – абсолютная длина слоя адсорбента, L_e – эффективная кинетическая константа, t – время, c_{\max} – максимальная концентрация кривой элюирования при длине слоя адсорбента $n = 1$, $b = n/(1+H)L_e$, u – линейная скорость элюента, H – константа Генри.

Расчеты проведены применительно к результатам [10], где была изучена элюирование CF_3Cl при 333 К на слоях активного угля разной длины.

Из полученных результатов следует, что при скорости подвижной фазы, равной $2.2 \text{ дм}^3/\text{мин}$, $L_e = 1.3 \text{ см}$ и $H = 2.7 \text{ дм}^3/\text{г}$. При насыпной плотности адсорбента, равной $0.45 \text{ г}/\text{см}^3$, и допущении, что $1+H \cong H$, следует, что $b = 0.0074 \text{ с}^{-1}$.

Моделирование проводили для слоя равновесной адсорбции, расположенного в интервале n от 2 до 3. Для этого с использованием (1) были рассчитаны кривые элюирования для $n = 2, 2.25, 2.5, 2.75$ и 3. Факториалы для этих чисел взяты из [11] и были равны $\Gamma(2) = 1$, $\Gamma(2.25) = 1.1330$, $\Gamma(2.5) = \sqrt{\pi}3/4 = 1.3293$, $\Gamma(2.75) = 1.6084$ и $\Gamma(3) = 2$. Из полученных кривых элюирования были построены возможные положения слоя равновесной адсорбции для трех времен, которые представлены на рис. 1.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Кривые, представленные на рис. 1, показывают распределение концентраций по длине слоя равновесной адсорбции при фиксированных моментах времени. Для лучшего восприятия полученной картины определим максимумы кривых элюирования для некоторых относительных длин слоев адсорбента. Используем для этого известное уравнение для исправленного времени удерживания, которое и определяет максимум кривой элюирования

$$t'_R = (n-1)/b, \quad (2)$$

где t'_R – исправленное время удерживания.

Тогда $t'_R = 135 \text{ с}$ для $n = 2$, $t'_R = 203 \text{ с}$ для $n = 2.5$ и $t'_R = 270 \text{ с}$ для $n = 3$.

Слой равновесной адсорбции, построенный для времени 120 с представляет собой убывающую функцию. При 240 с этот слой является возрастающе-убывающей функцией с максимумом, примерно, при $n = 2.25$. А при 360 с слой равновесной адсорбции становится возрастающей функцией. Все это находится в соответствие с представленными временами максимумов кривых элюирования. Для всех выбранных для расчетов времен концентрации, фиксируемые при $n = 3$, находятся в равновесии со средней величиной адсорбции всего слоя.

Более подробное описание графического изменения слоя равновесной адсорбции требует отдельного исследования. А сейчас кратко остановимся на физическом смысле изложенного в [2] положения, приведшего к созданию дискретного уравнения материального баланса в динамике адсорбции.

Действительно, представленное в [2] аксиоматическое представление о существовании в дина-

мической системе слоя равновесной адсорбции на фиксированный момент времени не вызывает сомнения. Может ли величина этого слоя измениться во времени является насущным вопросом. Да, может, если какая-то составляющая слоя равновесной адсорбции зависит от степени заполнения адсорбционного пространства. В линейной динамике адсорбции из-за малых заполнений этого происходить не может. Все составляющие слоя равновесной адсорбции, среди которых выделим коэффициенты вихревой диффузии, внешнего и внутреннего массообмена и т.п., при линейной изотерме адсорбции не зависят от степени заполнения.

В нелинейной динамике адсорбции есть зависимости коэффициента внутреннего массообмена от степени заполнения. Но, по всей видимости, в пределах оптимальных скоростей подвижной фазы, когда слой равновесной адсорбции или высота, эквивалентная теоретической тарелке, имеет минимальные значения, эта зависимость не играет заметной роли и не влияет значительно на величину эффективного кинетического коэффициента. Это подтверждается решением обратной задачи динамики адсорбции, когда фиксируемые концентрации изменялись на пять порядков. Да, на точность таких вычислений следует и далее обращать внимание, но для линейной динамики адсорбции, по-видимому, слой равновесной адсорбции сохраняет свою величину во времени и не зависит от степени заполнения.

Перейдем к анализу решений, получаемых в линейной фронтальной и проявительной динамике адсорбции на основе двух дискретных теорий.

Уравнение теории тарелок в общем виде записывается как:

$$da_n/dt + dc_n/dt = (u/L_e)[c_{n-1} - c_n], \quad (3)$$

где обозначения те же, что в (1), a_n – средняя величина адсорбции на слое равновесной адсорбции, c_n – концентрация на входе или выходе из слоя равновесной адсорбции.

Для линейной изотермы адсорбции уравнение (3) принимает вид

$$(1 + H)dc_n/dt = (u/L_e)[c_{n-1} - c_n] \\ \text{или} \\ dc_n/dt = b[c_{n-1} - c_n], \quad (4)$$

где $b = u/L_e(1 + H)$.

Методом вариации постоянных это уравнение было впервые решено для условий фронтальной хроматографии в [6]

$$c_n/c_0 = 1 - \exp(-bt) \sum_{n=1}^n [(bt)^{n-1}/(n-1)!], \quad (5)$$

где c_0 – начальная концентрация в динамическом эксперименте.

Уравнение модели слоя равновесной адсорбции при допущении, что $dc/dt \ll da/dt$ записывается как

$$da_n/dt = (u/L_e)[c_{n-1} - c_n] \\ \text{или} \\ Hdc_n/dt = (u/L_e)[c_{n-1} - c_n]. \quad (6)$$

Уравнение (6) полностью согласуется с уравнением (4), но отличается только несколько иной константой $b_1 = u/L_e H$. Тогда и решение по уравнению материального баланса модели слоя равновесной адсорбции будет соответствовать решению во фронтальной динамике адсорбции (5), но с другой константой b_1 .

Перейдем к рассмотрению проявительной динамики адсорбции или хроматографии. Решение на основе уравнения материального баланса теории тарелок уже представлено в виде уравнения (1). При анализе этой же задачи на основе уравнения материального баланса модели слоя равновесной адсорбции воспользуемся полученным ранее в [12] решением для $n = 1$. В [12] для линейной, вогнутой и выпуклой изотерм адсорбции на основе уравнения материального модели слоя равновесной адсорбции получены аналитические выражения, описывающие кривые элюирования при $n = 1$.

При линейной изотерме адсорбции для концентрации, выходящей из первого слоя равновесной адсорбции, в [12] получено следующее выражение

$$c_1 = c_{\max} \exp(-b_1 t). \quad (7)$$

Используя уравнения (6) с переводом H в его правую часть и (7) имеем

$$dc_2/dt = b_1 [c_{\max} \exp(-b_1 t) - c_2]. \quad (8)$$

Уравнение (8) также решается методом вариации постоянных и в конце мы имеем решение в виде уравнения (1), но с другой константой b_1 . Все аналогично варианту фронтальной динамики адсорбции. Отметим также, что между этими дискретными моделями есть существенное отличие. В модели слоя равновесной адсорбции возможно получение численных решений с учетом начального сигнала. И эта возможность распространяется на любые формы изотермы адсорбции и начальных условий.

Таким образом, для каждого варианта линейной динамики адсорбции с использованием дискретных моделей мы получаем идентичные решения, отличающиеся только постоянными b , которые разнятся представлением константы Генри: H или $H + 1$.

Сравним теперь дискретные и непрерывные модели во фронтальном варианте динамики адсорбции. Уже говорилось, что полученное на основе дискретной теории тарелок решение для фронтального варианта динамики адсорбции, принципиально отличается от ранее выработанных решений на основе непрерывных моделей материального баланса. Впервые это было отмечено при численном моделировании линейной динамики адсорбции в [13], где была обнаружена линейность изопикны половинной концентрации и несовпадение с началом координат. Такой же результат был подтвержден на основе аналитического решения в [6]. Во всех случаях изопикна половинной концентрации пересекает ось абсцисс при $n \sim 0.3$.

В работах, основанных на непрерывных уравнениях материального баланса, фиксируется линейность изопикны половинной концентрации и точное ее совпадение с точкой начала координат [7]. Другие непрерывные решения, а они достаточно многочисленны, также имеют свойства линейности изопикны половинной концентрации и ее совпадением с началом координат.

В настоящее время проводятся работы [4, 5] на основе дискретных решений, полученных в рамках теории тарелок и модели слоя равновесной адсорбции, с целью выявления линейных участков изопикн разных по величине относительных концентраций, которые проецировались бы на начало координат. На этой основе разрабатываются оценочные решения обратной задачи линейной динамики адсорбции. Таким образом, для фронтального варианта решения, полученные на основе дискретных моделей, представляются более предпочтительными по сравнению с решениями, полученными на основе непрерывных теорий.

Рассмотрим теперь проявительную динамику адсорбции. Выше было показано, что уравнение (1), полученное на основе дискретного уравнения материального баланса, весьма успешно описывает элюирование в разнообразных системах. К сожалению, уравнение (1), полученное в теории тарелок [2], не применялось долгое время в практике. Во всех ранних работах, связанных с теорией тарелок, уравнение (1) сразу же с использованием приближения Стирлинга приводилось к уравнению гауссовой кривой. К тому же, в этих работах уравнение (1) часто записывалось в виде, когда в правой части уравнения показатель степени и факториал были равны n , а не $n - 1$.

Только позднее, с развитием модели слоя равновесной адсорбции, сначала в численном виде появились решения, позволившие развивать теорию проявительной динамики адсорбции. Об этом свидетельствует уравнение (2), впервые численно полученное в [12]. Когда на основе числен-

ных решений пришло убеждение в корректности уравнения (1), то на основе этого уравнения были получены аналитические решения [14] по величинам максимумов кривых элюирования.

Уравнение (1) представляет собой подынтегральное выражение гамма-функции Эйлера и позволяет корректно измерять удерживание и эффективность на колонках малой длины [15, 16]. Это уравнение также позволило перейти к решениям, использующим факториалы действительных чисел [8, 9], а также получить весьма важные выражения для моментов [17, 18]. Кроме того, практическая идентичность решений в теории тарелок и модели слоя равновесной адсорбции позволяют проводить точные численные вычисления кривых элюирования с учетом разнообразных начальных сигналов. В [19] было проведено моделирование с учетом прямоугольного начального сигнала и показано, что кривая элюирования, начиная с какой-то относительной длины слоя адсорбента, начинает описываться уравнением (1). А в [20] этот вывод был подтвержден для получения исправленного времени удерживания.

В течение многих лет в теории линейной динамики адсорбции применяется уже цитированное уравнение в виде кривой Гаусса, что почти вполне корректно при соблюдении условий, когда $n > 100$. Широко известно также уравнение экспоненциальной модификации кривой Гаусса, к которому мы вернемся в отдельном исследовании.

Но в той же теории часто применяются решения, полученные на основе непрерывных уравнений материального баланса. Это широко использовалось при разработке метода моментов в линейной динамике адсорбции (хроматографии). В [21] на основе диффузионной непрерывной модели решение получено на основе полиномов Эрмита и дальнейших математических преобразований. Именно такое решение было успешно использовано в [22] при выявлении принципа аддитивности входного сигнала и собственно кривой элюирования в конечном виде выходной кривой.

В дальнейшем, при решении задачи линейной хроматографии, были использованы ряды Грама–Шарлье [23], где была показана весьма удовлетворительная сходимость экспериментальных и теоретических кривых элюирования. Казалось бы, достаточно фантазировать с разнообразными решениями, которые удовлетворительно согласуются с экспериментом только при больших n .

Но и в настоящее время, для рассмотрения дополнительных задач в методе моментов широко используются решения, основанные на непрерывных уравнениях материального баланса. Эти работы цитируются в [17, 18], где и отмечены некоторые их недостатки. Особо надо отметить широкое применение второго центрального момента, получаемого на основе этих решений, в качестве

функции высоты, эквивалентной теоретической тарелке, в зависимости от скорости подвижной фазы, что является не совсем правильным. При этом количество таких работ со временем не уменьшается.

Таким образом, решения, полученные на основе дискретных моделей для проявительного варианта динамики адсорбции, представляются более предпочтительными по сравнению с решениями, полученными на основе непрерывных теорий.

Отметим, что в [24] впервые было проанализировано отношение исследователей к непрерывным и дискретным уравнениям материального баланса в газовой хроматографии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые проведено моделирование во времени так называемого слоя равновесной адсорбции, аксиоматически предложенного в [2], и показано, что его геометрия является вполне допустимой. Основанные на этой аксиоме дискретные уравнения материального баланса теории тарелок и модели слоя равновесной адсорбции являются более предпочтительными и значительно отличаются между собой представлением константы Генри. Во фронтальном и проявительном вариантах динамики адсорбции решения, полученные на основе непрерывных уравнений материального баланса, представляются менее корректными. Намечены направления дальнейших исследований.

Статья [2] принята в печать 80 лет назад (19 ноября), а настоящая работа посвящается памяти авторов статьи: А.Дж.П. Мартина и Р.Л.М. Синга.

Работа выполнена в рамках Государственной темы № 0067-2019-0008.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Радужкевич Л.В. // Статья в Сб. Николай Александрович Шилов. М. 1964. ВАНХЗ. С. 184–192.
2. Martin A.J.P., Syngde R.L.M. // Biochem. J. 1941. V. 35. P. 1358.
3. Ларин А.В. // Изв. АН СССР. Сер. Хим. 1983. № 1. С. 236. [Larin A.V. // Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. 1983. V. 32. № 1. P. 211.]
4. Ларин А.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 5. С. 467. [Larin A.V. // Protection of metals and physical chemistry of surfaces. 2019. V. 55. № 5. P. 822.]
5. Ларин А.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Т. 56. № 5. С. 467. [Larin A.V. // Protection of metals and physical chemistry of surfaces. 2020. V. 56. № 5. P. 882.]
6. Ларин А.В., Полунина К.Е. // Инж.-физ. журн. 1998. Т. 71. № 5. С. 784. [Larin A.V., Polunina K.E. // J. Eng. Phys. Termophys. 1998. V. 71. № 5. P. 767.]
7. Poole C.F., Gunatilleka A.D., Sethuaman R. // J. Chromatogr. 2000. V. 885. P. 17.
8. Ларин А.В. // Изв. АН. Сер. хим. 2011. № 2. С. 367. [Larin A.V. // Russ. Chem. Bull. 2011. V. 60. № 2. P. 376.]
9. Ларин А.В. // Инж.-физ. журн. 2011. Т. 84. № 6. С. 1175. [Larin A.V. // J. Eng. Phys. Termophys. 2011. V. 84. № 6. P. 1263.]
10. Polyakov N.S., Larin A.V., Goubkina M.L. // Ads. Sci. Techn. 1993. V. 10. P. 173.
11. Янке Е., Эмде Ф., Леш Ф. // Специальные функции. Наука. Москва. 1977. 344 с. [Jahnker E., Emde F., Lösch F. // Tafeln höherer Funktionen. Teubner. Stuttgart. 1966. 322 s.]
12. Ларин А.В. // Изв. АН СССР. Сер. Хим. 1984. № 6. С. 1212. [Larin A.V. // Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. 1984. V. 33. № 6. P. 1112.]
13. Ларин А.В. // Изв. АН СССР. Сер. Хим. 1983. № 6. С. 1235. [Larin A.V. // Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. 1983. V. 32. № 6. P. 1114.]
14. Поляков Н.С., Ларин А.В., Губкина М.Л., Долгая М.Е. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 9. С. 1638. [Polyakov N.S., Larin A.V., Gubkina M.L., Dolgaya M.E. // Russ. J. Phys. Chem. 1995. V. 69. № 9. P. 1485.]
15. Ларин А.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2011. Т. 47. № 6. С. 616. [Larin A.V. // Protection of metals and physical chemistry of surfaces. 2011. V. 47. № 6. P. 743.]
16. Ларин А.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2013. Т. 49. № 6. С. 593. [Larin A.V. // Protection of metals and physical chemistry of surfaces. 2013. V. 49. № 6. P. 642.]
17. Ларин А.В. // Коллоид. журн. 2019. Т. 81. № 2. С. 185. [Larin A.V. // Colloid. J. 2019. V. 81. P. 120.]
18. Ларин А.В. // Коллоид. журн. 2019. Т. 81. № 5. С. 584. [Larin A.V. // Colloid. J. 2019. V. 81. P. 527.]
19. Ларин А.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2014. Т. 50. № 6. С. 602. [Larin A.V. // Protection of metals and physical chemistry of surfaces. 2014. V. 50. № 6. P. 733.]
20. Ларин А.В., Полунина И.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. С. 580. [Larin A.V., Polunina I.A. // Protection of metals and physical chemistry of surfaces. 2017. V. 53. № 6. P. 984.]
21. Kucera E. // J. Chromatogr. 1965. V. 19. P. 237.
22. Sternberg J.C. // In Advances in Chromatography. V. 2. Giddings J.C., Keller R.A. Editors. New York: Marcel Dekker, 1966. P. 205.
23. Vidal-Madjar C., Guiochon G. // J. Chromatogr. 1977. V. 142. P. 61.
24. Ларин А.В. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 4. С. 810. [Larin A.V. // Russ. J. Phys. Chem. 1993. V. 67. № 4. P. 730.]