

УДК 541.183

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОТЕРМ ИЗБЫТОЧНОЙ АДСОРБЦИИ КОМПОНЕНТОВ РАСТВОРОВ НА АКТИВНЫХ УГЛЯХ

А. М. Толмачев, М. В. Бородулина, А. Б. Арзамасцева, Н. Г. Крюченкова, Т. О. Рябухова

(кафедра физической химии)

С использованием собственных и литературных данных исследована возможность количественного описания изотерм избыточной адсорбции компонентов бинарных растворов неэлектролитов на активных углях в рамках модели Оно-Кондо. Показано, что система уравнений, полученных в рамках этой модели применительно к адсорбции из растворов на активных углях со щелевидной структурой микропор, количественно описывает все наблюдаемые экспериментально типы изотерм избыточной адсорбции. При этом энергетические параметры модели дают физически достоверные характеристики адсорбционной системы, а параметр емкости монослоя отличается от найденного независимыми методами тем сильнее, чем больше различие в размерах молекул компонентов раствора, т.е. чем больше различие модели и реальных адсорбционных систем.

В предыдущих сообщениях было показано [1–5], что системы уравнений, полученных в рамках модели Оно-Кондо применительно к описанию равновесий адсорбции паров на макро- и микропористых адсорбентах и компонентов растворов на макропористых адсорбентах, количе-

ственно описывают соответствующие изотермы, а получаемые при этом параметры представляют важные, физически достоверные характеристики соответствующих адсорбционных систем (емкость монослоя, составы и число слоев, энергии взаимодействия молекул адсорбатов друг

с другом и с адсорбентом, распределения пор адсорбентов по числу слоев адсорбата и др.)

Представлялось интересным исследовать возможности этой модели применительно к задаче описания изотерм избыточной адсорбции компонентов бинарных растворов неэлектролитов в щелевидных микропорах активных углей, поскольку в модели рассматриваются бинарные системы с молекулами одинаковых размеров и в отличие от адсорбции на гладких поверхностях, где различие в размерах молекул в реальных системах заметно не проявляется [2, 3], можно было ожидать более четкого проявления несоответствия модели и реальных систем в условиях жесткого ограничения адсорбционного пространства в микропорах.

В рамках рассматриваемого подхода уравнения для одно- и двухслойной моделей адсорбционного раствора в щелевидных микропорах активных углей [6]

$$\ln \frac{N_1(1)[1-N_1(\infty)]}{N_1(\infty)[1-N_1(1)]} - B - \frac{\tilde{\epsilon}}{kT} [6N_1(1) - 12N_1(\infty)] = 0, \quad (1)$$

$$\ln \frac{N_1(1)[1-N_1(\infty)]}{N_1(\infty)[1-N_1(1)]} - B - \frac{\tilde{\epsilon}}{kT} [6N_1(1) + 3N_1(2) - 12N_1(\infty)] = 0. \quad (2)$$

решаются совместно с уравнением для избыточной адсорбции

$$\Gamma_{1, \text{рас}} = a_{1,m} \sum_{n=1}^{\infty} [N_1(n) - N_1(\infty)]. \quad (3)$$

Экспериментальные значения избыточной адсорбции рассчитываются по соотношению

$$\Gamma_{1, \text{эксп}} = m_0 [N_{01} - N_1(\infty)] / g. \quad (4)$$

Совместное решение (1) или (2) с (3, 4) позволяет выразить $\Gamma_{1, \text{рас}}$ через $\Gamma_{1, \text{эксп}}$, $N_1(\infty)$ и параметры уравнений для одно- и двухслойной (в результате симметрии $N_1(1) = N_1(2)$) моделей соответственно

$$\begin{aligned} \hat{\Gamma}_{1, \text{рас}}(1) = & \frac{Ba_{1,m} + 6 \frac{\tilde{\epsilon}}{kT} \Gamma_{1, \text{эксп}} - 6 \frac{\tilde{\epsilon}}{kT} N_1(\infty) a_{1,m}}{\exp\left(\frac{Ba_{1,m} + 6 \frac{\tilde{\epsilon}}{kT} \Gamma_{1, \text{эксп}} - 6 \frac{\tilde{\epsilon}}{kT} N_1(\infty) a_{1,m}}{a_{1,m}}\right) N_1(\infty)} \\ = a_{1,m} & \left(\frac{Ba_{1,m} + 6 \frac{\tilde{\epsilon}}{kT} \Gamma_{1, \text{эксп}} - 6 \frac{\tilde{\epsilon}}{kT} N_1(\infty) a_{1,m}}{\exp\left(\frac{Ba_{1,m} + 6 \frac{\tilde{\epsilon}}{kT} \Gamma_{1, \text{эксп}} - 6 \frac{\tilde{\epsilon}}{kT} N_1(\infty) a_{1,m}}{a_{1,m}}\right) N_1(\infty) + 1 - N_1(\infty)} \right. \\ & \left. - N_1(\infty) \right). \quad (5) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \hat{\Gamma}_{1, \text{рас}}(2) = & \frac{\exp(0,5) \frac{2Ba_{1,m} + 9 \frac{\tilde{\epsilon}}{kT} \Gamma_{1, \text{эксп}} - 6 \frac{\tilde{\epsilon}}{kT} N_1(\infty) a_{1,m}}{a_{1,m}} N_1(\infty)}{\exp(0,5) \frac{2Ba_{1,m} + 9 \frac{\tilde{\epsilon}}{kT} \Gamma_{1, \text{эксп}} - 6 \frac{\tilde{\epsilon}}{kT} N_1(\infty) a_{1,m}}{a_{1,m}} N_1(\infty) + 1 - N_1(\infty)} \\ = 2a_{1,m} & \left(\frac{2Ba_{1,m} + 9 \frac{\tilde{\epsilon}}{kT} \Gamma_{1, \text{эксп}} - 6 \frac{\tilde{\epsilon}}{kT} N_1(\infty) a_{1,m}}{\exp(0,5) \frac{2Ba_{1,m} + 9 \frac{\tilde{\epsilon}}{kT} \Gamma_{1, \text{эксп}} - 6 \frac{\tilde{\epsilon}}{kT} N_1(\infty) a_{1,m}}{a_{1,m}} N_1(\infty) + 1 - N_1(\infty)} \right. \\ & \left. - N_1(\infty) \right). \quad (6) \end{aligned}$$

Минимизируя среднеквадратичные отклонения экспериментальных и рассчитываемых по (5) или (6) значений

избыточной адсорбции методом последовательных приближений находили значения параметров исходных уравнений.

В уравнениях (1–6)

$$\Delta = 2\epsilon_{12} - \epsilon_{11} - \epsilon_{22}, \quad B = -L(n) \frac{-02 - 01 + 3(22 - 12)}{kT}, \quad (7)$$

где Γ_1 – избыточная адсорбция 1-го компонента (моль·кг⁻¹); N_{01} , $N_1(\infty)$, $N_1(n)$ – мольные доли первого компонента в исходном и равновесном растворах и в соответствующем адсорбционном слое; ϵ_{ij} , ϵ_{oi} – энергии взаимодействия адсорбат–адсорбат и адсорбат–адсорбент; $a_{1,m}$ – емкость монослоя (моль·кг⁻¹); m_0 – общее количество молей в исходном растворе; g – навеска адсорбента (кг); $L(n)$ – коэффициент, зависящий от числа слоев адсорбата в щелевидной поре. Поскольку энергия взаимодействия молекул адсорбата с поверхностью поры убывает в соответствии с номером слоя, как n^3 [4], $L(n) = 2$ и $L(n) = 1,2$ для одно- и двухслойной моделей соответственно. Результаты расчетов приведены в табл. 1, 2 и на рис. 1, 2. Из приведенных данных видно, что несмотря на несоответствие модели и реальных адсорбционных систем, молекулы компонентов которых имеют разные размеры, исходные уравнения (5, 6) с хорошей (практически одинаковой,

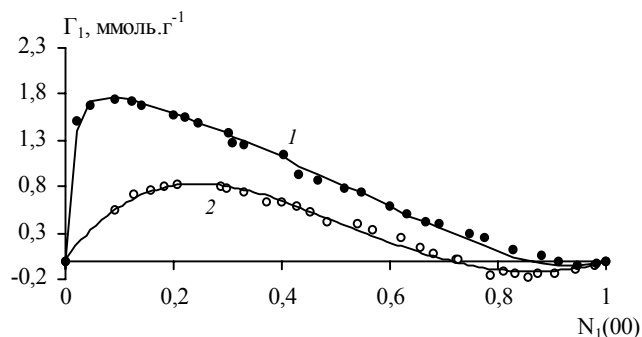


Рис. 1. Избыточные изотермы адсорбции на АУ гексанола из раствора в гексане (1) и толуола из раствора в гексаноле (2) [12]

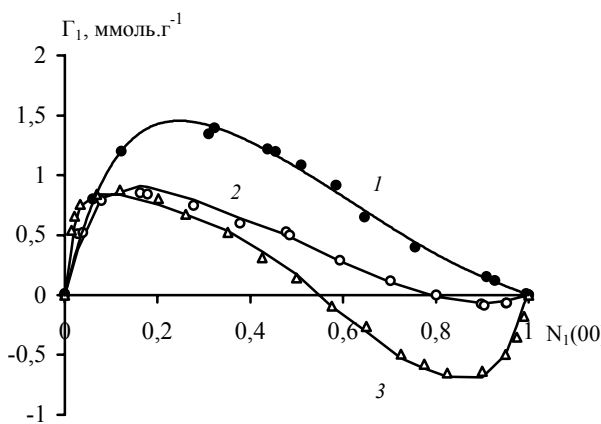


Рис. 2. Избыточные изотермы адсорбции на АУ этилацетата из раствора в циклогексане (1) [8], изопропанола из раствора в изооктане (2) [10] и циклогексана из раствора в этаноле (3) [9]

Таблица 1

Избыточные величины адсорбции первых компонентов растворов ($\Gamma_{1, \text{эксп}}$, моль.кг⁻¹) и относительные ошибки их расчета S (%)

Бензол–этилацетат–АС [8]			Циклогексан–этанол–АС [9]			Толуол–гексан–АС [10]		
N_1	$\Gamma_{1, \text{эксп}}$	S	N_1	$\Gamma_{1, \text{эксп}}$	S	N_1	$\Gamma_{1, \text{эксп}}$	S
0,04	0,39	6,45	0,04	0,30	11,45	0,05	0,74	6,46
0,08	0,56	-4,66	0,07	0,52	9,41	0,10	0,95	-0,95
0,18	0,81	0,37	0,15	0,65	-6,59	0,15	1,05	-2,26
0,28	0,83	0,23	0,21	0,66	-6,87	0,20	1,08	-2,11
0,38	0,78	0,05	0,29	0,53	-5,38	0,30	1,06	-0,96
0,48	0,69	-0,56	0,34	0,38	-1,79	0,40	0,97	0,17
0,59	0,60	6,67	0,54	-0,36	-7,43	0,50	0,85	1,08
0,69	0,42	-5,94	0,61	-0,64	-3,03	0,60	0,70	1,82
0,79	0,28	-7,68	0,76	-1,10	-9,87	0,70	0,54	2,41
0,90	0,14	-4,48	0,85	-1,31	-4,42	0,80	0,36	2,87
0,95	0,08	-8,44	0,92	-1,23	6,27	0,90	0,18	3,28

Таблица 2

Рассчитанные значения параметров Δ/kT , B , $a_0 = \text{па}_{1,m}$ (моль.кг⁻¹) для адсорбции различных бинарных растворов на активных углях (%)

Номер	Система	T , К	Δ/kT	B	a_0	$a_0[7]$	Литература
1	Бензол–этилацетат	303	0,013	2,12	1,7	5,47	[8]
2	Этилацетат–циклогексан	303	0,402	1,87	1,5	4,95	[8]
3	Циклогексан–этанол	303	0,431	1,11	2,8	–	[9]
4	Ацетон –пропанол	298	0,001	2,03	4,43	3,89	[10]
5	Пропанол –этилацетат	298	0,261	1,72	2,16	3,74	[10]
6	Этанол –этилацетат	298	0,141	1,44	3,11	4,79	[10]
7	Изопропанол–изооктан	293	0,187	1,56	3,64	3,65	[10]
8	Бензол –этанол	338	0,096	2,98	2,89	4,31	[11]
9	Этанол –изооктан	303	0,590	1,98	1,03	6,81	[11]
10	Тетрадекан –октан	298	0,004	1,49	1,85	1,54	[12]
11	Тетрадекан–гексан	298	0,061	1,79	2,48	1,54	[12]
12	Толуол–гексан	273	0,012	2,53	1,96	4,42	[12]
13	Толуол–гексанол	273	0,339	1,46	1,96	4,42	[12]
14	Гексанол–гексан	273	0,509	2,51	2,07	3,76	[12]

как показали наши расчеты) точно описывают любые наблюдаемые экспериментально типы изотерм избыточной адсорбции компонентов растворов. Отклонения рассчитываемых величин избыточной адсорбции от экспериментальных, как правило, не превышают ошибок их определения. Поскольку на начальных, и особенно на конечных участках изотерм избыточной адсорбции точность эксперимента, как правило, невелика, можно, по-видимому, утверждать, что расчет малых величин адсорбции более надежен, чем эксперимент, поскольку параметры уравнений при минимизации среднеквадратичных отклонений находятся в основном по данным для средних участков изотерм адсорбции [2, 3].

Поскольку для адсорбции из растворов (в отличие от адсорбции индивидуальных паров [4]) отсутствуют литературные данные для надежного независимого расчета значений параметра B (и, следовательно, значений $L(n)$ и числа слоев адсорбата), выбор одно- или двуслойной модели может быть сделан только при наличии изотермы адсорбции какого-либо пара на данном адсорбенте.

Оценка интервала возможных значений константы B , проведенная нами по данным о теплотах адсорбции различных паров на активных углях (ϵ_{0j}) и теплотам испарения чистых жидких адсорбтивов (ϵ_{ii}), показала, что она может изменяться в пределах от 0,4 до 4,5. Как видно из данных табл. 2, рассчитанные нами значения константы B во всех случаях находятся в этом интервале и, по-видимому, близки к реальным.

Дополнительным подтверждением достоверности этого параметра является расчет суммы значений $(\epsilon_{0j} - \epsilon_{0i})/kT$ для трех циклически замкнутых систем (12–14 в табл.2), которая действительно оказалась близкой к нулю. Каждый из термов этой суммы находился из рассчитанных значений констант B и величин $\epsilon_{ij}, \epsilon_{ii}$.

Что касается параметра Δ/kT , то, как было показано в [4, 5], расхождения в значениях энергий межмолекулярного взаимодействия в объемных и адсорбированных растворах могут быть значительными за счет разной взаимной ориентации молекул, причем эти различия тем сильнее, чем более полярны молекулы компонентов смеси.

При этом рассчитанные нами значения для всех систем находятся в физически допустимом интервале их изменения, оцененном по теплотам испарения чистых адсорбтивов и (или) по значениям ϵ_{ii} , найденным из данных по адсорбции соответствующих паров [4] ($0 \leq \Delta/kT \leq 0,5$).

Как видно из табл. 2, различие модели и реальных систем наиболее четко проявляется в несоответствии значений предельных величин адсорбции (a_0), найденных независимо по уравнению Дубинина–Радушкевича [7] и рассчитанных нами для одно- и двуслойной ($a_0 = a_{1,m}$, $a_0 = 2a_{1,m}$ соответственно) моделей. При этом такое несоответствие

проявляется тем заметнее, чем сильнее различаются молекулы компонентов по размерам и структуре.

Таким образом, уравнения модели Оно–Кондо–Арановича применительно к адсорбции компонентов растворов на активных углях следует рассматривать, строго говоря, как аппроксимационные. Они позволяют количественно описывать любые типы избыточных изотерм и оценивать значения энергетических характеристик адсорбции, но не позволяют определять емкость монослоя.

Поэтому при пересчете избыточных изотерм в «абсолютные» необходимо использовать значения a_0 , получаемые из изотерм адсорбции соответствующих паров.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Aranovich G.L.* // J. Coll. and Interface Sci. 1991. **141**. P. 30.
2. *Толмачев А.М., Еремина Е.М., Трубников О.И., Окишева Н.А.* // ЖФХ. 1996. **70**. С. 2044.
3. *Толмачев А.М., Еремина Е.М., Трубников О.И., Окишева Н.А.* // ЖФХ. 1997. **71**. С. 682.
4. *Толмачев А.М., Трубников О.И.* // ЖФХ. 1998. **72**. С. 1278.
5. *Толмачев А.М., Стекли Ф., Трубников О.И., Кузнецова Т.А.* // ЖФХ. 1999. **73**. С. 1267.
6. *Аранович Г.Л., Дроб Л.А., Толмачев А.М.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1994. **35**. С. 231.
7. *Dubinin M.M.* // Progress in surface and membrane Sci. N.Y.; 1975. **9**. P. 1.
8. *Minka C., Myers A.L.* // AIChE J. 1973. **19**. P. 453.
9. *Sircar S., Myers A.L.* // J. Phys. Chem. 1970. **74**. P. 2828.
10. *Арзамасцева А.А.* // Дис. канд. хим. наук. Саратов, 2000.
11. *Ларионов О.Г.* // Дис. ... докт. хим. наук. М., 1975.
12. *Kalies G., Brauer P., Messow U.* // J. Colloid and Interface Sci. 1999. **214**. P. 344; *Brauer P., Messow U., Heachel M.* // Chem. Technic. 1993. **45**. P. 13.

Поступила в редакцию 21.02.01