

УДК 541.183

ОПИСАНИЕ И АПРИОРНЫЕ РАСЧЕТЫ РАВНОВЕСИЙ АДСОРБЦИИ СМЕСЕЙ ФЛЮИДОВ НА АКТИВНЫХ УГЛЯХ

Т.А. Кузнецова, Н.Г. Крюченкова, М.В. Бородулина, Е.Н. Егоров, А.М. Толмачев

(кафедра физической химии; e-mail: tolmach@physch.chem.msu.su)

На примере новых экспериментальных данных по адсорбции бинарных растворов неэлектролитов на активном микропористом угле показана возможность использования системы уравнений, полученных ранее на основе модели Оно–Кондо, для количественного описания изотерм избыточной адсорбции компонентов растворов. Подтверждена возможность использования «метода характеристических кривых» для априорных расчетов равновесий адсорбции смесей флюидов.

Полученные ранее в рамках модели Оно–Кондо–Арановича [1] системы уравнений:

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

$$\Gamma_{1, \text{рас.}} = a_{1,m} \sum_{n=1}^n [N_1(n) - N_1(\infty)], \quad (2)$$

$$\Gamma_{1, \text{эсп.}} = m_0 [N_{01} - N_1(\infty)]/g. \quad (3)$$

были использованы для количественного описания изотерм избыточной адсорбции компонентов бинарных растворов неэлектролитов на активном угле БАУ-1, полученных нами при 293 К по описанной в [2] методике для замкнутой группы растворов: изооктан – толуол, толуол – CCl₄, CCl₄ – изооктан.

Алгоритм численного решения системы уравнений (1–3), описанный в [1], позволяет находить параметры уравнений:

$$B = -L(n) \frac{\epsilon_{02} - \epsilon_{01} + 3(\epsilon_{22} - \epsilon_{12})}{kT}, \quad (4)$$

$$\Delta = 2\epsilon_{12} - \epsilon_{11} - \epsilon_{22}, \quad (5)$$

$$a_0 = 2a_{1,m}. \quad (6)$$

и сравнивать зависимости рассчитанной и экспериментальной избыточной адсорбции (Γ_i) от состава равновесного раствора ($N_1(\infty)$).

В уравнениях (1–6): 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_{0i} – энергии взаимодействия адсорбат-адсорбат и адсорбат-адсорбент; $a_{1,m}$ – емкость монослоя (моль·кг⁻¹); a_0 – предельная величина адсорбции по ТОЗМ [3]; m_0 – общее количество молей в исходном растворе; g – навеска адсорбента (кг); $L(n)$ – коэффициент, зависящей от числа слоев адсорбата в щелевидной поре (для использованной нами двухслойной модели адсорбционного раствора $L(n) = 1,12$). Результаты расчетов приведены в таблице и на рис. 1.

Как видно из приведенных данных, система уравнений (1–3) количественно описывает все три избыточных изотермы адсорбции, несмотря на то, что они относятся к разным типам изотерм. При этом в соответствии с [1] значения энергетических параметров (4) и (5) имеют физически достоверные значения. Это дополнительно подтверждается сравнением значений $(\epsilon_{02} - \epsilon_{01}) \cdot 10^{-20}$ (Дж/молекула), рассчитанных нами из значений констант B (величины ϵ_{ij} находили по значениям теплоты испарения чистых адсорбтивов). Очевидно, что сумма этих разностей для циклически замкнутого набора систем должна быть равной нулю. Для приведенной выше последовательности изученных нами систем эта сумма равна:

$$1,14 - 0,91 - 0,25 = -0,02,$$

т.е. действительно близка к нулевому значению.

Однако рассчитанные значения емкости монослоя (и соответственно предельной величины адсорбции

Значения параметров Δ/kT , B , a_{01} для различных адсорбционных систем

№	Система	T, K	Δ/kT	B	a_{01} , рас.моль/кг	a_{01} , эксп.моль/кг
1	Толуол(1) – изооктан(2)	293	0,28	1,91	2,28	2,45
2	Толуол(1) – CCl_4 (2)	293	0,54	1,54	0,87	2,45
3	CCl_4 (1) – изооктан(2)	293	0,06	0,95	1,68	2,69

a_0) заметно отличаются от найденных независимо по изотермам адсорбции соответствующих паров, что, как было отмечено в [1], является следствием различия модели (молекулы одинаковых размеров) и реальных систем с разными размерами молекул компонентов.

В работе [4] подробно рассмотрен «метод характеристических кривых» как универсальный метод априорных расчетов адсорбционных равновесий в бинарных и многокомпонентных системах. Метод основан на уравнениях подобия

$$\left[T_{XY} \left(\frac{\partial \ln z_X \gamma_X}{\partial N_X} \right)_{\theta_{XY}, T_{XY}} \right] = \left[T_{AB} \bar{L}_X \left(\frac{\partial \ln z_A \gamma_A}{\partial N_A} \right)_{\theta_{AB}, T_{AB}} \right]_{N_X=N_A}, \quad (7)$$

$$\left[T_{XY} \left(\frac{\partial \ln z_X \gamma_X}{\partial N_X} \right)_{\theta_{XY}, T_{XY}} \right] = \left[T_{AB} \left\{ \bar{L}_X \left(\frac{\partial \ln z_A \gamma_A}{\partial N_A} \right)_{\theta_{AB}, T_{AB}} \right\}^{\frac{1}{L_X}} \right]_{N_X=N_A}, \quad (8)$$

$$\bar{L}_X = \frac{I_Y I_A E_{01} \beta_{XY} [N_A + \beta_{AB} (1 - N_A)]}{I_X I_B E_{02} \beta_{AB} [N_A + \beta_{XY} (1 - N_A)]}, \quad (9)$$

связывающих производные характеристических кривых первых компонентов, т.е. зависимостей вида

$$RT \ln z_i \gamma_i = f(N_i) \quad (10)$$

для рассчитываемой (X, Y) и базовой (A, B) сис-

тем. Выбор уравнения подобия проводится по значениям параметра

$$M = \left| \frac{I_X}{I_Y} - \frac{I_A}{I_B} \right|. \quad (11)$$

Если $M < 0,3$ (что имеет место для большинства систем), необходимо использовать уравнение (7), а в остальных случаях – уравнение (8) [4]. Если же значения \bar{L}_X при всех значениях N_i близки к единице, то оба уравнения позволяют получить близкие результаты. Важно подчеркнуть, что все расчеты проводят на основании данных по адсорбции индивидуальных компонентов смесей и данным для базовой системы.

В уравнениях (7–11): T_{ij} – температура для рассчитываемых и базовых систем; $z_i \gamma_i = p_i \gamma_i / (p_i \gamma_i)_{ст.}$ (пары) = $x_i \gamma_i$ (растворы), p_i , x_i – равновесное давление и мольная доля, $p_{i,ст.}$ – давление насыщенного пара соответствующего чистого компонента, γ_i – коэффициент активности компонентов объемной фазы; $N_i = \beta_{ij} \bar{c}_i / (\beta_{ij} \bar{c}_i + \bar{c}_j)$ – объемные доли (\bar{c}_i – молярная концентрация в рамках метода полного содержания) компонентов адсорбционного раствора; $\beta_{ij} = a_{0j} / a_{0i}$ – стехиометрический коэффициент взаимного вытеснения компонентов адсорбционного раствора [4]; θ_{ij} – суммарная степень заполнения объема микропор (при адсорбции из растворов $\theta_{ij} = 1$); I_i – коэффициент подобия характеристических кривых адсорбции соответствующих паров по стандартному парю (бензол), E_{01} , E_{02} – характеристическая энергия адсорбции стандартного пара на адсорбентах соответственно для базовой и рассчитываемых систем по ТОЗМ [3].

Подробный алгоритм пересчета избыточных величин адсорбции в «абсолютные» и последующего

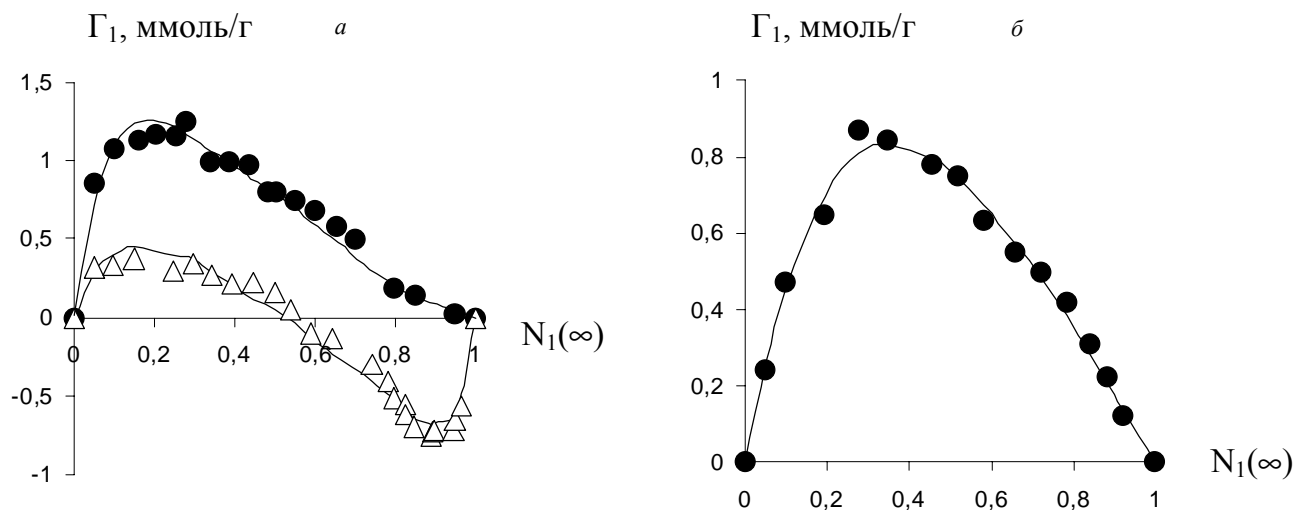


Рис. 1. Зависимости Γ_1 от $N_1(\infty)$ для адсорбции на БАУ-I при 293 К первых компонентов растворов; а: ● – (толуол – изооктан); Δ – (толуол – CCl_4); б: ● – (CCl_4 – изооктан)

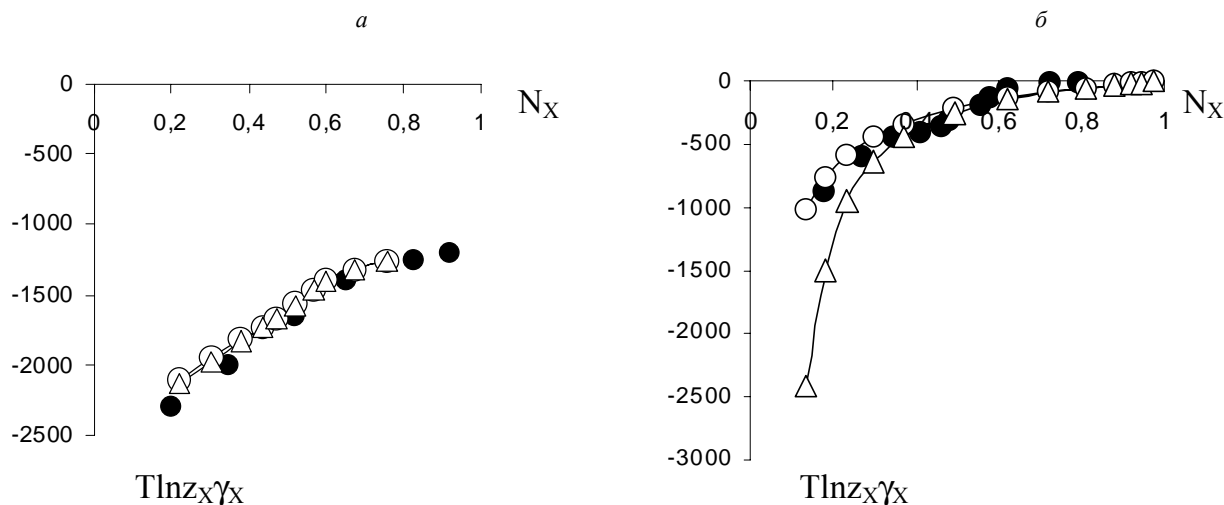


Рис. 2. Экспериментальные (●) и рассчитанные по (7) (○) и (8) (Δ) характеристические кривые компонента X для систем: а: толуол – CCl_4 – БАУ-II, 438 К, $\theta_{ij} = 0,85(X, Y)$ [5], базовая система – (толуол – CCl_4 – БАУ-I), 293 К (А, В); б: толуол – CCl_4 – БАУ-I, 293 К (X, Y), базовая система – (бензол – CCl_4 – АУ-6), 303 К (А, В) [6]

априорного расчета характеристических кривых компонентов (ХККС) X и Y приведен в [4].

На рис. 2, а результаты расчета ХККС сопоставлены с полученными ранее экспериментальными значениями для адсорбции смеси паров при $\theta_{ij} = 0,85$ (значения $T_{xy} \ln z_X$ при $N_X = 1$ и $\theta_{ij} = 0,85$ находили по изотерме адсорбции соответствующего пара). Поскольку в данном случае значения \bar{L}_X близки к единице, оба уравнения подобия позволяют получить близкие результаты. Удовлетворительное

согласие рассчитанной и экспериментальной ХККС подтверждает возможность расчета равновесий адсорбции из паровой фазы по данным для адсорбции из жидкого раствора, полученным при другой температуре на активном угле с другим значением E_{01} .

На рис. 2, б сопоставлены ХККС, найденные нами экспериментально для компонента X и рассчитанные по данным для базовой системы (получены в [6] для адсорбции из раствора на другом активном угле при другой температуре). В этом случае

\bar{L}_x заметно отличается от единицы, а параметр $M = 0,15$. Из рис. 2 видно, что использование уравнения (7) позволяет получить удовлетворительное согласие ХККС, что является дополнительным под-

тверждением возможности проведения априорных расчетов адсорбционных равновесий в бинарных системах в рамках «метода характеристических кривых».

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 02-03-32641 и проекта НШ-1275.2003.3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Толмачев А.М., Бородулина М.В., Арзамасцева А.Б., Крюченкова Н.Г., Рябухова Т.О. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2001. **42**. С. 244.
2. Крюченкова Н.Г., Кузнецова Т.А., Бородулина М.В., Егоров Е.Н., Толмачев А.М. // ЖФХ. 2001. **75**. С. 1145.
3. Dubinin M.M. // Progress in surface and membrane sci. N.Y., 1975. **9**. P. 1.
4. Толмачев А.М., Пронина Е.А., Бородулина М.В., Егоров Е.Н., Крюченкова Н.Г. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2002. **43**. С. 139.
5. Трубников И.Б. // Дис. ... канд. хим. наук. М., 1982.
6. Ларионов О.Г. // Дис. ... докт. хим. наук. М., 1975.

Поступила в редакцию 02.03.03

DETERMINATION AND A *PRIORI* CALCULATIONS OF ADSORPTION EQUILIBRIA FOR FLUID MIXTURES ON ACTIVATED CARBONS

T.A. Kuznetsova, N.G. Kruchenkova, M.V. Borodulina, E.N. Egorov, A.M. Tolmachev
(Division of Physical Chemistry)

New experimental data of adsorption for binary non-electrolyte solutions on activated carbons is obtained. The opportunity of using the system of equations based on Ono-Kondo model for quantitative determination of excess adsorption isotherms for components of solutions is shown. The opportunity of using the method of characterized curves for a priori calculations of adsorption equilibria for fluid mixtures is proved.