

УДК 541.183

## МЕТОД ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИХ КРИВЫХ. АПРИОРНЫЙ РАСЧЕТ РАВНОВЕСИЙ АДсорБЦИИ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ ВЕЩЕСТВ НА АКТИВНЫХ УГЛЯХ И ЦЕОЛИТАХ

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

(кафедра физической химии)

На основании анализа большого массива экспериментальных данных об адсорбции смесей паров и бинарных растворов неэлектролитов на микропористых активных углях и цеолитах уточнены уравнения для априорных расчетов соответствующих равновесий в рамках предложенного ранее метода характеристических кривых. Предложен критерий выбора вида уравнений, описывающих “свойство подобия”, т.е. связь характеристических кривых адсорбции компонентов базовой и рассчитываемой смесей. При этом все параметры используемых уравнений находятся только по данным об адсорбции индивидуальных компонентов смеси.

В работах [1–3] был предложен и экспериментально обоснован метод априорного расчета равновесий адсорбции бинарных смесей флюидов на микропористых адсорбентах, основанный на предложенном авторами полуэмпирическом уравнении связи между характеристическими кривыми адсорбции компонентов (ХККС), которые рассчитывают вдоль сечений с постоянной суммарной степенью заполнения объема микропор суммой компонентов,  $\theta_{ij}$ , т.е. зависимости вида

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

для рассчитываемой (X, Y) и базовой (A, B) систем. При наличии изотерм индивидуальной адсорбции компонентов смесей ошибка расчетов, как правило, не превышала 3–8%, однако для некоторых систем было отмечено увеличение ошибки расчетов, особенно в области малых значений объемной доли соответствующего компонента ( $N_i$ ) в адсорбционных растворах.

В связи с вышеизложенным в настоящей работе на основе дополнительного анализа большого числа новых систем показано, что наряду с предложенными ранее полуэмпирическими соотношениями (1) и (2), которые связывают производные ХККС для рассчитываемых (X, Y) и базовой (A, B) систем, необходимо использовать соотношения другого вида (3) и (4), причем выбор каждого из них может быть сделан только на основании данных об адсорбции соответствующих индивидуальных компонентов

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

$$\left[ T_{XY} \left( \frac{\partial \ln z_Y \gamma_Y}{\partial N_X} \right)_{\theta_{XY}, T_{XY}} = T_{AB} \bar{L}_Y \left( \frac{\partial \ln z_B \gamma_B}{\partial N_A} \right)_{\theta_{AB}, T_{AB}} \right]_{N_X=N_A}, \quad (2)$$

$$\left[ T_{XY} \left( \frac{\partial \ln z_X \gamma_X}{\partial N_X} \right)_{\theta_{XY}, T_{XY}} = T_{AB} \left\{ \bar{L}_X \left( \frac{\partial \ln z_A \gamma_A}{\partial N_A} \right)_{\theta_{AB}, T_{AB}} \right\}^{\frac{1}{L_X}} \right]_{N_X=N_A}, \quad (3)$$

$$\left[ T_{XY} \left( \frac{\partial \ln z_Y \gamma_Y}{\partial N_X} \right)_{\theta_{XY}, T_{XY}} = T_{AB} \left\{ \bar{L}_Y \left( \frac{\partial \ln z_B \gamma_B}{\partial N_A} \right)_{\theta_{AB}, T_{AB}} \right\}^{\frac{1}{L_Y}} \right]_{N_X=N_A}, \quad (4)$$

где коэффициенты подобия рассчитывают по данным для адсорбции паров только соответствующих компонентов смесей:

$$\bar{L}_X = \frac{l_Y l_A E_{01} \beta_{XY} [N_A + \beta_{AB} (1 - N_A)]}{l_X l_B E_{02} \beta_{AB} [N_A + \beta_{XY} (1 - N_A)]}, \quad (5)$$

$$\bar{L}_Y = \frac{l_X l_B E_{01} [N_A + \beta_{AB} (1 - N_A)]}{l_Y l_A E_{02} [N_A + \beta_{XY} (1 - N_A)]}. \quad (6)$$

В уравнениях (1)–(6)  $T_{ij}$  – температура для рассчитываемых и базовых систем;  $z_i \gamma_i = p_i \gamma_i / (p_i \gamma_i)_{ct}$  (пары) =  $x_i \gamma_i$  (растворы),  $p_i$ ,  $x_i$  – равновесные давления и молярные доли,  $p_{i,ct}$  – давление насыщенного пара соответствующего чистого компонента,  $\gamma_i$  – коэффициент активности компонентов объемной фазы;  $N_i = \beta_{ij} c_i / \beta_{ij} c_i + c_j$  – объемная доля компонентов адсорбционного раствора ( $c_i$  – молярная концентрация в рамках метода полного содержания);  $\beta_{ij} = a_{0j} / a_{0i}$  – стехиометрические коэффициенты взаимного вытеснения компонентов адсорбционного раствора [4],  $a_{0i}$  – предельная величина адсорбции по ТОЗМ [5];  $\theta_{ij}$  – суммарная степень заполнения объема микропор;  $l_i$  – коэффициент подобия характеристических кривых адсорбции соответствующих паров по стандартному пару (бензол),  $E_{01}$ ,  $E_{02}$  – характеристическая энергия адсорбции стандартного пара на адсорбентах для базовой и рассчитываемых систем по ТОЗМ [5].

В связи с компьютеризацией расчетов в настоящей работе соотношения (5) и (6) использованы в виде, первоначально предложенном в [1, 2]. В работах [3, 6, 7] это соотношение использовали в более простой (линейной) форме. Важно подчеркнуть, что в соответствии с [1–3] для расчета по соотношениям (1)–(6) необходимо выбирать рассчитываемые и базовую системы так, чтобы соответствующие компоненты были близки по типам межмолекулярных взаимодействий, например, если X, Y – смесь бензола и изооктана (гептана,  $CCl_4$ ,  $SiH_4$ , циклопентана и т.п.), то в качестве базовой может быть использована смесь толуола (ксилола и т.п.) и циклогексана (гексана и т.п.). При этом значения  $\bar{L}_i$  не зависят от T,  $\theta_{ij}$  и, что очень важно, позволяют сравнивать соответствующие

системы на разных микропористых адсорбентах, характеризующихся значениями  $E_{oi}$ .

При интегрировании уравнений (1–4) значения  $\ln z_i \gamma_i$  при  $N_i = 1$ ,  $\theta_{ij} < 1$  находят по изотермам адсорбции соответствующих паров, при адсорбции из растворов ( $\theta_{ij} = 1$ ) эти термы равны нулю. Если изотермы адсорбции индивидуальных паров отсутствуют, то для проверки надежности априорных расчетов достаточно сравнить рассчитанную и экспериментальную ХККС, делая допущение, что  $\ln z_i \gamma_i = 0$ ,  $N_i = 1$  при любых значениях  $\theta_{ij} < 1$ .

При изучении адсорбции из растворов изотермы избыточной адсорбции ( $\Gamma_i$ ) определяют экспериментально:

$$\Gamma_i^x = \frac{n_0(x_{oi} - x_i)}{g}, \quad (7)$$

$$\Gamma_i^y = \frac{v_0(c_{oi} - c_i)}{g}, \quad (8)$$

где:  $n_0$ ,  $x_{oi}$ ,  $x_i$  – суммарное число ммоль, исходная и равновесная мольные доли компонента раствора,  $v_0$ ,  $c_{oi}$ ,  $c_i$  – исходный объем (мл) раствора, исходная и равновесная молярные концентрации компонента раствора,  $g$  – навеска адсорбента (г).

В этой связи для проведения априорных расчетов по соотношениям (1)–(6) изотермы избыточной адсорбции пересчитывали в изотермы полного содержания ( $c_i = f(x_i)$  и, далее,  $c_i = f(N_i)$ ) по соотношениям [8]:

$$\bar{c}_i = \frac{\Gamma_i^x + x_i a_{0j}}{1 - x_i(1 - \beta_{ij})}, \quad (9)$$

$$\bar{c}_i = \frac{\Gamma_i^y - \frac{v_0 x_i (c_0 - c)}{g} + x_i a_{0j}}{1 - x_i(1 - \beta_{ij})}, \quad (10)$$

где:  $c_0$ ,  $c$  – суммарные молярные концентрации исходного и равновесного растворов.

Важно отметить, что ХККС второго компонента рассчитываются с меньшей точностью, и поэтому при адсорбции из растворов расчет лучше проводить по очевидным для каждой заданной температуры  $T_{xy}$  и значений  $N_x$  соотношениям:

$$\ln z_y \gamma_y = \ln(1 - z_x) \gamma_y, \quad (11)$$

где  $z_x = \exp\{F(N_x) - \ln \gamma_y\}$ ,  $F(N_x) = \ln z_x \gamma_x(N_x)$ , а значения  $\ln z_x \gamma_x(N_x)$  рассчитывают по соотношениям (1) или (3).

Значения коэффициентов активности компонентов объемных растворов, необходимые для расчетов ХККС, рассчитывали из данных по равновесиям жидкость–пар или по методу *Unifac*.

В качестве примеров (подробные данные приведены в [9]) в табл. 1, 2 и на рис. 1, 2 приведены результаты расчетов для разных комбинаций рассчитываемых и базовых (приведены в скобках) систем:

I. Псевдокумол–октан–NaX, 338 К (паракилол–октан–NaX, 338 К) [10];

II. Гексан–изооктан–АУ–WS (298 К) (гексан–метилциклогексан–АУ–WS, 298 К) [11];

III. Толуол–гексан–БАУ–I, 438 К (этилбензол–гексан–БАУ–I, 438 К) [12];

IV. Толуол–октан–БАУ–I, 438 К (бензол–изооктан–АУ–6, 303 К) [12, 13];

V. Толуол–октан–БАУ–I, 438 К (этилбензол–гексан–БАУ–I, 438 К) [12];

VI. Этилбензол–октан–NaX, 338 К (паракилол–октан–NaX, 338 К) [10];

VII. Толуол–CCl<sub>4</sub>–БАУ–II, 438 К (этилбензол–гексан–БАУ–I, 438 К) [12];

VIII. Толуол–октан–БАУ–I, 438 К (толуол–гексан–БАУ–I, 438 К) [12];

IX. Кумол–октан–NaX, 338 К (псевдокумол–октан–NaX, 338 К) [10];

X. Ацетон–пропанол–АУ–3, 298 К (ацетон–бутанол–АУ–3, 298 К) [14];

XI. Бензол–изооктан–NaX, 338 К (бензол–циклогексан–NaX, 338 К) [15];

XII. Этилбензол–октан–NaX, 338 К (кумол–октан–NaX, 338 К) [10];

XIII. Пропиловый спирт–CCl<sub>4</sub>–АУ–3, 293 К (бутиловый спирт–CCl<sub>4</sub>–АУ–3, 293 К) [14];

XIV. Гексан–изооктан–АУ–ROTH, 298 К (гексан–метилциклогексан–АУ–ROTH, 298 К) [11];

XV. Этилбензол–гексан–БАУ–1, 438 К (бензол–изооктан–АУ–6, 303 К) [12, 13];

XVI. Гептен–октан–БАУ–2, 438 К (гексен–гептан–БАУ–2, 438 К) [12];

XVII. Этанол–гексан–АУ–3, 303 К (этанол–CCl<sub>4</sub>–АУ–3, 303 К) [14];

XVIII. Изобутанол–изооктан–АУ–3, 303 К (бутанол–гексан–АУ–3, 303 К) [14];

XIX. Толуол–гексан–БАУ–I, 438 К (бензол–изооктан–АУ–6, 303 К) [12, 13];

XX. Этанол–метилциклогексан–АУ–WS, 298 К (Этанол–изооктан–АУ–WS, 298 К) [11].

Как видно из приведенных данных (аналогичные данные получены и для других систем), использование соотношений (1)–(6) позволяет осуществлять априорные расчеты равновесий адсорбции в большом числе систем на основе ограниченной экспериментальной информации, собранной в базовом банке данных. Метод достаточно универсален, так как результаты расчетов не зависят от физико-химических (энергетических и структурных) характеристик сравниваемых пар систем. При этом метод позволяет осуществлять действительно априорные расчеты, поскольку коэффициенты подобия (5) и (6) рассчитываются только по данным для адсорбции индивидуальных паров, а выбор соотношений (1), (2) или (3), (4) может быть сделан также априорно по этим же данным. Действительно, как видно из данных табл. 2, соотношения (3) и (4) целесообразно использовать только в том

Т а б л и ц а 1

Экспериментальные характеристические кривые адсорбции компонентов бинарных смесей  $[RTlnz_{gi} = f(N_i)]$  и относительная ошибка их априорного расчета ( $\Delta, \%$ ) для систем I, III-V, XII

I					XII				
$N_x$	$RTlnz_x\gamma_x$	$\Delta\%$	$RTlnz_y\gamma_y$	$\Delta\%$	$N_x$	$RTlnz_x\gamma_x$	$\Delta\%$	$RTlnz_y\gamma_y$	$\Delta\%$
0,223	27728	2,0	0	29,2	0,498	18131	6	4	17
0,438	24192	3,6	1	40,8	0,648	16861	2	6	27
0,733	17468	0,0	8	13,2	0,723	15695	0	10	1
0,836	14572	1,6	22	4,4	0,771	14679	1	14	3
0,893	12800	0,7	41	0,9	0,887	11693	2	41	4
0,927	11541	0,0	63	6,1	0,905	11112	1	51	4
0,948	10606	0,1	88	12,8	0,921	10474	1	64	4
0,965	9730	0,7	122	21,8	0,954	9056	2	106	3
0,977	8946	3,0	164	0,8	0,966	8516	5	130	3
0,985	8283	5,9	210	13,4	0,977	7935	8	193	5
0,997	6985	16,1	337	1,4	0,995	6348	7	404	1
III			IV			V			
$N_x$	$RTlnz_x\gamma_x$	$\Delta\%$	$N_x$	$RTlnz_x\gamma_x$	$\Delta\%$	$N_x$	$RTlnz_x\gamma_x$	$\Delta\%$	
0,03	41057	9,6	0,025	28736	6,6	0,025	28736	6,1	
0,13	33377	1,4	0,063	24361	4,2	0,063	24361	6,2	
0,22	29883	0,7	0,0707	23699	4	0,071	23699	6,4	
0,38	26680	1,2	0,073	23517	4	0,073	23517	6,4	
0,5	24823	1,5	0,225	16656	4	0,225	16656	5	
0,69	22385	0,1	0,26	15829	3,7	0,260	15829	4,1	
0,79	21111	3	0,53	11625	4,3	0,530	11625	6,6	
0,92	19327	2,7	0,82	9725	13,2	0,820	9725	32,8	

Т а б л и ц а 2

Значения  $M$  и используемые (отмечены +) условия подобия (1), (2) или (3), (4) для различных систем

Система	$M$	(1), (2)	(3), (4)	Система	$M$	(1), (2)	(3), (4)
I	0,37		+	XI	0,3		+
II	0,14	+		XII	0,12	+	
III	0,15	+		XIII	0,17	+	
IV	0,05	+		XIV	0,14	+	
V	0,32		+	XV	0,38		+
VI*	0,03	+	+	XVI	0,07	+	
VII	0,03	+		XVII*	0,08	+	+
VIII*	0,17	+	+	XVIII	0,26	+	
IX	0,07	+		XIX	0,33		+
X	0,24	+		XX*	0,05	+	+

\* Значения  $L_i$  близки к единице.

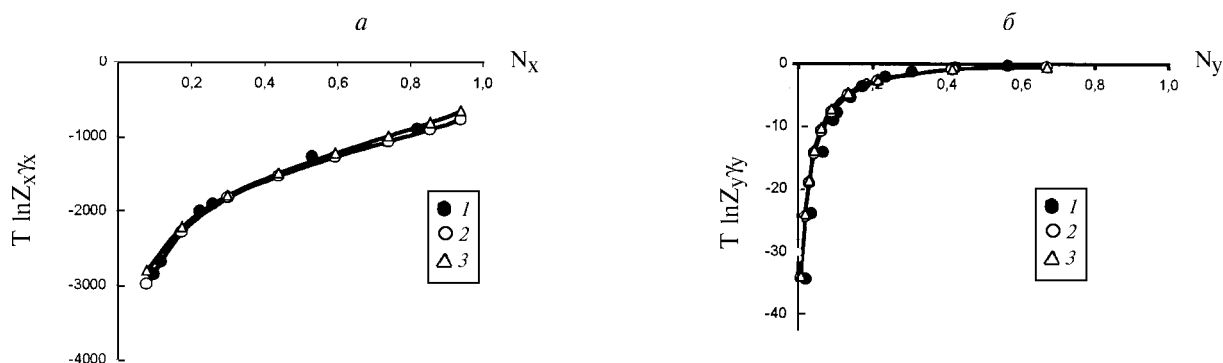


Рис. 1. Характеристические кривые компонента X системы VIII (а) и компонента Y системы IX (б): 1 – экспериментальные, 2 – рассчитанные по соотношениям (1), (2), 3 – рассчитанные по соотношениям (3), (4)

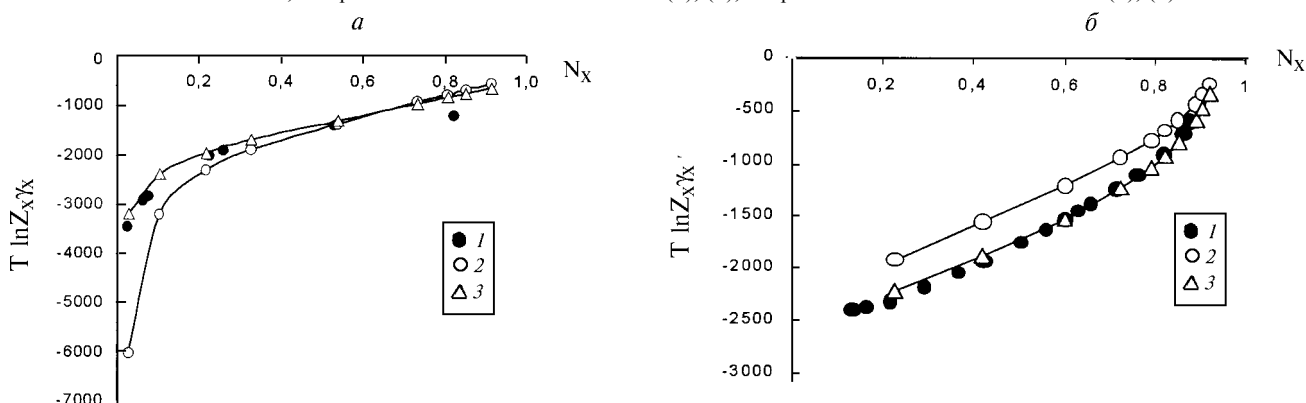


Рис. 2. Характеристические кривые компонента X систем V (а) и XI (б): 1 – экспериментальные; 2 – рассчитанные по соотношениям (1), (2); 3 – рассчитанные по соотношениям (3), (4)

случае, когда разница в относительной адсорбируемости компонентов рассчитываемой и базовой смесей

$$M = \left| \frac{l_x}{l_y} - \frac{l_A}{l_B} \right| \quad (12)$$

составляет  $> 0,3$ . В остальных случаях лучшие результаты позволяет получить расчет по соотношениям (1) и (2), а при значениях  $\bar{l}_r$  близких к единице, оба типа соотношений дают сходные результаты. Приведенный критерий (12) и выражения для  $\bar{l}_r$  найдены нами эмпирически, и для

их теоретического обоснования необходимы дальнейшие исследования. Можно лишь отметить, что комбинации  $\bar{l}_r$ ,  $E_{\text{ад}}$  в соотношениях (5), (6) и (12) отражают различия в энтальпиях адсорбции базовой и рассчитываемой систем, а зависимость  $\bar{l}_r$  от состава адсорбционного раствора отражает различия в изменениях энтропий адсорбции сравниваемых смесей, причем это различие тем больше, чем сильнее различаются стехиометрические коэффициенты, т.е. соотношения молярных объемов компонентов X, Y и A, B для этих смесей.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Толмачев А.М., Трубников И.Б. // ДАН СССР. 1982. **264**. С. 116.
2. Tolmachev A.M., Trubnikov I.B., Artushina G.G. // Carbon. 1984. **22**. P. 459.
3. Толмачев А.М. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1994. **35**. С. 115.
4. Толмачев А.М. // Langmuir. 1991. № 7. P. 1400.
5. Dubinin M.M. // Progr. Surf. Membr. Sci. 1975. **9**. P. 1.
6. Артюшина Г.Г. // Дис. ... канд. хим. наук. М., 1988.
7. Крюченкова Н.Г. // Дис. ... канд. хим. наук. М., 1992.
8. Толмачев А.М., Рахлевская М.Н., Рябухова Т.О. // ЖФХ. 1994. **68**. С. 190.
9. Бородулина М.В. // Дис. ... канд. хим. наук. М., 2001.
10. Якубов Э.С. // Дис. ... канд. хим. наук. М., 2001.
11. Seippel J., Ulbig P., Schulz S. // J. Chem. Eng. Data. 2000. **45**. P. 780.
12. Трубников И.Б. // Дис. ... канд. хим. наук. М., 1982.
13. Ларионов О.Г. // Дис. ... канд. хим. наук. М., 1975.
14. Арзамасцева А.Б. // Дис. ... канд. хим. наук. Саратов, 2000.
15. Ларионов О.Г., Чмутов К.В., Шаюсунова М.И. // ЖФХ. 1979. **53**. С. 733.