

МОДЕЛИРОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ НА ГЕТЕРОГЕННЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ

**В.И. Дейнека,
А.Н. Чулков,
Л.А. Дейнека**

*Белгородский
государственный
университет
Россия, 308015, г. Белгород,
ул. Победы, 85*

E-mail: deineka@bsu.edu.ru

В работе выполнено моделирование сорбционных процессов, подчиняющихся закономерностям локализованной сорбции, на гетерогенных поверхностях заданного типа распределения по энергиям сорбции. Исследованы отклонения полученных при расчете по уравнению Ленгмюра параметров сорбции с заданными в моделях. Обсуждается применимость уравнения Фрейндлиха для этих же целей.

Ключевые слова: моделирование, сорбция, энергетическая гетерогенность поверхности сорбента, уравнение Ленгмюра, уравнение Фрейндлиха.

Введение

Адсорбция веществ на границах раздела фаз имеет огромное значение во множестве химических процессов. Именно на адсорбции основано действие противогазов, это явление используют в технологиях обогащения минеральных руд, адсорбция на поверхности твердого тела предшествует последующему каталитическому превращению во множестве промышленных процессов и т.д. Поэтому закономерностям адсорбции посвящено огромное число исследований во всем мире. Большое различие между особенностями индивидуальных сорбционных явлений может быть связано с различиями в строении и в свойствах сорбентов, а также с многообразием механизмов взаимодействия сорбат – сорбент. Так, например, имеются принципиальные различия между сорбционными процессами на микропористых, мезопористых и макропористых сорбентах.

Важнейшей характеристикой рассматриваемых явлений является изотерма сорбции, связывающая количество поглощенного сорбентом сорбата с равновесной концентрацией сорбата в газовой фазе или в растворе. По рекомендации ИЮПАК [1] изотермы сорбции классифицированы на шесть основных типов, пять из которых были предложены Бруннауэром, Демингом, Демингом и Теллером, а шестая была позже добавлена Сингом, рис. 1.

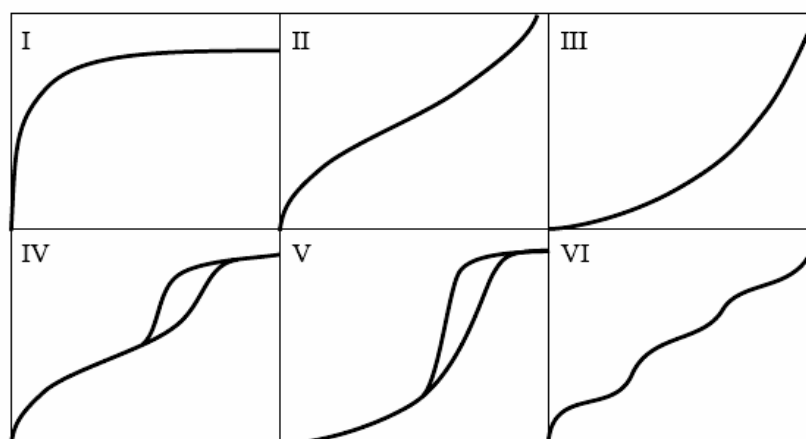


Рис. 1. Рекомендованная ИЮПАК классификация изотерм адсорбции



Однако недавние исследования, выполненные группой профессора Марка Донахью, включающие как экспериментальные данные, так и моделирование с использованием решеточной теории функционала плотности (lattice density functional theory) [2], позволили предложить иную классификацию, учитывающую возможные изменения при переходе от сорбции в субкритических к сверхкритическим условиям, рис. 2.

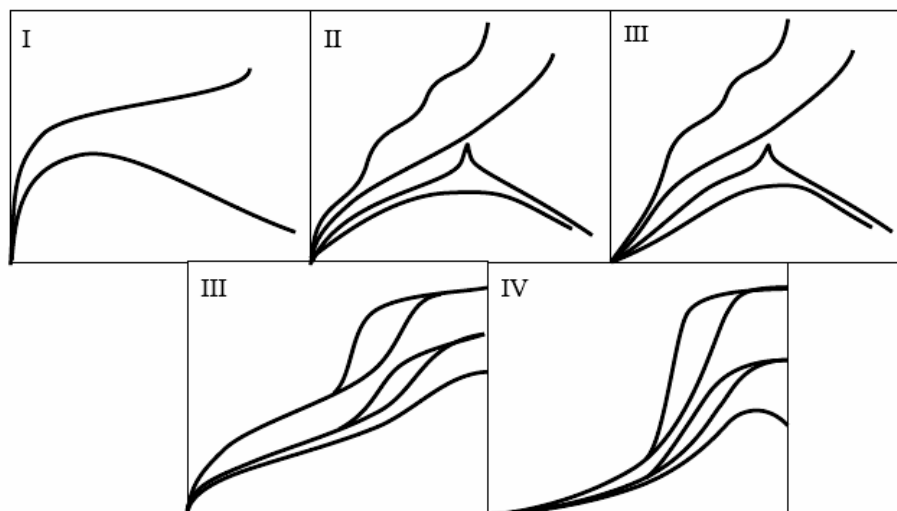


Рис. 2. Новая классификация изотерм сорбции по Донахью

Одним из простейших случаев является монослойная локализованная адсорбция на макропористых сорбентах, в случае которой нет эффектов капиллярной конденсации, характерной для мезопористых сорбентов, и исключены эксклюзивные эффекты, присущие микропористым системам; отсутствуют также и взаимодействия между молекулами сорбата в сорбционном слое, хотя, строго говоря, многослойность принципиально не исключается. Определение типа изотермы имеет лишь качественное значение: для практического использования важны такие параметры, как величина абсолютной (или избыточной) сорбции, энергетические характеристики этого процесса и аналитический вид взаимосвязи между ними. Из множества предложенных к настоящему времени уравнений единственным полностью обоснованным является уравнение Ленгмюра:

$$\Theta(i) = \frac{K(i) \cdot c(i)}{1 + K(i) \cdot c(i)}$$

где Θ – степень заполнения монослоя, $K(i)$ – константа сорбционного равновесия (константа Ленгмюра), $c(i)$ – равновесная концентрация сорбата над сорбентом.

В практическом отношении более важно иное выражение той же зависимости:

$$A(i) = A_{\max}(i) \cdot \frac{K(i) \cdot c(i)}{1 + K(i) \cdot c(i)}$$

где $A(i)$ – полная сорбция сорбата сорбентом (моль/г или моль/м²) по отношению к максимальной емкости монослоя, $A_{\max}(i)$. А для расчета емкостной и энергетической характеристики сорбционного процесса удобнее воспользоваться линеаризованной формой:

$$\frac{1}{A(i)} = \frac{1}{A_{\max}(i)} + \frac{1}{A_{\max}(i) \cdot K(i)} \cdot \frac{1}{c(i)} \quad (1)$$

Однако уравнение Ленгмюра выведено из предположения о том, что адсорбция происходит на энергетически однородной поверхности: $K(i) = \text{const}$ для всех адсорб-



ционных центров. Для гетерогенных поверхностей уравнение локализованной сорбции существенно осложняется:

$$A_{\Sigma}(t) = \sum_{j=1}^n A_{jmax}(t) \cdot \frac{K_j(t) \cdot c(t)}{1 + K_j(t) \cdot c(t)}, \quad (2)$$

где производится суммирование по всем типам сорбционных центров, каждый из которых имеет свою предельную емкость монослоя и характеризуется своей адсорбционной константой.

Интенсивные исследования адсорбции на реальных твердых телах привели к предложению целого ряда эмпирических изотерм адсорбции, задача которых – соответствие экспериментальным данным и определение взаимосвязи вида изотермы с типом гетерогенности. Обобщенное уравнение, приводимое к уравнению Ленгмюра [3] имеет вид:

$$\Theta_t = \left(\frac{(K \cdot p)^m}{1 + (K \cdot p)^m} \right)^{q/m} \quad (3)$$

где K определяется характеристической энергией адсорбции, определяемой позицией на оси энергии в кривой энергетического распределения центров адсорбции, q и m – параметры гетерогенности. При $q = m = 1$ уравнение (3) переходит в уравнение Ленгмюра (1), при $q = m \neq 1$ получается так называемое уравнение Ленгмюра-Фрейндлиха, при $m = 1, q \neq 1$ – так «обобщенное уравнение Фрейндлиха», а при $q = 1, m \neq 1$ получается уравнение Тота.

Эмпирическое уравнение адсорбции Фрейндлиха, обоснованное Зельдовичем при предположении об экспоненциальном уменьшении энергии адсорбции при увеличении степени заполнения поверхности [4], имеет значение лишь для прогнозирования сорбции при изменении равновесной концентрации сорбата, да и то в ограниченном интервале концентраций, поскольку функция не ограничена сверху:

$$\lg A_{\Sigma}(t) = a + \frac{1}{n} \lg c(t), \quad (4)$$

где a и n – параметры, определение физического смысла которых весьма проблематично.

В работе [5] было показано, что компьютерное моделирование сорбционных процессов может быть выполнено с использованием стандартного программного обеспечения MS Office. Настоящая работа посвящена компьютерному моделированию с целью установления применимости уравнения Ленгмюра для описания сорбционных процессов на гетерогенных поверхностях и оценке погрешностей, вносимых в рассчитываемые величины сорбционной емкости монослоя и величины эффективной константы сорбционного равновесия.

Экспериментальная часть

Для моделирования изотерм использовали MS Excel.

Экспериментальные данные по адсорбции антоцианов получали статическим методом при комнатной температуре, выдерживая смесь при периодическом встряхивании в течение примерно 0.5 ч.

Исходную глину обрабатывали 0.1 М раствором соляной кислоты до неизменности рН, и высушивали.

Антоцианы экстрагировали из пакетов с чаем «Каркадэ» 0.1 М раствором HCl и использовали без дополнительной очистки. Концентрацию антоцианов в исходном и равновесном растворах определяли спектрофотометрическим методом [6] после отделения раствора от осадка центрифугированием.

Результаты и их обсуждение

В серии исследований сорбции антоцианов высушенных бутонов каркадэ на



обработанных кислотами природных глинах, была установлена хорошая линейность в координатах уравнения (1), рис. 3. Причем после независимой кислотной обработки в четырех партиях одной и той же природной глины были получены близкие значения удельной сорбции антоцианов ($33 \div 40$ мкмоль/г). При построении этих же данных в координатах уравнения (4), рис. 4, отклонения от линейности весьма заметны, особенно на краях использованного диапазона равновесных концентраций антоцианов; впрочем, эти отклонения могут быть связаны и с экспериментальными погрешностями. Следовательно, дифференциация изотерм по степени энергетической однородности сорбционных центров может быть достаточно проблематичной, и поэтому, при определении сорбционных характеристик сорбентов необходима оценка возможного влияния на них энергетической неоднородности поверхности сорбентов.

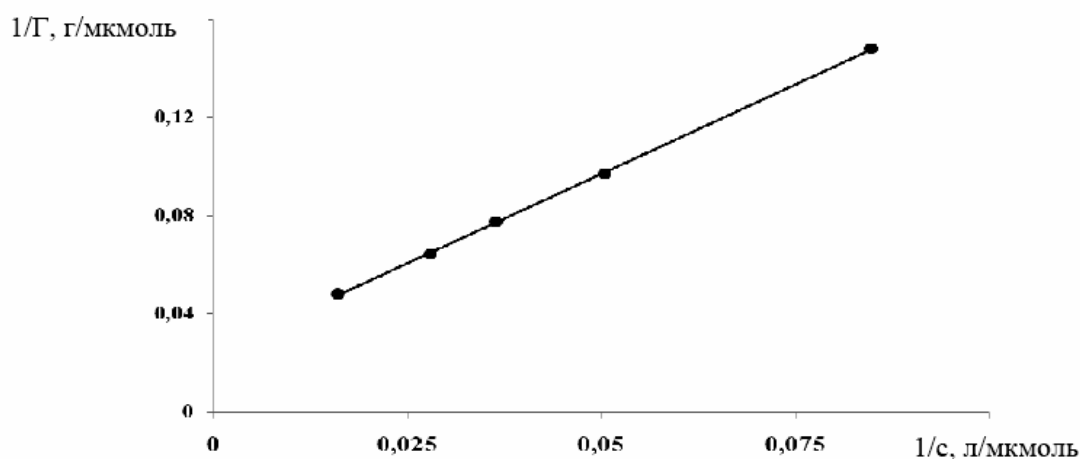


Рис. 3. Сорбция антоцианов экстракта каркаде на обработанной кислотой глине: представление данных в координатах уравнения Ленгмюра

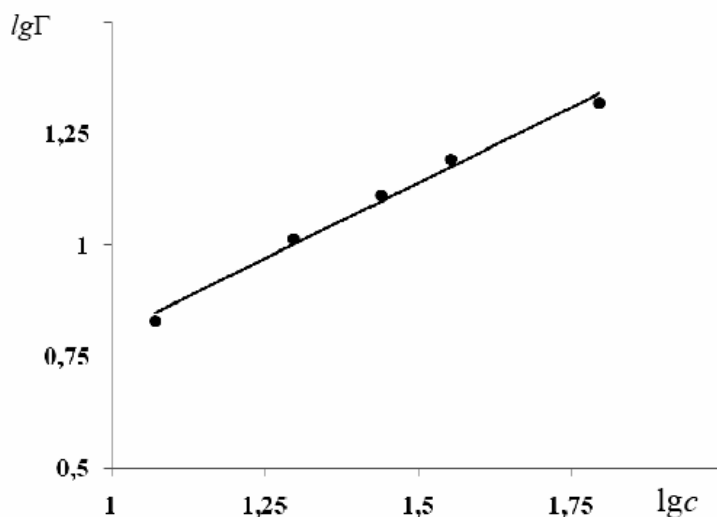


Рис. 4. Сорбция антоцианов экстракта каркаде на обработанной кислотой глине: представление данных в координатах уравнения Фрейндлиха

Компьютерное моделирование сорбции выполняли в программе MS Excell: по заданному распределению сорбционных центров $A_{j,max}$ (нормированному на единицу) рассчитывали суммарную сорбцию при различных равновесных концентрациях ус-

ловного сорбата i . В таком случае возникает возможность сопоставления расчетных параметров (максимальной сорбционной емкости, которая в силу нормировки должна быть равной 1, и константы Ленгмюра) с заданными при моделировании с использованием точек для различных диапазонов степеней заполнения поверхности сорбента.

Экспоненциальное распределение сорбционных центров с центром в середине энергетического диапазона

В данном случае задавали условное начальное значение свободной энергии сорбции и конечное, так, чтобы середина диапазона была постоянной (7.53 кДж/моль). Весь диапазон делили на 10 отрезков, создавая 11 типов центров с равными расстояниями между свободными энергиями сорбции, и экспоненциальным соотношением между их количеством на поверхности сорбента, рис. 5.

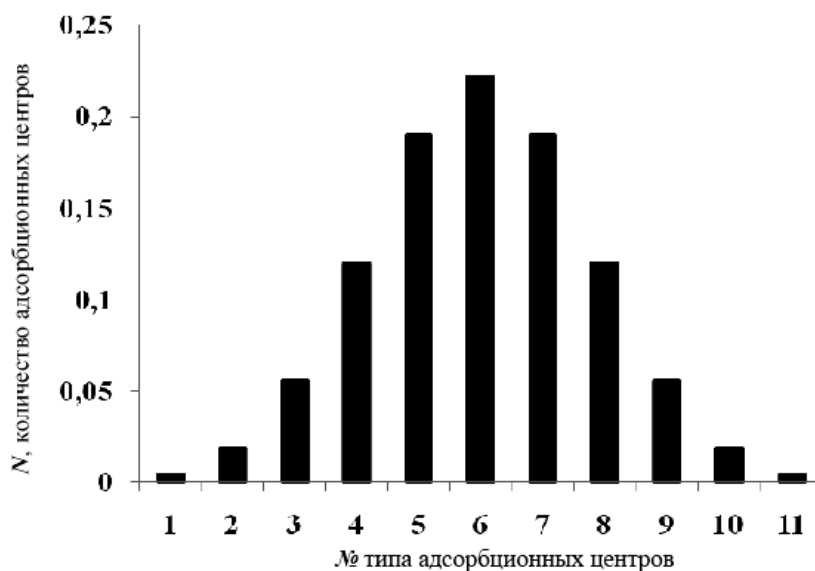


Рис. 5. Экспоненциальное распределение сорбционных центров по энергии

При такой энергетической неоднородности поверхности (даже в диапазоне энергий $0 \div 10$ кДж/моль) в координатах уравнения (1) получается прямолинейная зависимость с высоким корреляционным параметром: $R^2 = 0.99996$, рис. 6.

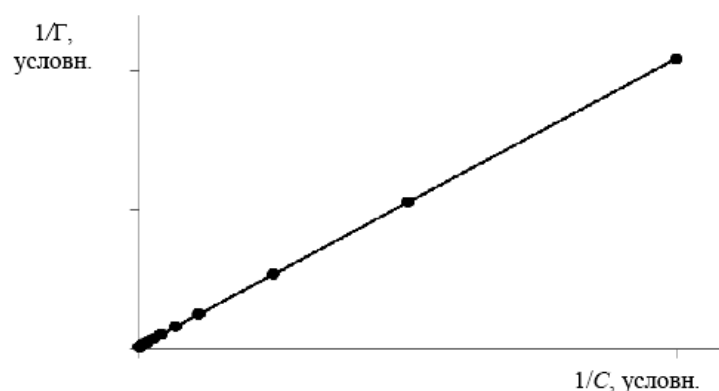


Рис. 6. Условная сорбция на гетерогенной поверхности с экспоненциальным распределением сорбционных центров по энергии

Результаты расчетов сорбционных параметров для подобного варианта распределения адсорбционных центров представлены в табл. 1. Как видно из представленных данных:



- а) гетерогенность сказывается в заметном занижении расчетной величины суммарной поверхности, причем это снижение увеличивается с расширением диапазона энергетической гетерогенности;
- б) погрешность определения суммарной поверхности больше при использовании диапазонов с меньшей степенью заполнения; для расчета лучше использовать экспериментальные данные, найденные для средних или больших степеней заполнения;
- в) при небольших степенях заполнения, как и следовало предполагать, расчетные значения константы Ленгмюра выше, чем для больших степеней заполнения.

Таблица 1

Параметры сорбционных процессов при экспоненциальном распределении адсорбционных центров по энергии

Энергетический диапазон, кДж/моль	Заданные параметры, 7.53 кДж/моль		Расчетные параметры при степени заполнения адсорбционных центров			
			0-1.0	0-0.2	0.2-0.6	0.5-0.9
0 – 10000	1	Γ_{max}	0.891	0.679	0.856	0,963
	1 ÷ 56.68	$K(i)$	11.77	14.32	10.60	8,06
	R^2		0.99996	1	0.99954	0.99880
2500 – 7500	1	Γ_{max}	0.946	0.896	0.959	0,989
	1 ÷ 20.66	$K(i)$	8.47	8.96	8.20	7.66
	R^2		1	1	0.99997	0.99989
3750 – 6250	1	Γ_{max}	0.984	0.970	0.977	0.996
	1 ÷ 12.46	7.53	7.76	7.87	7.81	7.55
	R^2		1	1	1	0.99999

Равномерное распределение сорбционных центров во всем энергетическом диапазоне

Из результатов моделирования при равномерном распределении адсорбционных центров во всем энергетическом диапазоне (табл. 2) следует, что погрешности в определении максимальной сорбционной емкости выше (в сторону занижения численного значения этого параметра), чем при экспоненциальном распределении.

Таблица 2

Параметры сорбционных процессов при равномерном распределении адсорбционных центров по энергии

Энергетический диапазон, кДж/моль	Заданные параметры, 7.53 кДж/моль		Расчетные параметры при степени заполнения адсорбционных центров			
			0-1.0	0-0.2	0.2-0.6	0.5-0.9
0 – 10000	1	Γ_{max}	0.684	0.498	0.685	0.912
	1 ÷ 56.68	$K(i)$	22.0343	30.65	19.53	8.49
	R^2		0.99996	0.99999	0.999712	0.98861
2500 – 7500	1	Γ_{max}	0.842	0.736	0.908	0.989
	2.74 ÷ 20.66	$K(i)$	10.65	12.22	8.29	7.74
	R^2		0.9998	1	0.99999	0.99787
3750 – 6250	1	Γ_{max}	0.919	0.870	0.977	0.966
	5.03 ÷ 12.46	$K(i)$	8.26	8.73	7.81	7.27
	R^2		1	1	1	0.99930

При этом наивысшие коэффициенты корреляции соответствуют данным при



небольших степенях заполнения, дающим наименьшую оценку максимальной емкости. Как и в предыдущем случае, погрешность расчетов заметно снижается при уменьшении диапазона неоднородности.

Распределение сорбционных центров с экспоненциальным изменением числа центров при росте энергии адсорбции на них

Характер монотонного экспоненциального распределения адсорбционных центров по энергии может быть двояким, рис. 7, – с уменьшением (а) или с увеличением (б) числа центров по мере роста энергии взаимодействия с сорбатом.

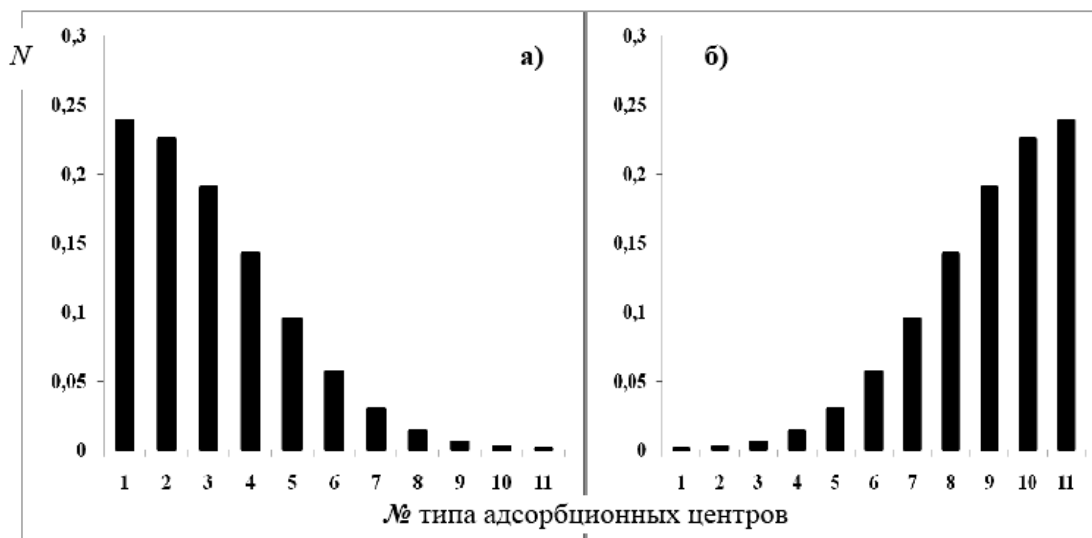


Рис. 7. Монотонное экспоненциальное изменение числа сорбционных центров по энергии

О погрешностях определения параметров сорбции в этих случаях можно судить по данным, приведенным в табл. 3 и табл. 4.

Таблица 3

Параметры сорбционных процессов при экспоненциальном уменьшении числа адсорбционных центров с ростом энергии сорбции

Энергетический диапазон, кДж/моль	Заданные параметры, 7.53 кДж/моль		Расчетные параметры при степени заполнения адсорбционных центров				
			0-1.0	0-0.2	0.2-0.6	0.5-0.9	
0 – 10000	1	Γ_{max}	0.773	0.571	0.835	0.972	
	1 ÷ 56.68		$K(i)$	4.02	5.56	3.30	2.33
			R^2	0.99925	0.99994	0.99992	0.99851
2500 – 7500	1	Γ_{max}	0.952	0.883	0.943	0.994	
	2.74 ÷ 20.66		$K(i)$	4.67	5.72	4.65	4.14
			R^2	0.99995	0.99999	0.99997	0.99993
3750 – 6250	1	Γ_{max}	0.990	0.971	0.988	0.998	
	5.03 ÷ 12.46		$K(i)$	5.74	5.86	5.72	5.58
			R^2	0.9999	1	0.99999	0.99999

При анализе расчетных параметров оказывается, что погрешности несколько меньше для экспоненциального роста числа центров с увеличением энергии сорбции. Но ни в одном из рассмотренных случаев экспериментальные данные не могли быть удовлетворительно описаны по уравнению Фрейндлиха более чем в 20%-ном интервале по степени заполнения сорбционных центров.



Таблица 4

**Параметры сорбционных процессов при экспоненциальном
увеличении числа адсорбционных центров с ростом энергии сорбции**

Энергетический диапазон, кДж/моль	Заданные параметры, 7.53 кДж/моль		Расчетные параметры при степени заполнения адсорбционных центров			
			0-1.0	0-0.2	0.2-0.6	0.5-0.9
0 – 10000	1	Γ_{max}	0.869	0.786	0.875	0.960
	1 ÷ 56.68	$K(i)$	35.3	39.3	34.0	27.4
	R^2		0.99999	1	0.99980	0.99820
2500 – 7500	1	Γ_{max}	0.945	0.918	0.956	0.988
	2.74 ÷ 20.66	$K(i)$	15.4	15.8	15.0	14.0
	R^2		1	1	1	0.99990
3750 – 6250	1	Γ_{max}	0.988	0.977	0.989	0.997
	5.03 ÷ 12.46	$K(i)$	10.4	10.6	10.4	10.2
	R^2		1	1	1	0.9999

В настоящей работе было использовано распределение адсорбционных центров по энергии, в то время как для обоснования уравнения Фрейндлиха использовали положение об экспоненциальном снижении энергии сорбции по мере заполнения поверхности. Такой подход не так просто интерпретировать, поскольку характер распределения адсорбционных центров для такого положения не очевиден. Для выяснения этого аспекта в работе также было использовано компьютерное моделирование, в котором дифференциальные мольные теплоты сорбции рассчитывали по формуле:

$$Q_M^{\Sigma}(\alpha) = \frac{\sum_{n=1}^{11} Q_n [\theta_n(c_{\alpha} + 0.1c_{\alpha}) - \theta_n(c_{\alpha})]}{\sum_{n=1}^{11} [\theta_n(c_{\alpha} + 0.1c_{\alpha}) - \theta_n(c_{\alpha})]}$$

где c_{α} – равновесная концентрация сорбата при степени заполнения, равной α ;
 θ_n – степень заполнения n -ого типа сорбционных центров с энергией сорбции Q_n .

Полученные результаты для двух рассматриваемых вариантов экспоненциального распределения сорбционных центров представлены на рис. 8.

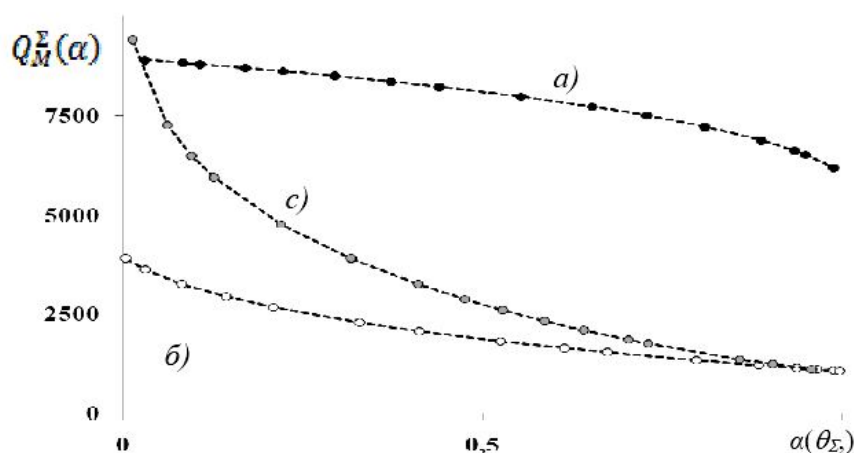


Рис. 8. Зависимость дифференциальной теплоты сорбции от степени заполнения



И в первом случае (а, рис. 8), когда число центров с ростом энергии сорбции уменьшается, а во втором – с противоположным распределением (б, рис. 8), по мере заполнения сорбционных мест дифференциальная теплота сорбции уменьшается. Однако с экспоненциальной зависимостью согласуются только параметры для случая а. Для более крутого спада кривой изменения дифференциальной теплоты сорбции необходимо сместить центр экспоненциального распределения за границы диапазона: для этого на распределении а рис. 7 нужно сместить нумерацию вправо на одну позицию, что приводит к ветви с на рис. 8, если одновременно вдвое увеличить и диапазон энергии сорбции. Такое изменение должно привести к наибольшим отклонениям от уравнения Ленгмюра и более соответствовать положениям, используемым для обоснования уравнения Фрейндлиха. Однако, и в этом случае уравнение (2) намного точнее описывает набор полученных расчетных параметров, рис. 9, по сравнению с оценкой данных в координатах уравнения (3), рис. 10.

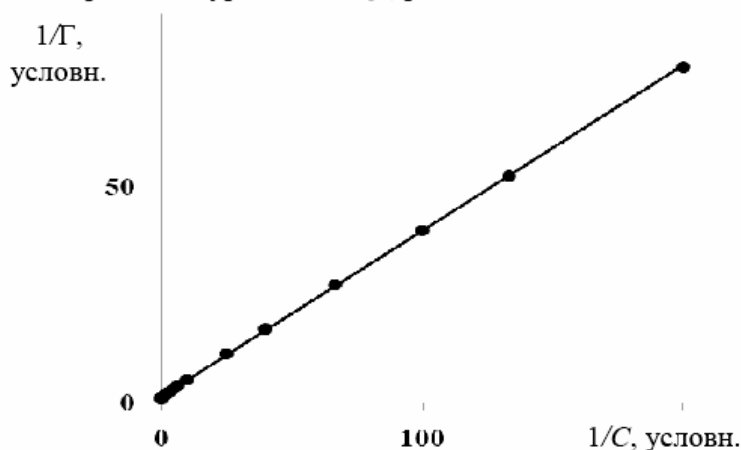


Рис. 9. Параметры сорбции на гетерогенной поверхности со смещенным экспоненциальным распределением в координатах уравнения Ленгмюра

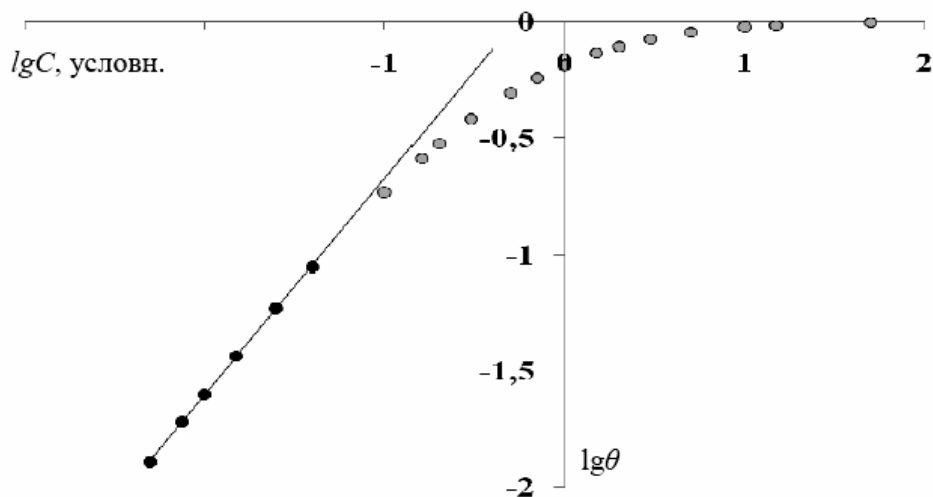


Рис. 10. Параметры сорбции на гетерогенной поверхности со смещенным экспоненциальным распределением в координатах уравнения Фрейндлиха

Отметим, что на рис.10 можно провести прямую линию, удовлетворительно аппроксимирующую реальную зависимость лишь в диапазонах шириной порядка 10 – 20 % по степени заполнения поверхности.



Заключение

Таким образом, анализ экспериментальных данных для получения количественных параметров сорбции можно выполнять в координатах уравнения Ленгмюра даже при значительной гетерогенности поверхности сорбентов в условиях локализованной сорбции. При этом следует учитывать, что оценка суммарной сорбционной емкости может быть заниженной, что не удивительно, поскольку вначале заполняются центры с более высокой энергией сорбции, и, соответственно, расчет приводит к получению более высоких значений усредненных коэффициентов Ленгмюра.

Применимость уравнения Фрейндлиха к случаю экспоненциального снижения дифференциальной энергии сорбции при увеличении степени заполнения поверхности не обоснована (на что указывалось также и в работе [7]) – удовлетворительное соответствие может быть получено лишь в узком диапазоне степеней заполнения поверхности.

Список литературы

1. Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquérol J., Siemienińska T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity // *Pure Appl. Chem.* – 1985. – Vol. 57. – P. 603-619.
2. Sangwichien C., Aranovich G.L., Donohue M.D. Density functional theory predictions of adsorption isotherms with hysteresis loops // *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects.* – 2002. – Vol. 206. – P. 313-320.
3. Borówko M. Adsorption on heterogeneous surfaces / In «Adsorption. Theory, modeling and analysis». Surfactant science series. Vol. 107. Ed. by Jozsef Tóth. – 2002. Marcell Dekker, Inc. – P. 105-174.
4. Yang R.T. Adsorbents: Fundamentals and applications. Published by John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey. – 2003. – P.19.
5. Дейнека В.И., Гостищев И.А., Дейнека Л.А. Моделирование локализованной адсорбции на гетерогенных поверхностях // Сорбенты как фактор качества жизни и здоровья: материалы III Междунар. научн. конф. (Белгород, 22-24 сентября 2008 г.) – Белгород: Изд-во БелГУ, 2008. – С.150-153.
6. Giusti M.M., Wrolstad R.E., Characterization and measurement with UV-visible spectroscopy. Unit F2.2, Ch. 2. / In «Current Protocols in Food Analytical Chemistry». S. King, M. Gates & L. Scalettar (Ed.). John Wiley & Sons, Inc. – New York, 2000. – P. F1.2.1–F1.2.13.
7. Cooney D.O. On the basis for the Freundlich adsorption isotherm // *Chem. Eng. Commun.* – 1990. – Vol. 94. – P. 27-34.

SORPTION MODELLING UPON ENERGETICALLY HETEROGENEOUS SURFACES

**V.I. Deineka,
A.N. Chulkov,
L.A. Deineka**

*Belgorod State University
Pobedy Str., 85, Belgorod,
308015, Russia
E-mail: deineka@bsu.edu.ru*

A computer modeling of sorption processes was explored for localized sorption upon energetically heterogeneous surfaces of the given sorption energy distribution types. Discrepancies between the sorption parameters computed according to Langmuir equation are studied. Application of Freundlich equation for the calculations is discussed.

Key words: modelling, sorption, surface energetically heterogeneous of sorbent, Langmuir equation, Freundlich equation.