

А. М. ВОЛОЩУК, академик М. М. ДУБИНИН

О КИНЕТИКЕ АДсорбЦИИ НЕОДНОРОДНОПОРИСТЫМИ АДСОРБЕНТАМИ

При изучении скорости адсорбции газов и паров различными адсорбентами обычно анализируются экспериментальные кинетические кривые, характеризующие изменение адсорбции со временем. Если скорость адсорбции определяется переносом вещества внутри гранул адсорбента, то для анализа и интерпретации исходных экспериментальных данных используются, как правило, решения уравнений нестационарной диффузии⁽¹⁾. Такой подход широко применяется для описания скорости адсорбции газов и паров адсорбентами самой различной природы. Вместе с тем диффузионные уравнения, игнорирующие детали структуры адсорбентов, справедливы, строго говоря, только для однороднопористых адсорбентов. Поскольку большинство реальных адсорбентов не относятся к этой категории, применение обычных диффузионных уравнений не всегда позволяет разумно представить экспериментальные данные по кинетике адсорбции.

Примером очевидно неоднороднопористых адсорбентов могут служить формованные цеолиты, активные угли, обладающие молекулярно-ситовыми свойствами, а также некоторые виды ионообменных смол. Помимо первичной микропористой структуры кристаллов, обуславливающих адсорбционные свойства цеолитов, в гранулах цеолитов существует также вторичная пористая структура, образованная зазорами между контактирующими кристаллами цеолита, т. е. система транспортных пор. Таким образом, для описания кинетики адсорбции цеолитами и аналогичными им адсорбентами более оправданной представляется модель пористого тела с бидисперсным распределением пор по размерам. Для случая линейных изотерм адсорбции бидисперсная модель нестационарной диффузии рассмотрена в работе⁽²⁾. Наиболее полно вопросы макрокинетики физической адсорбции в гранулах адсорбентов с бидисперсной пористой структурой изложены в работе⁽³⁾. Основанием для такого рассмотрения служат существенно различные величины коэффициентов диффузии в транспортных (макро и переходных) и микропорах адсорбентов. При этом обычно применяемые диффузионные уравнения соответствуют только предельным случаям, когда скорость адсорбции лимитируется либо диффузией в микропорах кристаллов цеолитов, либо переносом в транспортных порах гранул. Так, в работах⁽⁴⁻⁶⁾ при анализе экспериментальных данных по кинетике адсорбции паров *n*-гексана, бензола^(4, 5) и воды⁽⁶⁾ цеолитами СаА и NaХ принимается схема так называемой послойной отработки зерна⁽⁷⁾, предполагающая, что скорость адсорбции лимитируется переносом вещества в транспортных порах гранул. Другой крайний случай представлен в работах⁽⁸⁻¹⁰⁾, где показано, что скорость адсорбции азота, водорода и нормальных углеводородов цеолитами СаА и СаNaА в условиях опытов определяется исключительно диффузией в кристаллах цеолита. Можно назвать также некоторые экспериментальные работы по кинетике адсорбции, где, по всей видимости, наблюдается промежуточный случай^(11, 12), о чем можно судить по характеру зависимости эффективных коэффициентов диффузии, определяемых из кинетических опытов с гранулами различных размеров, от размера гранул адсорбента.

Однако для определения характера переноса вещества в гранулах цеолитов обычно применяют косвенные методы анализа. При «послойной отработке» зерен цеолитов критерием правильности подхода к обработке экспериментальных данных служит применимость соответствующего кинетического уравнения для описания экспериментальных кинетических кривых ⁽⁶⁾. В работах ^(9, 10) вывод о лимитирующей роли диффузии в кристаллах цеолитов основывается на совпадении величин D/r^2 , определяемых из кинетических опытов для кристаллических порошков и формованных гранул цеолитов. Такой же вывод делается в работе ⁽⁸⁾ из независимости скорости адсорбции от размеров гранул цеолитов и давления газа.

С нашей точки зрения, представляет принципиальный интерес возможность прямого наблюдения и анализа характера переноса адсорбтива в формованных цеолитах. Для этой цели нами был применен метод рентгеновской диакопии, выбор которого обусловлен, прежде всего, его наглядностью, позволяющей достаточно четко разделить возможные предельные случаи, когда скорость адсорбции вещества гранулированными цеолитами определяется либо преимущественно переносом в транспортных порах гранул, либо исключительно скоростью диффузии в кристаллах цеолита. В первом из указанных случаев, при достаточно крутой изотерме адсорбции, будет иметь место послойная отработка зерна. На рентгеновском снимке гранулы адсорбента это должно выразиться в образовании и перемещении по зерну четкого, интенсивно поглощающего рентгеновские лучи «фронта» адсорбции. Такая картина наблюдалась, например, при применении рентгеновской диакопии для изучения сравнительной роли диффузии в газовой фазе и миграции адсорбата по поверхности при адсорбции паров бромистого этила гранулами активного угля ⁽¹³⁾. В противоположность этому, во втором предельном случае следует ожидать постепенной равномерной отработки всей гранулы цеолита, что должно выглядеть как непрерывное равномерное изменение интенсивности поглощения рентгеновских лучей всем зерном в целом.

Вероятность реализации одного из возможных предельных случаев в каждом конкретном опыте будет определяться характерными временами диффузионной релаксации в кристаллах τ_k и гранулах τ_r цеолитов, которые пропорциональны отношениям r_k^2/D_k и r_r^2/D_r . Здесь D_k и D_r — эффективные коэффициенты диффузии в микро и транспортных порах цеолита, а r_k и r_r — характерные размеры кристаллов и гранул цеолита. Анализ возможных интервалов изменения D_k , D_r , r_k и r_r (см., например ⁽²⁾) показывает, что мы имеем самый широкий спектр величин τ_k и τ_r , т.е., в зависимости от условий эксперимента и используемой системы адсорбент — адсорбат, может быть получен любой из рассмотренных выше крайних случаев.

В наших опытах в качестве адсорбентов использовались гранулированные цеолиты типа CaA, CaX и NaX в форме цилиндров с изолированной боковой поверхностью диаметром 3 мм и длиной от 2 до 5 мм. Адсорбция осуществлялась из потока газа-носителя (азот) при комнатной температуре. Поток предварительно очищенного и осушенного газа-носителя насыщался до определенной концентрации адсорбтивом и омывал гранулы цеолитов, помещенные в стеклянную сорбционную трубку. Скорость потока изменялась, в пересчете на полное сечение трубки, в интервале 0,1—1,0 м/сек. В качестве адсорбируемых веществ были взяты иодистый метил, иодистый этил, бромистый этил и бромбензол, концентрация которых в потоке азота изменялась от $5 \cdot 10^{-3}$ до 1 ммоль/л (P/P_s от 0,03 до 0,7). Через определенные промежутки времени трубка с образцами цеолитов облучалась рентгеновскими лучами. Источником рентгеновского излучения служила рентгеновская трубка 2БДМ-75.

Для цеолитов типа X во всех опытах наблюдалась отчетливая картина послойного заполнения гранул. Это однозначно указывает на то, что для цеолитов этого типа, с большими размерами входных окон, основное со-

противление массопереносу сосредоточено в транспортных порах гранул. Поведение цеолитов СаА (размер входных окон $\sim 5\text{\AA}$) не столь однообразно и, в зависимости от образца цеолита и условий опыта, удалось наблюдать самые различные картины адсорбционного заполнения гранул цеолита.

На рис. 1 представлены результаты одного из опытов, который проводился при следующих условиях. Адсорбенты — три образца гранулированных цеолитов СаА, обозначаемые в дальнейшем СаА-1, СаА-2 и СаА-3. Образцы отличаются тем, что при их получении применялись различные связующие добавки, а также различные способы формирования и режимы термической обработки гранул. Адсорбтив — подистый этил, концентрация

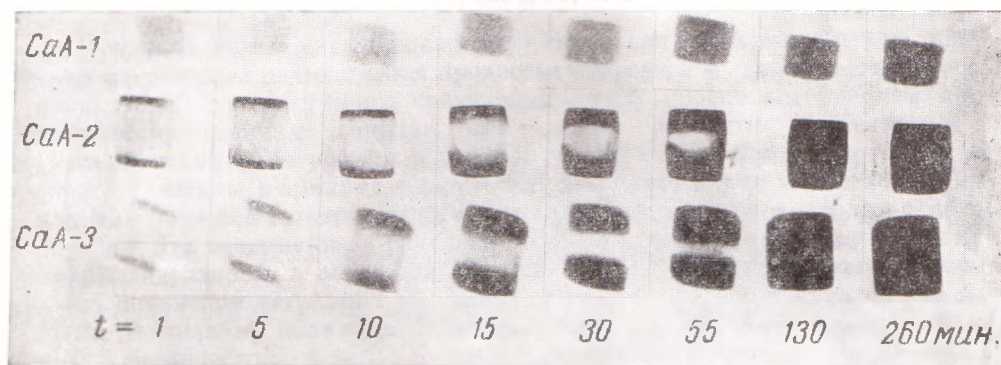


Рис. 1. Распределение иодистого этила в гранулах формованных цеолитов СаА в последовательные промежутки времени

которого в потоке азота составляла ~ 1 ммол/л. Скорость потока $\sim 0,3$ м/сек. Анодный ток трубки 5 ма. Время экспозиции 3 сек.

Совершенно очевидно, что при адсорбции иодистого этила из потока азота цеолитом СаА-1 скорость процесса определяется диффузией в кристаллах цеолита. Столь же очевидно и то, что в случае образца СаА-2 скорость адсорбции лимитируется переносом в транспортных порах гранулы. Поведение цеолита СаА-3 является в какой-то степени промежуточным, поскольку одновременно с продвижением зоны поглощения вещества (которая в этом случае существенно размыта по сравнению с образцом СаА-2), характерным для послойной отработки, наблюдается постепенное потемнение самой зоны поглощения, что говорит о заметной роли диффузии в кристаллах цеолита.

Целью настоящего сообщения не является анализ конкретных причин, определяющих то или иное поведение системы адсорбтив — адсорбент в тех или иных условиях опыта. Этот вопрос заслуживает отдельного рассмотрения. В данном случае мы только хотели показать, что при анализе экспериментальных данных по кинетике адсорбции газов и паров реальными адсорбентами, такими как гранулированные цеолиты, необходимо учитывать неоднородность пористой структуры и связанный с этим сложный характер массопереноса в адсорбентах такого типа. Это приводит к существенному отличию поведения реальных адсорбентов от их идеальных моделей, обычно используемых при выводе теоретических уравнений кинетики адсорбции.

Авторы выражают глубокую благодарность П. П. Золотареву и И. Т. Ерашко за обсуждение работы.

Институт физической химии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
14 V 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. Crank, The Mathematics of Diffusion, Oxford, 1956.
- ² E. Ruckenstein, A. S. Vaidynathan, G. R. Youngquist, Chem. Eng. Sci., 26, 9, 1305 (1971).
- ³ П. П. Золотарев, М. М. Дубинин, ДАН, 210, № 1 (1972).
- ⁴ Н. И. Алексеев, Д. П. Тимофеев, Е. М. Шарифова, ЖФХ, 40, 1, 238 (1966).
- ⁵ Д. П. Тимофеев, Н. А. Твердохлеб, ЖФХ, 40, 9, 2351 (1966).
- ⁶ Д. П. Тимофеев, Н. А. Твердохлеб, И. Т. Ерашко, ЖФХ, 43, 1, 253 (1969).
- ⁷ Д. П. Тимофеев, ЖФХ, 39, 11, 2735 (1965).
- ⁸ А. М. Толмачев, Т. В. Зотова, Н. Н. Зуева, ЖФХ, 46, 5, 1250 (1972).
- ⁹ D. M. Ruthven, K. F. Loughlin, Chem. Eng. Sci., 26, 8, 1145 (1971).
- ¹⁰ E. F. Kondis, J. S. Dranooff, Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop., 10, 1, 108 (1971).
- ¹¹ Н. В. Кельцев, Л. А. Коваленко, Ю. И. Шумяцкий, Теоретич. основы хим. технол., 1, 5, 648 (1967).
- ¹² R. E. Eberly, Ind. Eng. Chem. Product Res. Develop., 8, 2, 140 (1969).
- ¹³ Д. П. Тимофеев, А. А. Воскресенский, ДАН, 122, № 3, 434 (1958).