



УДК 541.183

Расчет изотермы абсолютной адсорбции бинарного раствора на цеолите NaX на основе экспериментально определенных предельных величин адсорбции адсорбатов

Якубов Э.С.

ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва

Поступила в редакцию 19.05.2017 г.

Рассматривается приближенный метод расчета индивидуальной изотермы абсолютной адсорбции бинарного раствора неэлектролитов на микропористом адсорбенте. Приводится подробный вывод основных формул метода. Исходными данными являются изотерма избыточной адсорбции и предельные величины адсорбции чистых компонентов. Последние получены пикнометрическим методом. Дается его описание, а также результаты измерений. Метод расчета опробован на 4 экспериментально измеренных изотермах абсолютной адсорбции. Получено довольно хорошее согласие между рассчитанными и экспериментальными данными.

Ключевые слова: абсолютная адсорбция, избыточная адсорбция, предельные величины адсорбции.

The calculation of the absolute adsorption isotherm of binary solution on zeolite NaX based on the experimental limiting adsorption values of pure adsorbates

Jakubov E.S.

A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow

Adsorption from solution of nonelectrolytes by microporous adsorbents such as zeolites is not only of practical interest. Because of the well-defined internal structure of zeolite, it can be a good model system which provides the possibility to measure absolute adsorption in a direct experiment. Such data may lead to a better understanding the properties of the liquid solution in the micropores. Whereas the excess adsorption isotherm can easily be measured, the exact determination of the absolute adsorption isotherm requires rather painstaking and time-consuming experiments. So the main problem is to convert excess adsorption data to the absolute adsorption isotherm. The purpose of this work was to suggest an approximate simple method for determining the absolute adsorption isotherm for solutions using as initial data the excess adsorption isotherm and the limiting (absolute) adsorption values for pure components of binary solutions m_1 and m_2 which are much easier to measure than absolute adsorption isotherms of solutions. The method is based on the Dubinin-Radushkevich equation modified for adsorption from solutions. The equation gives the concentration dependence of the absolute adsorption of solution w^s and includes two parameters m_1 and m_2 and two constants k and n which can be determined if the c_{1m} value (the concentration corresponding to the maximum excess adsorption) is known. Thus, the modified Dubinin-Radushkevich equation is a non-fitting three-parameter one. The detailed derivation of formulas for calculation of constants k and n is given. The values m_1 and m_2 are measured by the pycnometric method. The experimental set-up is described and the procedure and results are reported. Thus, to calculate the absolute (individual) adsorption isotherm w_1^s by suggested method, one has to determine c_{1m} from the excess adsorption isotherm w_1^e then calculate w^s and finally using

the well-known expression relating w_1^e to w_1^s find the latter. The method is tested by 4 absolute adsorption isotherms measured earlier experimentally. The calculated values agree very well with the experimental ones (the deviations do not exceed 1.5-2.0 %). The results can be used for calculation of the main physicochemical characteristics of the adsorption phase.

Keywords: absolute adsorption, excess adsorption, limiting adsorption values.

Введение

В последние годы все большее внимание уделяется использованию величины абсолютной адсорбции при термодинамическом анализе различных адсорбционных систем [1-3]. Хотя этот подход не является новым [см., например, 4,5], постоянное обращение к этой проблеме есть свидетельство понимания адсорбционным сообществом недостаточности для микропористых адсорбентов использования только избыточных изотерм адсорбции для термодинамического анализа.

Основным ограничением термодинамического формализма на основе абсолютной адсорбции является то, что она, как правило, не может быть измерена непосредственно в эксперименте для произвольного адсорбента. Однако, в случае строго микропористого адсорбента, например, цеолита можно измерить абсолютную адсорбцию не привлекая каких-либо допущений, кроме предположения о существовании адсорбционной фазы. Так, ранее нами гравиметрическим методом были измерены изотермы абсолютной адсорбции следующих адсорбционных систем: п-ксилол+н-октан+NaX [6], этанол+бензол+NaX [7], бензол+циклогексан+NaX [8] и тетрадецен-1+н-додекан+NaX [9].

Следует отметить, что в отличие от изотермы избыточной адсорбции, которую можно относительно легко измерить, экспериментальное определение абсолютной адсорбции представляет собой довольно трудоемкий процесс. Учитывая данное обстоятельство, нами ранее был предложен метод оценки изотермы абсолютной адсорбции бинарного раствора на микропористом адсорбенте. Основными исходными данными в этом методе являются предельные величины адсорбции чистых компонентов. Краткое сообщение об указанном методе опубликовано в [10], причем основные расчетные формулы были даны, к сожалению, без вывода.

В настоящей работе дается полный вывод основных расчетных формул метода оценки изотерм абсолютной адсорбции, представлены предельные величины адсорбции индивидуальных компонентов вышеуказанных адсорбционных систем, измеренные пикнометрическим методом. Дано описание экспериментальной установки и процедуры проведения измерений. Экспериментальные изотермы абсолютной адсорбции сравниваются с рассчитанными по предложенному методу.

Теоретическая часть

Анализ экспериментальных данных по изотермам полного содержания указанных выше адсорбционных систем позволяет предположить, что в пределах экспериментальных ошибок при концентрации c_{1m} , соответствующей максимальной избыточной адсорбции, справедливы соотношения

$$D_1 = \left(\frac{dw_1^s}{dc_1} \right)_{c_1=c_{1m}} = m_1 \quad (1)$$

$$\text{и} \quad D = \left(\frac{dw^s}{dc_1} \right)_{c_1=c_{1m}} = m_1 - m_2, \quad (2)$$

где w_1^s и w^s - изотермы полного содержания предпочтительно адсорбирующегося компонента и раствора (в мг/г), соответственно; m_1 и m_2 - предельные величины адсорбции (в мг/г); c_1 - равновесная концентрация 1-го компонента в объемной фазе (в массовых долях). Из соотношений (1) и (2) следует справедливость следующего выражения

$$D_2 = \left(\frac{dw_2^s}{dc_1} \right)_{c_1=c_{1m}} = -m_2 \quad (3)$$

Ниже приводится вывод расчетных формул предлагаемого приближенного метода.

Продифференцируем по c_1 известное соотношение (4), связывающее избыточную адсорбцию w_1^e с абсолютной,

$$w_1^e = w^s(c_1^s - c_1) = w_1^s - w^s c_1 \quad (4)$$

$$\frac{dw_1^e}{dc_1} = \frac{dw_1^s}{dc_1} - \frac{dw^s}{dc_1} c_1 - w^s$$

Учитывая соотношения (1) и (2), а также тот факт, что при концентрации c_{1m} производная $\frac{dw_1^e}{dc_1}$ равна нулю, получаем следующее выражение

$$w_m^s = m_1 - (m_1 - m_2) c_{1m}, \quad (5)$$

где w_m^s - значение абсолютной адсорбции раствора в точке c_{1m} и, как следует из формулы (5), для его расчета достаточно знание предельных величин адсорбции.

Итак, на кривой $w^s(c_1)$ нам известны три точки: m_2 , w_m^s и m_1 , с помощью которых можно аппроксимировать всю кривую. С этой целью мы предлагаем использовать уравнение типа Дубинина-Радушкевича, модифицированное применительно к адсорбции из растворов,

$$w^s = m_2 + (m_1 - m_2) \exp(-k |\ln c_1|^n), \quad (6)$$

где k и n - константы, для определения которых достаточно знание значения величины c_{1m} .

Действительно, эти константы могут быть определены следующим образом. Дифференцируя уравнение (6) по c_1 , получаем

$$\frac{dw^s}{dc_1} = (m_1 - m_2) \exp\{-k(-\ln c_1)^n\} \{-kn(-\ln c_1)^{n-1}(-1/c_1)\}$$

С учетом соотношения (2) в точке c_{1m} имеем

$$(m_1 - m_2) = (m_1 - m_2) \exp\{-k(-\ln c_{1m})^n\} \{-kn(-\ln c_{1m})^{n-1}(-1/c_{1m})\}$$

или
$$\exp\{-k(-\ln c_{1m})^n\} \left(\frac{kn}{c_{1m}} (-\ln c_{1m})^{n-1} \right) = 1$$

Отсюда имеем

$$k = \frac{c_{1m}}{n(-\ln c_{1m})^{n-1} \exp\{-k(-\ln c_{1m})^n\}} \quad (7)$$

Для того чтобы избавиться от константы k в правой части уравнения (7), воспользуемся уравнением (6), из которого следует, что в точке c_{1m} имеем

$$\exp\{-k(-\ln c_{1m})^n\} = \frac{w_m^s - m_2}{m_1 - m_2}$$

С учетом этого уравнение (7) принимает вид

$$k = \frac{c_{1m}(m_1 - m_2)}{n(-\ln c_{1m})^{n-1}(w_m^s - m_2)} \quad (8)$$

Далее, вычитая из обеих частей уравнения (5) m_2 , имеем

$$\begin{aligned} w_m^s - m_2 &= m_1 - m_2 - (m_1 - m_2)c_{1m} \\ \frac{w_m^s - m_2}{m_1 - m_2} &= 1 - c_{1m} \end{aligned} \quad (9)$$

Подстановка (9) в (8) дает

$$k = \frac{c_{1m}}{n(-\ln c_{1m})^{n-1}(1 - c_{1m})} \quad (10)$$

Следующий шаг - вывод выражения для константы n . Для этого подставим формулу (10) в исходное уравнение (6). Тогда в точке c_{1m} имеем

$$\begin{aligned} w_m^s &= m_2 + (m_1 - m_2) \exp\left\{-\frac{c_{1m}(-\ln c_{1m})^n}{n(-\ln c_{1m})^{n-1}(1 - c_{1m})}\right\} = \\ &= m_2 + (m_1 - m_2) \exp\left\{-\frac{c_{1m}(-\ln c_{1m})}{n(1 - c_{1m})}\right\} \\ \text{или} \quad \frac{w_m^s - m_2}{m_1 - m_2} &= \exp\left\{-\frac{c_{1m}(-\ln c_{1m})}{n(1 - c_{1m})}\right\} \end{aligned}$$

С учетом соотношения (9) последнее выражение принимает вид

$$(1 - c_{1m}) = \exp\left\{-\frac{c_{1m}(-\ln c_{1m})}{n(1 - c_{1m})}\right\} \quad (11)$$

Логарифмирование уравнения (11) дает

$$\ln(1 - c_{1m}) = -\frac{c_{1m}(-\ln c_{1m})}{n(1 - c_{1m})}$$

Отсюда окончательно получаем для константы n следующую формулу

$$n = \frac{c_{1m} \ln c_{1m}}{(1 - c_{1m}) \ln(1 - c_{1m})} \quad (12)$$

Подстановка выражения (12) в соотношение (10) дает

$$\begin{aligned} k &= \frac{c_{1m}(1 - c_{1m}) \ln(1 - c_{1m})}{-c_{1m}(-\ln c_{1m})(-\ln c_{1m})^{n-1}(1 - c_{1m})} = \\ &= -\frac{\ln(1 - c_{1m})}{(-\ln c_{1m})^n} \end{aligned}$$

Итак, окончательно получаем для константы k следующую формулу

$$k = -\frac{\ln(1 - c_{1m})}{(-\ln c_{1m})^n}, \quad (13)$$

где константа n определяется формулой (12).

Таким образом, константы k и n выражаются только через концентрацию c_{1m} , и для расчета по избыточной адсорбции w_1^e индивидуальной изотермы адсорбции w_1^s по предлагаемому методу необходимо прежде всего определить величину

c_{1m} из избыточной изотермы адсорбции, затем рассчитать константы n и k по формулам (12) и (13), далее рассчитать изотерму полного содержания w^s по формуле (6) и, наконец, по уравнению (4) рассчитать w_1^s .

Следует отметить, что принятые при выводе уравнения (5) предположения относятся только к изотермам адсорбции II типа по классификации Шая и Надя [11], поскольку мы не располагаем экспериментальными изотермами полного содержания для систем, избыточные изотермы которых относятся к другим типам. Но, по-видимому, и для последних принятые предположения (соотношения (1) и (2)) также справедливы. Однако для аппроксимации функции $w^s(c_1)$ понадобятся, скорее всего, другие выражения, отличные от (6).

Эксперимент

Предельная величина адсорбции чистой жидкости является важным параметром, необходимым при рассмотрении различных вопросов теории адсорбции растворов на микропористых адсорбентах, в частности при выборе моделей адсорбционного раствора и при пересчете избыточной адсорбции в абсолютную.

Обычный способ определения этой величины состоит в измерении адсорбции индивидуальных паров вплоть до давления насыщенных паров p_s . Недостатком указанного метода является невозможность избежать капиллярной конденсации при p_s во вторичной пористой структуре и необходимость экстраполяции, что связано со значительными ошибками.

Поэтому для определения предельных величин адсорбции был использован в усовершенствованном виде пикнометрический метод, описанный в [12].

Пикнометрический метод основан на взвешивании исследуемой адсорбционной системы, занимающей известный объем. Принципиальная схема установки приведена на рис. 1. Она изготовлена из стекла и состоит из трех частей - измерительной, вспомогательной и системы вакуумирования (на схеме не показана).

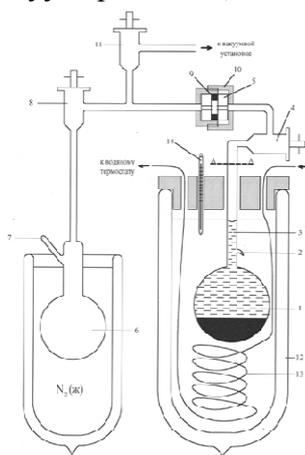


Рис. 1. Пикнометрическая установка для измерения предельных величин адсорбции индивидуальных соединений.

Основным элементом измерительной части является собственно пикнометр, представляющий собой круглодонную колбочку 1 с длинным горлом из калиброванной капиллярной трубки 3, снабженной репером 2.

Вспомогательная часть, служащая для осушки и обезгаживания жидкости, состоит из круглодонной колбы 6 с отростком 7 для заливки жидкости и тефлон-стеклянного крана 8.

Поскольку помимо измерения уровня жидкости в капиллярной трубке 3 необходимо взвешивание пикнометра, то для упрощения этой процедуры измерительная и вспомогательная части соединены через стеклянное фланцевое соединение 5, уплотнение которого осуществляется с помощью кольцевой прокладки (а Witon «O» ring) 9 и металлического винтового соединения с накидной гайкой 10.

Система вакуумирования представляет собой обычный блок, который подсоединяется к установке через тефлон - стеклянный кран 11.

Капиллярная трубка 3 пикнометра предварительно калибруется с помощью тридистиллированной воды в температурном интервале 30-90°C. Кроме того, в отдельном опыте для цеолита NaX определяется коэффициент пересчета массы воздушно - сухого в массу активированного цеолита.

До начала опытов гранулы цеолита засыпаются в пикнометр 1 (~2 грамма). Далее он припаивается к крану 4 по сечению AA, а затем присоединяется к вакуумной установке и откачивается при ~ 450°C в течение 8-10 часов до остаточного давления ~10⁻⁵ мм рт.ст. При закрытом кране 4 пикнометр отсоединяется от вакуумной системы и взвешивается при комнатной температуре. После проведения цикла обезгаживания исследуемой жидкости в колбе 6 путем многократного замораживания под вакуумом и оттаивания она вводится перегонкой в вакууме в пикнометр. Количество введенной жидкости определяется взвешиванием на аналитических весах. Заполненный цеолитом и жидкостью пикнометр помещается в термостатирующий несеребрянный сосуд Дьюара 12 с водой, заданная температура которой поддерживается с помощью змеевика 13, соединенного с водяным термостатом. После установления адсорбционного равновесия при заданной температуре, которая контролируется термометром 14, измеряется расстояние между мениском жидкости и репером 2 с помощью катетометра.

Расчет величины предельной адсорбции проводится по формуле

$$n_{mi}^s = \frac{(m_l - (V - m_z / \rho_z) \rho_l) 1000}{m_z M}, \quad (14)$$

где m_l - масса исследуемой жидкости в пикнометре, V - объем пикнометра до репера, m_z - масса цеолита, ρ_z , ρ_l - плотность цеолита и жидкости, соответственно, M - молекулярная масса жидкости.

Следует отметить, что при расчете по формуле (14) не учитываются вследствие их малости термическое изменение объема цеолита и термическое расширение стекла, а также изменение объема цеолита при адсорбции.

В качестве сорбента использовался кристаллический цеолит NaX /ГОБ-партия 21/ производства ВНИИ НП (г. Н. Новгород). Для тетрадецена-1 и *n*-додекана использовался цеолит NaX производства фирмы VEB Chemiekombinat Bitterfeld (Wolfen, Germany) с отношением Si/Al=1.4.

Все вещества, выбранные в качестве адсорбтивов, подвергались дополнительной очистке: бензол квалификации «спектрально чистый» сушился цеолитом CaA; циклогексан марки «ч.д.а.» сушился цеолитом CaA; этанол абсолютированный, квалификации «х.ч.» перегонялся из колбы с откаченным при 650°C углем СКТ на ректификационной колонке и сушился цеолитом KA; тетрадецен-1 и *n*-додекан марки «pro analysis» фирмы Fluka AG (Buchs, Switzerland) перегонялись на ректификационной колонке и сушились цеолитом NaA; *n*-ксилол квалификации «х.ч.» сушились цеолитом CaA; *n*-октан квалификации «ч.д.а.» сушился цеолитом CaA.

Обсуждение результатов

Как отмечалось в теоретической части, исходными данными для расчета изотерм абсолютной адсорбции по уравнению (6) являются изотермы избыточной адсорбции и предельные величины адсорбции чистых компонентов.

Данные по избыточным изотермам адсорбции взяты из следующих работ: этанол+бензол+NaX (303.15 K) [13], бензол+циклогексан+NaX (338.15 K) [14], тетрадецен-1+*n*-додекан+NaX (303.15 K) [15], *n*-ксилол+*n*-октан+NaX (303.15 K) [6].

Результаты пикнометрических измерений предельных величин адсорбции в мг/г для чистых компонентов вышеуказанных адсорбционных систем приведены в таблице 1.

Таблица 1. Предельные величины адсорбции чистых компонентов исследованных адсорбционных систем, измеренные пикнометрическим методом.

Компоненты бинарного раствора	m_1 , мг/г	m_2 , мг/г	T, K
Этанол (1)/бензол (2)	251.08	236.21	303.15
	241.86	227.14	338.15
	234.95	222.61	363.15
Бензол (1)/циклогексан (2)	236.21	215.45	303.15
	227.16	195.92	338.15
	222.61	185.66	363.15
Тетрадецен-1 (1)/ <i>n</i> -додекан (2)	263.28	205.88	303.15
	253.30	195.88	333.15
	247.41	189.07	363.15
<i>n</i> -ксилол (1)/ <i>n</i> -октан (2)	240.03	196.69	303.15
	235.68	189.72	338.15
	229.31	184.81	363.15

Полученные нами экспериментальные данные по изотермам абсолютной адсорбции вышеуказанных адсорбционных систем позволяют оценить эффективность приближенного метода расчета изотерм абсолютной адсорбции, описанного в теоретической части.

Прежде всего, рассмотрим адсорбционную систему этанол+бензол+NaX при 303.15 K. С помощью программы «Curve Expert» численным дифференцированием экспериментальной изотермы избыточной адсорбции w_1^E (мг/г) находили производную по концентрации c_1 (мас. доли) и приравнивали к нулю. Найденное таким образом значение равновесной концентрации компонента 1 в объемной фазе, соответствующее максимальной избыточной адсорбции, составило $c_{1m} = 0.02060$. Затем в этой точке брали производную от экспериментальной индивидуальной изотермы абсолютной адсорбции w_1^A . Найденное значение m_1 (расч)=252.30 мг/г с высокой точностью (0.48%) совпадает со значением предельной величины адсорбции этанола, полученным пикнометрическим методом и равным m_1 (эсп)=251.08 мг/г.

Таким образом, соотношение (1) выполняется с высокой точностью. Соотношения (2) и (3) также выполняются с точностью не худшей, чем ~0.5 %. Здесь же отметим, что аналогичные результаты получены и для остальных исследованных систем при трех температурах.

Далее по формулам (12) и (13), используя значение $c_{1m} = 0.02060$, определяем значения констант $n = 3.923153$, $k = 1.016765E-04$. Как следует из таблицы 1, для рассматриваемой адсорбционной системы предельные величины адсорбции прини-

мают следующие значения $m_1=251.08$ мг/г и $m_2=236.22$ мг/г. На основе этих данных по формуле (6) находим $w^{\bar{z}}(c_1)$, а по формуле (4) рассчитываем $w_1^{\bar{z}}(c_1)$.

В таблице 2 сравниваются экспериментальные изотермы абсолютной адсорбции этанола из раствора в бензоле на цеолите NaX с рассчитанными по предлагаемому приближенному методу. Там же приводится относительная ошибка δ в % :

$$\delta_i(y) = (|y_i^{cal} - y_i^{exp}| / y_i^{exp}) \times 100.$$

Для удобства дальнейшего использования данных таблицы 2 значения адсорбции приведены в ммоль/г, а концентрация в мольных долях.

Таблица 2. Сравнение рассчитанной и экспериментальной изотерм абсолютной адсорбции: этанол+бензол+NaX, 303.15 К, x_1 , мол. доля, n_1^s , ммоль/г, δ_i , %.

x_1	n_1^s , эксп.	n_1^s , расч.	δ_i	x_1	n_1^s , эксп.	n_1^s , расч.	δ_i
0.00014	2.609	2.609	0.00	0.07984	5.173	5.169	0.09
0.00019	3.115	3.115	0.00	0.13083	5.215	5.207	0.15
0.00043	3.567	3.567	0.00	0.25795	5.209	5.197	0.23
0.00099	4.044	4.044	0.00	0.42123	5.349	5.285	1.20
0.01498	5.005	5.005	0.00	0.58126	5.419	5.302	2.15
0.02652	5.077	5.076	0.02	0.75870	5.412	5.335	1.42
0.04242	5.121	5.119	0.04	0.87044	5.418	5.374	0.80

Исходные данные для расчета абсолютной адсорбции для остальных изученных адсорбционных систем приведены ниже. Результаты расчета и экспериментальные данные приведены в таблицах 3 – 5.

Бензол+циклогексан+NaX, 338.15 К:

$$c_{1m}=0.05571, m_1=227.16 \text{ мг/г}, m_2=195.92 \text{ мг/г}, n=2.971961, k=2.452589\text{E-}03.$$

Тетрадецен-1+н-додекан+NaX, 303.15 К:

$$c_{1m}=0.10988, m_1=263.28 \text{ мг/г}, m_2=205.88 \text{ мг/г}, n=2.342069, k=0.0181999.$$

n-Ксилол+n-октан+NaX, 303.15 К:

$$c_{1m}=0.0579, m_1=240.03 \text{ мг/г}, m_2=196.69 \text{ мг/г}, n=2.935716, k=2.758676\text{E-}03.$$

Таблица 3. Сравнение рассчитанной и экспериментальной изотерм абсолютной адсорбции: бензол+циклогексан+NaX, 338.15 К, x_1 , мол. доля, n_1^s , ммоль/г, δ_i , %.

x_1	n_1^s , эксп.	n_1^s , расч.	δ_i
0.00047	0.494	0.494	0.01
0.00065	0.667	0.667	0.01
0.00153	1.152	1.152	0.01
0.00579	1.842	1.842	0.00
0.01267	2.182	2.182	0.01
0.02163	2.373	2.374	0.03
0.03695	2.525	2.526	0.02
0.05276	2.605	2.604	0.03
0.09564	2.698	2.696	0.09
0.14828	2.737	2.738	0.04
0.21410	2.758	2.764	0.21

Таблица 4. Сравнение рассчитанной и экспериментальной изотерм абсолютной адсорбции: тетрадецен-1+*n*-додекан+NaX, 303.15 К, x_1 , мол. доля, n_1^s , ммоль/г, δ_i , %.

x_1	n_1^s , эксп.	n_1^s , расч.	δ_i
0.00144	0.068	0.068	0.10
0.00223	0.112	0.112	0.01
0.00370	0.188	0.188	0.03
0.00459	0.229	0.229	0.05
0.00570	0.274	0.274	0.07
0.00927	0.388	0.388	0.09
0.01455	0.504	0.504	0.08
0.03071	0.695	0.695	0.08
0.09007	0.916	0.917	0.13
0.14181	0.984	0.985	0.04
0.23043	1.046	1.046	0.02
0.82982	1.304	1.278	1.93
0.95232	1.335	1.323	0.87

Таблица 5. Сравнение рассчитанной и экспериментальной изотерм абсолютной адсорбции: п-ксилол+*n*-октан+NaX, 303.15 К, x_1 , мольная доля, n_1^s , ммоль/г, δ_i , %.

x_1	n_1^s , эксп.	n_1^s , расч.	δ_i	x_1	n_1^s , эксп.	n_1^s , расч.	δ_i
0.00113	1.046	1.046	0.002	0.11133	2.059	2.054	0.227
0.00164	1.146	1.146	0.004	0.15133	2.090	2.084	0.320
0.00296	1.295	1.295	0.002	0.21035	2.111	2.112	0.054
0.00439	1.392	1.392	0.005	0.25269	2.129	2.127	0.098
0.00582	1.462	1.462	0.005	0.37177	2.156	2.159	0.142
0.00795	1.541	1.541	0.006	0.47661	2.173	2.181	0.384
0.01147	1.635	1.635	0.000	0.59346	2.216	2.202	0.624
0.02026	1.775	1.774	0.015	0.71910	2.233	2.222	0.489
0.06745	1.997	1.995	0.106	0.91264	2.254	2.250	0.208

Таким образом, как видно из таблиц 2-5, предложенный нами метод позволяет на основе предельных величин адсорбции компонентов бинарного раствора и минимально возможной информации об адсорбционной системе (бинарный раствор неэлектролитов+цеолит NaX), а именно соответствующей максимальной избыточной адсорбции равновесной концентрации объемной фазы, рассчитать с высокой точностью изотерму абсолютной адсорбции раствора, а вместе с данными по избыточной адсорбции перейти к индивидуальным абсолютным изотермам адсорбции.

Заключение

Таким образом, не прибегая к трудоемким экспериментам по измерению абсолютной адсорбции, рассмотренный метод позволяет рассчитать ее с очень хорошей точностью на основе экспериментально более доступных изотерм избыточной адсорбции и предельных величин адсорбции чистых компонентов.

Список литературы

1. Myers A.L., Monson P.A. // *Adsorption*. 2014. Vol. 20. pp.591-622.
2. Brandani S., Mangano E., Sarkisov L. // *Adsorption*. 2016. Vol. 22. pp. 261-276.
3. Pini R. // *Microporous Mesoporous Mater.* 2014. Vol. 187. pp. 40-52.
4. Everett D.H. // *Trans. Faraday Soc.* 1965. Vol. 61. No 11. pp. 2478-2495.

5. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия.1967. 388 с.
6. Larionov O.G., Jakubov E.S. // *Langmuir*. 1988. Vol. 4. No 6. pp. 1223-1229.
7. Larionov O.G., Jakubov E.S.,1991, "Properties of adsorption solution in NaX zeolite", Proceedings, 3d International Conference on Fundamentals of Adsorption, A.B. Mersmann, S.E. Scholl,eds, UET, Inc., N.Y., pp. 475-485.
8. Ларионов О.Г., Якубов Э.С. // *Журн. физ. химии*. 1995. Т. 69. № 11. С. 1998-2002.
9. Jakubov E.S., Larionov O.G. // *Adsorption Science and Technology*. 1998. Vol. 16. No 7. pp. 547-556.
10. Ларионов О.Г., Якубов Э.С. // *Журн. физ. химии*. 1995. Т. 69. № 7. С. 1327-1329.
11. Schay G., Nagy L.G. // *Acta Chim. Acad.Sci. Hung.* 1966. Vol. 50. p. 206.
12. Рахмуков Б.Х., Селиверстова И.И., Серпинский В.В., Фомкин А.А. // *Изв. АН СССР. Сер. Хим.* 1979. № 11. С. 2419-2422.
13. Шаюсупова М.Ш. Дисс. канд. хим. наук. Москва. 1979. 182 с.
14. Ларионов О.Г., Чмутов К.В., Шаюсупова М.Ш. // *Журн. физ. химии*. 1978. Т. 52. С.1527.
15. Herden H., Einicke W.D., Messow U. et al. // *J. Colloid Interface Sci.* Vol. 97. No 2. pp. 565-573.

References

1. Myers A.L., Monson P.A., *Adsorption*, 2014, Vol. 20, pp.591-622.
2. Brandani S., Mangano E., Sarkisov L., *Adsorption*, 2016, Vol. 22, pp. 261-276.
3. Pini R., *Microporous Mesoporous Mater.*, 2014, Vol. 187, pp. 40-52.
4. Everett D.H., *Trans. Faraday Soc.*, 1965, Vol. 61, No 11, pp. 2478-2495.
5. Rusanov A.I., Fazovye ravnovesiya i poverkhnostnye yavleniya, L., Khimiya, 1967, 388 p.
6. Larionov O.G., Jakubov E.S., *Langmuir*, 1988, Vol. 4, No 6, pp. 1223-1229.
7. Larionov O.G., Jakubov E.S.,1991, "Properties of adsorption solution in NaX zeolite", Proceedings, 3d International Conference on Fundamentals of Adsorption, A.B. Mersmann, S.E. Scholl,eds, UET, Inc., N.Y., pp. 475-485.
8. Larionov O.G., Jakubov E.S., *Zhurn. fiz. khimii*, 1995, Vol. 69, No 11, pp. 1998-2002.
9. Jakubov E.S., Larionov O.G., *Adsorption Science and Technology*, 1998, Vol. 16. No 7. pp. 547-556.
10. Larionov O.G., Jakubov E.S., *Zhurn. fiz. khimii*, 1995, Vol. 69, No 7, pp. 1327-1329.
11. Schay G., Nagy L.G., *Acta Chim. Acad.Sci. Hung.* 1966, Vol. 50, p. 206.
12. Rakhmukov B.Kh., Seliverstova I.I., Serpinsky V.V., *Izv. AN, Ser. khim.* 1979, No 11, pp. 2419-2422.
13. Shayusupova M. Sh. Diss. kand. khim. nauk. Moscow, 1979, 182 p.
14. Larionov O.G., Chmutov K.V., Shayusupova M. Sh., *Zhurn. fiz. khimii*, 1978, Vol. 52, p. 1527.
15. Herden H., Einicke W.D., Messow U. et al., *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 97, No 2, pp. 565-573.

Якубов Эдуард Сергеевич – к.х.н., доцент, старший научный сотрудник, Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва

Jakubov Eduard S. – Ph.D. (chemistry), associate prof., senior scientific worker, A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, e-mail: edjakub@mail.ru