

УДК 541. 183

ОПИСАНИЕ КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТИ КОМПОНЕНТОВ ОБЪЕМНЫХ И АДсорБИРОВАННЫХ В МИКРОПОРАХ ЦЕОЛИТОВ РАСТВОРОВ В РАМКАХ МОДЕЛИ НРТЛ

А.М. Толмачев, М.И. Годовикова

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

На основании анализа большого массива экспериментальных данных показана возможность использования уравнений, вытекающих из модели “Non Random Two-Liquid”, для количественного описания концентрационных зависимостей коэффициентов активности компонентов бинарных объемных растворов и растворов, адсорбированных в микропорах цеолитов. Обсуждена физическая достоверность параметров уравнений.

В предыдущих сообщениях [1, 2] была показана возможность количественного описания концентрационных зависимостей коэффициентов активности компонентов растворов, адсорбированных в микропорах активных углей, на основе уравнений, вытекающих из модели NRTL (Non Random Two-Liquid) [3]. В настоящем сообщении анализируется возможность использования этих же уравнений для сравнительного описания зависимостей коэффициентов активности ($\gamma_i, \bar{\gamma}_i$) компонентов бинарных объемных и адсорбированных в микропорах цеолитов растворов от мольной доли i -го компонента (x_i, \bar{x}_i). Соответствующие уравнения модели НРТЛ имеют вид:

$$\ln \gamma_i = x_j^2 \left[\tau_{ji} \frac{\exp(-2\alpha\tau_{ji})}{(x_i + x_j \exp(-\alpha\tau_{ji}))^2} + \tau_{ij} \frac{\exp(-\alpha\tau_{ij})}{(x_j + x_i \exp(-\alpha\tau_{ij}))^2} \right], \quad (1)$$

$$\ln \bar{\gamma}_i = \bar{x}_j^{-2} \left[\bar{\tau}_{ji} \frac{\exp(-2\bar{\alpha}\bar{\tau}_{ji})}{(\bar{x}_i + \bar{x}_j \exp(-\bar{\alpha}\bar{\tau}_{ji}))^2} + \bar{\tau}_{ij} \frac{\exp(-\bar{\alpha}\bar{\tau}_{ij})}{(\bar{x}_j + \bar{x}_i \exp(-\bar{\alpha}\bar{\tau}_{ij}))^2} \right]. \quad (2)$$

В соответствии с моделью “локального состава” [3] параметры

$$\tau_{ij} = (\epsilon_{ij} - \epsilon_{ii}) / kT, \quad \tau_{ji} = (\epsilon_{ji} - \epsilon_{jj}) / kT \quad (3)$$

определяют соотношения одинаковых и разных молекул в ближайшем окружении молекул объемного раствора, выбранных в качестве центральных. При этом энергии взаимодействия одинаковых молекул ($\epsilon_{ii}, \epsilon_{jj}$) находятся из теплот испарения чистых жидкостей, а для разных молекул рассчитываются по соотношению:

$$\epsilon_{ij} = -(1-t)(\epsilon_{ii}^* \bar{x}_{ij})^{1/2}, \quad (4)$$

где все значения ϵ отрицательны.

В случае растворов, адсорбированных в микропорах, ближайшее окружение молекул, выбранных в качестве центральных, будет в значительной степени определяться различием в локальных энергиях взаимодействия молекул адсорбатов с адсорбционными центрами адсорбента ($\bar{\epsilon}_{0i}^*, \bar{\epsilon}_{0j}^*$) и соответственно:

$$\bar{\tau}_{ij} = (\bar{\epsilon}_{ij} - \bar{\epsilon}_{ii} + \bar{\epsilon}_{02}^* - \bar{\epsilon}_{01}^*) / kT, \quad (5)$$

$$\bar{\tau}_{ji} = (\bar{\epsilon}_{ij} - \bar{\epsilon}_{jj} + \bar{\epsilon}_{01}^* - \bar{\epsilon}_{02}^*) / kT.$$

При этом значения локальных энергий взаимодействия молекул с адсорбентом могут зависеть от локальной неоднородности адсорбционных центров в микропорах цеолитов и вследствие этого абсолютные значения разностей локальных энергий в (5) могут различаться. Значения соответствующих энергий межмолекулярного взаимодействия в объемных и

Таблица 1

Описание уравнениями (2) концентрационных зависимостей коэффициентов активности компонентов адсорбированных растворов

Параксиллол – <i>n</i> -C ₈ H ₁₈ – NaX (338 K)					C ₆ H ₆ – <i>c</i> -C ₆ H ₁₂ –NaX (338 K)				
\bar{x}_1	$\ln \bar{\gamma}_1$	$\Delta_1, \%$	$\ln \bar{\gamma}_1$	$\Delta_2, \%$	\bar{x}_1	$\ln \bar{\gamma}_1$	$\Delta_1, \%$	$\ln \bar{\gamma}_2$	$\Delta_2, \%$
0	-2,423	-9,07	0	0	0	-0,885	-13,5	0	0
0,30	-2,033	2,09	-0,099	25,156	0,20	-0,644	-0,60	-0,028	-28,5
0,41	-1,737	2,61	-0,265	11,539	0,27	-0,571	1,00	-0,051	-21,6
0,45	-1,620	2,39	-0,353	8,011	0,45	-0,393	0,16	-0,152	-4,65
0,49	-1,475	1,86	-0,483	4,584	0,68	-0,215	-2,22	-0,389	2,42
0,52	-1,383	1,40	-0,576	2,885	0,79	-0,137	-2,86	-0,612	3,18
0,59	-1,124	-0,43	-0,899	-0,342	0,85	-0,097	1,71	-0,796	0,15
0,61	-1,039	-1,20	-1,026	-0,956	0,89	-0,063	6,20	-1,031	-1,11
0,65	-0,914	-2,52	-1,238	-1,503	0,92	-0,045	8,09	-1,209	-0,93
0,72	-0,622	-6,59	-1,876	-1,147	0,95	-0,024	9,45	-1,506	-0,18
0,74	-0,565	-7,60	-2,032	-0,800	0,96	-0,014	9,61	-1,699	0,22
0,80	-0,356	-12,21	-2,743	1,421	0,97	-0,009	9,47	-1,846	0,40
1	0	0	-6,302	11,315	1	0	0	-2,462	-0,06

адсорбированных растворах (ϵ , $\bar{\epsilon}$) также могут различаться из-за различий во взаимной ориентации молекул [4].

Параметры α , $\bar{\alpha}$, по мнению авторов [3], связаны с координационными числами в модели “локальных составов”, однако, с нашей точки зрения, их следует рассматривать как подгоночные, учитывающие энтропийные вклады в значения коэффициентов активности, поскольку в модели не учитываются различия в размерах молекул компонентов растворов.

Для анализа возможности использования уравнений (1) и (2) для описания концентрационных зависимостей коэффициентов активности объемных и адсорбированных растворов соответствующие “экспериментальные” зависимости находили следующим образом: 1) для объемных растворов расчет проводили по экспериментальным данным для равновесий жидкость–пар или для теплот смешения, а при отсутствии данных – по модели *Unifak* [5]; 2) в случае адсорбированных растворов экспериментальные изо-

термы избыточной адсорбции компонентов растворов пересчитывали в изотермы полного содержания по уравнениям, проанализированным в [6], а затем по уравнениям стехиометрической теории адсорбции [7, 8] находили зависимости коэффициентов активности от мольных долей компонентов в адсорбированных растворах. Пересчет изотерм избыточной адсорбции в изотермы полного содержания по уравнениям работы [6] основан на допущении о независимости парциальных мольных объемов компонентов адсорбированных растворов от их состава (модель “жесткого” раствора). Для проверки влияния этого допущения на “экспериментальные” значения коэффициентов активности были проведены аналогичные расчеты на основе экспериментальных изотерм полного содержания, полученных для тех же систем в работе [9].

Параметры уравнений (1) и (2) находили на основе минимизации отклонений экспериментальных и рассчитываемых значений γ_i , $\bar{\gamma}_i$. При этом для всех

Т а б л и ц а 2

Сравнение концентрационных зависимостей коэффициентов активности компонентов адсорбированного раствора, рассчитанных по экспериментальным данным об избыточной ($\bar{\gamma}_i$) и абсолютной ($\bar{\gamma}'_i$) адсорбции [8] (пояснения в тексте)

C ₆ H ₆ (1)–c–C ₆ H ₁₂ (2)–NaX (303 K)					
\bar{x}_1	$\ln \bar{\gamma}_1$	$\ln \bar{\gamma}_2$	\bar{x}'_1	$\ln \bar{\gamma}'_1$	$\ln \bar{\gamma}'_2$
0	-0,397	0	0	-0,454	0
0,29	-0,485	0	0,29	-0,548	0,010
0,38	-0,461	-0,012	0,38	-0,517	-0,006
0,58	-0,391	-0,080	0,58	-0,399	-0,118
0,77	-0,238	-0,433	0,77	-0,262	-0,428
0,84	-0,149	-0,815	0,84	-0,179	-0,782
0,88	-0,098	-1,134	0,88	-0,126	-1,116
0,91	-0,062	-1,448	0,91	-0,085	-1,467
0,93	-0,044	-1,649	0,92	-0,063	-1,708
0,95	-0,025	-1,940	0,94	-0,039	-2,053
0,96	-0,016	-2,121	0,95	-0,028	-2,246
0,97	-0,010	-2,266	0,96	-0,022	-2,387
1	0	-2,910	1	0	-3,513

исследованных объемных и адсорбированных растворов, характеризующихся значительными различиями в размерах молекул и в значениях энергии межмолекулярных взаимодействий (ϵ_{ii} , ϵ_{jj} , $\bar{\epsilon}_{ii}$, $\bar{\epsilon}_{jj}$, $\bar{\epsilon}_{0i}^*$, $\bar{\epsilon}_{0j}^*$), максимальные относительные отклонения рассчитанных и экспериментальных значений коэффициентов активности не превышали 3–5%, т.е. величину возможных экспериментальных ошибок. Соответствующие данные для объемных растворов приведены в [2]. Некоторые типичные примеры для растворов, адсорбированных в порах цеолита NaX, приведены в табл. 1 и на рисунке. В табл. 2 приведено сравнение значений коэффициентов активности компонентов адсорбированного раствора, рассчитанных по эк-

спериментальным изотермам избыточной (при допущении независимости парциальных мольных объемов компонентов от состава раствора) и абсолютной адсорбции, полученным в работе [9].

Таким образом, можно утверждать, что в рамках модели НРТЛ возможно количественное описание концентрационных зависимостей коэффициентов активности как для объемных, так и для адсорбированных растворов, а модель «жесткого» раствора приводит к относительно небольшим изменениям концентрационных зависимостей коэффициентов активности, особенно с учетом возможных экспериментальных ошибок. Незначительно изменяются и параметры уравнений НРТЛ (табл. 3, системы 10 и 10').

Сложнее обстоит дело с анализом физической достоверности параметров уравнений и прежде всего τ_{ij} , τ_{ji} , $\bar{\tau}_{ij}$, $\bar{\tau}_{ji}$, приведенных в табл. 3. Хотя модель НРТЛ основана на исходных эмпирических допущениях, оценка допустимых интервалов значений параметров может быть проведена с использованием соотношений (3)–(5).

Так, из данных по теплотам испарения и соотношений (3) и (4) следует, что при значениях t , близких или равных нулю, τ_{ij} и τ_{ji} должны иметь разные знаки и изменяться в пределах $|0 \leq \tau \leq 1|$, что и имеет место для большинства систем (табл. 3).

Таким образом, учитывая данные работы [2], можно констатировать, что уравнения модели НРТЛ со значениями параметров, находящимися в физически допустимых интервалах, количественно описывают концентрационные зависимости коэффициентов активности компонентов объемных растворов.

При переходе к адсорбированным растворам численные значения и знаки $\bar{\tau}_{ij}$ и $\bar{\tau}_{ji}$ будут определяться, в основном, различием в значениях энергии взаимодействия компонентов с адсорбентом, поэтому они должны иметь разные знаки и могут изменяться (с учетом данных по теплотам адсорбции) в интервале $|0 \leq \tau \leq 10|$.

Как видно из данных, приведенных в табл. 1–3 и на рисунке, количественное описание экспериментальных зависимостей для коэффициентов активности возможно и в случае адсорбированных в микропорах цеолитов растворов, причем для большинства систем $\bar{\tau}_{ij}$ и $\bar{\tau}_{ji}$ имеют разные знаки и их значения

Т а б л и ц а 3

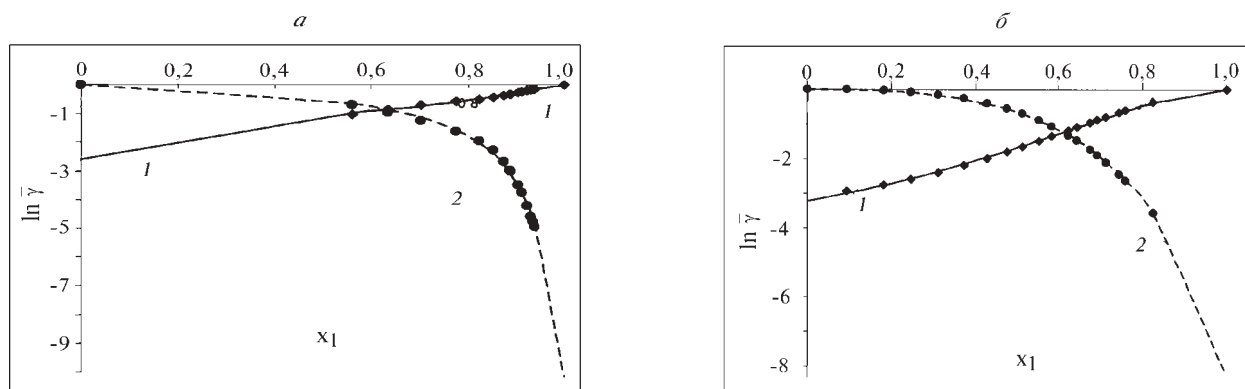
Параметры уравнений (1) и (2) для объемных и адсорбированных различными цеолитами растворов

№	Система	Параметры					
		τ_{12}	τ_{21}	α	$\bar{\tau}_{12}$	$\bar{\tau}_{21}$	$\bar{\alpha}$
1	паракилол- <i>n</i> -C ₈ H ₁₈ -NaX-303	0,938	-0,476	0,136	1,710	-4,506	0,169
2	паракилол- <i>n</i> -C ₈ H ₁₈ -NaX-338	0,915	-0,501	0,138	1,345	-3,637	0,224
3	паракилол- <i>n</i> -C ₈ H ₁₈ -NaX-363	0,896	-0,518	0,130	1,180	-3,189	0,261
4	ортокилол- <i>n</i> -C ₈ H ₁₈ -NaX3M-303	1,011	-0,437	0,147	-13,031	-6,548	-0,161
5	ортокилол- <i>n</i> -C ₈ H ₁₈ -NaX3M-338	0,991	-0,465	0,167	-9,812	-1,593	-0,231
6	ортокилол- <i>n</i> -C ₈ H ₁₈ -NaX3M-363	0,971	-0,483	0,175	-7,120	-1,481	-0,276
7	паракилол- <i>n</i> -C ₈ H ₁₈ -NaX3M-303	0,938	-0,476	0,136	0,729	-1,972	0,594
8	паракилол- <i>n</i> -C ₈ H ₁₈ -NaX3M-338	0,915	-0,501	0,138	1,034	-2,513	0,277
9	паракилол- <i>n</i> -C ₈ H ₁₈ -NaX3M-363	0,896	-0,518	0,130	1,539	-3,329	0,141
10	C ₆ H ₆ - <i>c</i> -C ₆ H ₁₂ -NaX-303	2,083	-1,510	0,044	-3,471	0,370	-0,415
10'	C ₆ H ₆ - <i>c</i> -C ₆ H ₁₂ -NaX-303	2,083	-1,510	0,044	-4,000	0,470	-0,360
11	C ₆ H ₆ - <i>c</i> -C ₆ H ₁₂ -NaX-338	2,066	-1,528	0,046	-3,011	0,461	-0,376
12	C ₆ H ₆ - <i>c</i> -C ₆ H ₁₂ -NaX-363	2,055	-1,539	0,047	-3,106	0,588	-0,375
13	Кумол- <i>n</i> -C ₈ H ₁₈ -NaX3M-303	0,751	-0,755	0,282	2,716	-1,400	1,240
14	Кумол- <i>n</i> -C ₈ H ₁₈ -NaX3M-338	0,518	-0,554	0,328	2,856	-1,418	1,232
15	Кумол- <i>n</i> -C ₈ H ₁₈ -NaX3M-363	0,308	-0,358	0,541	1,580	-1,580	1,071
16	псевдокумол- <i>n</i> -C ₈ H ₁₈ -NaX3M-303	0,595	-0,945	0,124	0,666	-5,573	0,041
17	псевдокумол- <i>n</i> -C ₈ H ₁₈ -NaX3M-338	0,635	-0,904	0,137	0,706	-5,527	0,039
18	псевдокумол- <i>n</i> -C ₈ H ₁₈ -NaX3M-363	0,663	-0,882	0,149	0,957	-5,259	0,036

находятся в физически допустимых пределах, однако соответствие абсолютных значений этих параметров даже с учетом возможных изменений локальных энергий взаимодействия молекул компонентов с адсорбентом следует признать лишь качественным.

Аналогичные результаты были получены для растворов, адсорбированных в микропорах активных углей [1, 2].

Таким образом, уравнения модели НРТЛ можно рассматривать как достаточно универсальные уравне-



Описание экспериментальной зависимости коэффициентов активности компонентов адсорбционного раствора уравнением (2). Системы: *a* – ортоксилол (1) – n - C_8H_{18} (2) – NaX3M (338 K); *б* – параксилол (1) – n - C_8H_{18} (2)

ния для описания концентрационных зависимостей коэффициентов активности компонентов объемных и адсорбированных в микропорах растворов. При этом основные параметры уравнений τ_{ij} , τ_{ji} , $\bar{\tau}_{ij}$, $\bar{\tau}_{ji}$ имеют, как правило, значения, близкие к реальным, и могут рассматриваться как оценочные характеристики соответствующих систем. К сожалению, точность их рас-

чета весьма чувствительна даже к небольшим ошибкам экспериментальных данных. Это, например, хорошо видно из температурных зависимостей этих параметров, приведенных в табл. 3. В соответствии с уравнениями (3) и (5) они должны уменьшаться с ростом температуры, однако такая зависимость наблюдается не для всех систем.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Толмачев А.М., Годовикова М.И., Егоров Е.Н. // ЖФХ. 2003. 77. С. 1721.
2. Толмачев А.М., Годовикова М.И. // ЖФХ. 2004. 78 (в печати).
3. Renon H., Prausnitz J.M. // AIChE Journal. 1968. 14. P. 135.
4. Толмачев А.М., Трубников О.И. // ЖФХ. 1998. 72. С. 1278.
5. Fredenslund A., Jones R.L., Prausnitz J.M. // AIChE J. 1975. 21. P. 1086.
6. Толмачев А.М., Рахлевская М.Н., Рябухова Т.О. // ЖФХ. 1994. 68. С. 190.
7. Tolmachev A.M. // Langmuir. 1991. № 7. P. 1400.
8. Толмачев А.М., Годовикова М.И. // ЖФХ. 2003. 77. С. 1504.
9. Якубов Э.С. // Дис. ... канд. хим. наук. М., 2001.

Поступила в редакцию 10.03.03

DESCRIPTION OF CONCENTRATION DEPENDENCIES OF ACTIVITY COEFFICIENTS OF VOLUME AND ADSORBED COMPONENTS IN ZEOLITE MICROPORES SOLUTIONS

A.M. Tolmachev, M.I. Godovikova

(Division of Physical Chemistry)

On the base of analysis of large experimental data the ability of using NRTL model equations for quantitative description of concentration dependencies of activity coefficients in binary volume and adsorbed in zeolite micropores solutions is shown. The physical reliability of equation parameters is discussed.