

РАСЧЕТ КОЭФФИЦИЕНТОВ ПОДОБИЯ
ДЛЯ АДСОРБЦИИ ГАЗОВ И ПАРОВ НА ЦЕОЛИТАХ

В.П. КОЛГАНОВ

(Кафедра химии)*

На основе электростатической модели адсорбции предложен метод расчета коэффициентов подобия газов и паров на цеолитах типа NaX. Полученные уравнения позволяют рассчитывать коэффициенты подобия веществ, различных по своей электронной структуре. Расхождения расчетных величин от экспериментальных данных для большинства веществ не превышает 5%. Предлагаемый метод расчета может быть использован для определения коэффициентов разделения газов и паров на цеолитах.

В последние годы цеолиты часто применяют для осушки и очистки газов и паров. Для выбора наиболее подходящего сорбента и условий эффективного разделения смесей необходимы данные об изотермах адсорбции чистых компонентов.

Для расчета изотерм адсорбции на цеолитах многие авторы [4, 11, 13, 14] используют уравнение Дубинина-Радускевича, выведенное на основании потенциальной теории Поляни. Применение этого уравнения к адсорбции низших парафинов на цеолите СаА показало, что экспериментальные данные можно описать типичной характеристической кривой [14]. Важным членом этого уравнения является коэффициент подобия (З, с помощью которого можно рассчитать изотермы любого вещества, если известна изотерма адсорбции стандартного вещества. В качестве стандартного вещества часто используют азот.

Существует несколько методов определения р. Обычно его рассчитывают на основе экспериментальных данных из соотношения орди-

нат характеристических кривых [8]. Коэффициенты подобия можно определить из соотношения парадокс [13] или мольных теплоемкостей [11] рассматриваемого и стандартного веществ. Однако для полярных молекул и молекул, имеющих кратные связи, наблюдается существенное расхождение расчетных данных с опытными величинами. Для расчета коэффициентов подобия молекул с различным распределением электронной плотности может быть использовано эмпирическое уравнение [1], выведенное на основе термодинамических данных.

В настоящей работе предложен простой метод расчета (З в области малых заполнений для соединений, различных по своей электронной структуре. В данном методе коэффициент подобия определяют из соотношения молекулярных параметров адсорбата и стандартного вещества.

Полагая, что активными центрами при адсорбции молекул на цеолитах в области малых заполнений являются катионы, согласно

* Калужский филиал МСХА им. К. А.

Тимиразева.

потенциальной теории [3], коэффициент P можно представить как

$$\beta = \frac{\varphi(r)}{\varphi_0(r)}, \quad (1)$$

где $\varphi(r)$ и $\varphi_0(r)$ — потенциалы взаимодействия рассматриваемой и стандартной молекул на расстоянии r от центра катиона.

Если в качестве стандартной молекулы использовать азот, то уравнение (1) с учетом выражения [7] будет иметь следующий вид:

$$\beta = \frac{E_P \cdot r \cdot \alpha_A + Q_{KB_A} + 2\mu_A \cdot r}{E_P \cdot r \cdot \alpha_{N_2} + Q_{KB_{N_2}}}, \quad (2)$$

где E_P — результирующая напряженность электрического поля в точке нахождения молекулы адсорбата, ед. СГСЭ; α_A, α_{N_2} — средние значения поляризуемостей исследуемой и стандартной молекул, ед. СГСЭ; $Q_{KB_A}, Q_{KB_{N_2}}$ — квадрупольные моменты исследуемой и стандартной молекул, ед. СГСЭ, μ_A — дипольный момент молекулы адсорбата, ед. СГСЭ; r — расстояние между центрами катиона и молекулы адсорбата, см.

В нашем случае $r = r_k + \frac{\sigma}{2}$, где r_k — радиус катиона, а σ — диаметр молекулы адсорбата.

Члены числителя уравнения (2) представляют соответственно поляризационную, квадрупольную и дипольную составляющие взаимодействия молекул адсорбата со структурой цеолита.

Для молекул, имеющих сферическое распределение электронной плотности Ag, CH_4 , а также для неполярных молекул, не имеющих кратных связей $C_2H_6, C_3H_8, C_4H_{10}, C_5H_{14}$, при расчете коэффициентов подобия учитывали только поляризационную компоненту взаимодействия, для неполярных молекул

$O_2, CO_2, C_2H_2, C_2H_4$ — поляризационную и квадрупольную, для полярных молекул H_2S и H_2O — поляризационную и дипольную, а для молекул CO и C_3H_6 — поляризационную, квадрупольную и дипольную составляющие взаимодействия.

Значения молекулярных параметров, а также уравнения для расчета E_P на цеолите NaX представлены в работе [7]. Подставляя численные значения α_{N_2} и $Q_{KB_{N_2}}$ в уравнение (2) и считая, что величина $E_P \cdot r$ рассматриваемых молекул имеет то же самое значение ($13,5 \cdot 10^{-3}$ ед. СГСЭ · см), что и для инертных газов, можно получить простые по форме уравнения для расчета коэффициента подобия β .

Для неполярных молекул, не имеющих кратных связей

$$\beta = 0,359 \alpha_A. \quad (3)$$

Для неполярных молекул, имеющих кратные связи

$$\beta = 0,359 \alpha_A + 0,234 Q_{KB_A}. \quad (4)$$

В случае полярных молекул, не имеющих кратных связей

$$\beta = 0,359 \alpha_A + 0,468 \mu_A. \quad (5)$$

Для полярных молекул, имеющих кратные связи

$$\beta = 0,359 \alpha_A + 0,234 Q_{KB_A} + 0,468 \mu_A \cdot r, \quad (6)$$

где α_A — поляризуемость молекулы адсорбата, Å^3 ; r — расстояние между центрами катиона и молекулы адсорбата, Å ; Q_{KB_A} — квадрупольный момент молекулы адсорбата, ед. СГСЭ · 10^{26} ; μ_A — дипольный момент молекулы адсорбата, Д.

В случае использования в расчетах энергии адсорбции значений кинетических диаметров молекул адсорбата [2] средняя величина $E \cdot r$ в исследуемом интервале r равна $14,4 \cdot 10^{-3}$ ед. СГСЭ · см. С учетом это-

го уравнение (2) будет иметь следующий вид:

$$\beta = 0,353 \alpha_A + 0,241 Q_{\text{кв}_A} + 0,482 \mu_A \cdot r. \quad (7)$$

В случае отсутствия данных о поляризуемости молекул их значения можно рассчитать по уравнению, предложенному в работе [10]. Поляризационную компоненту P_p можно выразить через паракоры рассматриваемого P_l и стандартного P_0 вещества. Если в качестве стандартной молекулы взять азот, то

$$\beta_{pl} = 0,359 \alpha_0 \frac{E_0}{E_A} \cdot \frac{P_A}{P_0}, \quad (8)$$

где α_0 — поляризуемость молекулы азота, $1,74 \text{ \AA}^3$ [12]; E_0 — энергия ионизации молекулы азота, $15,51 \text{ эВ}$ [12]; E_d — энергия ионизации молекулы адсорбата, эВ.

Паракоры для стандартной и исследуемой молекул рассчитывали по методу Мак-Гоуэна с использованием инкрементов, приведенных в работе [9].

С учетом выражения (8) уравнение (3) будет иметь следующий вид:

$$\beta = 8,34 \frac{P_A}{E_A} + 0,234 Q_{\text{кв}_A} + 0,468 \mu_A \cdot r. \quad (9)$$

Значения r , рассчитанные из предложенных уравнений, представлены в табл. 1, в которой также приведены опытные значения этих величин из работ [1, 5].

Предложенный метод расчета коэффициентов подобия удовлетворительно согласуется с опытными данными как для полярных молекул, так и для молекул, имеющих кратные связи. Причем результаты более точных расчетов по уравнению (2) мало отличаются от расчетов по приближенным уравнениям (3, 4, 5, 6).

Таблица 1

Коэффициенты подобия газов и паров при адсорбции на цеолите типа NaX

Адсорбат	Расчетные значения β по уравнениям			Опытная величина
	(2)	(3, 4, 5, 6)	(9)	
N_2	1,00	1,00	1,00	—
Ar	0,59	0,59	—	0,60
CH_4	0,94	0,93	0,91	0,91
C_2H_6	1,61	1,60	1,60	1,68
C_3H_8	2,26	2,26	2,30	2,27
C_4H_{10}	2,94	2,94	2,99	2,90
C_5H_{12}	3,58	3,59	3,76	3,37
C_6H_{14}	4,26	4,27	4,51	4,03
C_2H_2	3,02	3,02	2,86	3,08
C_2H_4	2,26	2,26	2,31	2,26
C_3H_6	3,14	3,15	3,14	3,31
O_2	0,80	0,80	0,79	0,78
CO	1,38	1,38	1,37	1,30
CO_2	1,89	1,89	1,86	2,31
H_2S	2,56	2,58	2,43	2,35
H_2O	2,68	2,63	2,70	2,53

Полученные результаты по коэффициентам подобия могут быть использованы для расчета коэффициентов разделения газовых смесей на цеолитах по уравнению, предложенному в работе [6]:

$$\lg K_p = -0,23 + 4,76 (1 - \phi), \quad (10)$$

где $\phi = \frac{\beta_2}{\beta_1}$ — отношение коэффициентов подобия хуже и лучше адсорбирующихся компонентов.

Результаты расчетов, представленные в табл. 2, указывают на удовлетворительное соответствие вычисленных значений коэффициентов разделения с опытными величинами. Поскольку результаты расчетов по уравнению (10) не претендуют на высокую точность, это уравнение может быть использовано в технологических расчетах для количественной оценки избирательности, если отсутствуют данные по адсорбционному равновесию смеси.

Т а б л и ц а 2

Кoeffициенты разделения систем
на цеолите типа NaX

Система	Кoeffициент разделения	
	расчетный	опытный
H ₂ S — н. C ₄ H ₁₀	2,43	2,36
C ₂ H ₄ — CO ₂	3,5	3,6
CO — C ₂ H ₄	42	40
C ₂ H ₆ — C ₂ H ₄	14,5	12,7
CO ₂ — H ₂ S	10,4	7-9
C ₃ H ₈ — C ₃ H ₆	13,0	17,0
C ₂ H ₄ — C ₃ H ₆	13,0	13,0
O ₂ — N ₂	5,3	4,9
C ₂ H ₄ — C ₂ H ₂	9,0	13,2
н. C ₆ H ₁₄ — н. C ₇ H ₁₆	2,48	2,33

ЛИТЕРАТУРА

1. Белоусова М.Е. и др. ЖФХ, 1987. Т. 60. С. 175-179. — 2. Брек Д. Цеолито-

вые молекулярные сита. М.: Мир, 1976. — 3. Брунауэр С. Адсорбция газов и паров. М.: ИЛ, 1948. — 4. Дубинин М.М. и др. В кн.: Синтетические цеолиты. АН СССР, 1962. — 5. Кельцев Н. В. — Автореф. докт. дисс. М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1967. — 6. Кельцев Н. В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1984. — 7. Колганов В. П. // Изв. ТСХА, 2005. Вып. 1. С. 126-130. — 8. Комаров В. С. Адсорбенты, их свойства. Минск.: Наука и техника, 1977. — 9. Морачевский А. Г. Физико-химические свойства молекулярных неорганических соединений. Л.: Химия, 1987. — 10. Потолоков Н. А. и др. В кн.: Реактивы и особо чистые вещества. Тр. ИРЕА, М.: ИРЕА, 1984. Вып. 46. С. 91-93. — 11. Радушкевич Л.В. В кн.: Цеолиты, их синтез, свойства и применение. М.-Л., 1965. — 12. Справочник химика / Под ред. В.П. Никольского. Т. 1. М.-Л., 1971. — 13. Dubinin M.M. Chem. Phys. Carbon, 1966. V. 2. — 14. Loughlin K.F. Ruthven D.N. — J. Colloid Interface Sci., 1972. V. 39.

Статья поступила
17 октября 2004 г.

SUMMARY

On the basis of an electrostatic adsorption model the method of similarity coefficient calculation of steam and gas adsorption in NaX type zeolites has been offered. The equations got allow to calculate similarity coefficients of substances differing in electronic structure. The divergence of calculated data of experimental data for most substances does not exceed 5%. The method of calculation suggested might be used for determination of division coefficients for gas and steam in zeolites.