

УДК 541.1

РАСЧЕТ ЭНЕРГИИ АДсорбЦИИ ГАЗОВ И ПАРОВ НА РАЗЛИЧНЫХ ФОРМАХ ЦЕОЛИТОВ

В. П. КОЛГАНОВ

(Кафедра химии*)

На основе электростатической модели предложен метод расчета энергии адсорбции различных по электронной структуре веществ на цеолитах типа LiX, NaX, KX для области малых заполнений. Отклонение расчетных значений энергий адсорбции от экспериментальных величин теплот адсорбции для большинства веществ не превышает 5%. Как показывают расчеты, энергия адсорбции веществ мало зависит от типа цеолита. Предлагаемый метод расчета может быть использован для определения коэффициентов подобия газов и паров на цеолитах.

Расчет потенциальной энергии молекулы адсорбата в поле структуры цеолита представляет большой интерес как для теории адсорбции, так и для теории межмолекулярных взаимодействий. Кроме того, результаты расчетов имеют практическое значение для определения таких важных характеристик адсорбции, как теплоты адсорбции и коэффициенты подобия.

В литературе имеется достаточное число работ по расчету энергии взаимодействия молекул адсорбата со структурой цеолита [13, 15, 19, 21]. Однако расчеты являются сложными, что ограничивает их практическое применение.

В настоящей работе на основе электростатической модели предложен простой и более пригодный для практического использования метод расчета энергии адсорбции широкого ряда соединений на различных формах цеолитов.

Метод основан на следующих положениях и допущениях:

1. Адсорбция молекул происходит на активных центрах (катионах).

2. Энергия взаимодействия молекул адсорбата со структурой цеолита в области малых заполнений определяется в основном электростатическими силами, т. е. вследствие высоких величин напряженности электрического поля вблизи катионов [20], адсорбция в первом слое больше определяется поляризационным взаимодействием, чем дисперсионными силами. На сильную поляризацию молекул указывают и современные спектроскопические данные.

3. Молекулы с асимметричным распределением электронной плотности в адсорбированном состоянии находятся в положении, отвечающем минимуму потенциальной энергии, т. е. квадруполь или диполь определенным образом ориентирован в электрическом поле решетки цеолита.

4. В расчетах не принимался во внимание потенциал отталкивания.

* Калужский филиал МСХА им. К. А. Тимирязева.

Таким образом, исходя из условия минимума потенциальной энергии молекулы в адсорбированном состоянии, энергия взаимодействия молекулы адсорбата со структурой цеолита в нашем приближении выражалась:

$$\Phi = \frac{1}{2} \alpha_A \cdot E_p^2 + \frac{1}{2} Q_{\text{кв}A} \cdot E_p \cdot r^{-1} + \mu_A \cdot E_p, \quad (1)$$

где α_A — поляризуемость молекулы адсорбата, см³; E_p — результирующая напряженность электрического поля в точке нахождения молекулы адсорбата, единиц СГСЭ; $Q_{\text{кв}A}$ — квадрупольный момент молекулы адсорбата, единиц СГСЭ; r — расстояние между центрами молекул адсорбата и катиона, см; μ_A — дипольный момент молекул адсорбата, единиц СГСЭ.

Члены, входящие в уравнение (1), представляют соответственно энергию поляризации, квадрупольного и дипольного взаимодействий.

При расчете энергии адсорбции предельных углеводородов CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} , C_5H_{12} , C_6H_{14} со структурой цеолита принималось во внимание только поляризационное взаимодействие, для молекул C_2H_2 , C_2H_4 , O_2 , N_2 , CO_2 — учитывалось как поляризационное, так и квадрупольное взаимодействие, для молекул CO , C_3H_6 — поляризационное, квадрупольное и дипольное взаимодействие, а для молекул AsH_3 , PH_3 , H_2S , NH_3 , H_2O — поляризационное и дипольное взаимодействие.

Важной величиной, определяющей в существенной степени энергию взаимодействия в области малых заполнений, является результирующая напряженность электри-

ческого поля, создаваемая элементами структуры цеолита в точке нахождения молекулы адсорбата. Ее величину мы определяли на основе опытных данных по теплотам адсорбции инертных газов по уравнению

$$E_p = \sqrt{\frac{2Q}{\alpha}}, \quad (2)$$

где Q — теплота адсорбции молекулы инертного газа для области малых заполнений.

При этом напряженность поля в местах нахождения молекул инертного газа уменьшалась прямо пропорционально их расстоянию от центра катиона.

Для Li-формы цеолита эта зависимость имеет следующий вид:

$$E_p = 9,09 \cdot 10^5 - 1,52 \cdot 10^{13} r \quad (3)$$

Для Na-формы

$$E_p = 9,91 \cdot 10^5 - 1,58 \cdot 10^{13} r \quad (4)$$

Для K-формы

$$E_p = 15,39 \cdot 10^5 - 2,90 \cdot 10^{13} r \quad (5)$$

Данные, необходимые для расчета результирующей напряженности электрического поля в местах адсорбции молекул инертных газов, приведены в табл. 1.

Следует отметить, что при расчете E_p в случае адсорбции Ag, Kг, Хе мы пользовались величинами Ван-дер-Ваальсовых диаметров молекул адсорбата и Ван-дер-Ваальсовых радиусов катионов, величины которых для Li, Na и K составляют соответственно 0,887 Å, 1,175 Å, и 1,541 Å [4].

При расчете энергий адсорбции исследуемых молекул мы полагали, что они адсорбируются в местах, где зависимость E_p от r такая же, что и для инертных газов, т. е. определяется уравнениями (3), (4), (5). При этом расстояние между цент-

Молекулярные параметры и опытные величины теплот адсорбции молекул инертных газов в области малых заполнений для различных форм цеолитов

Адсорбат	Параметры молекул		Теплота адсорбции, ккал/моль		
	поляризуемость $\alpha \cdot 10^{24}$, см ³ [17]	диаметр $\sigma \cdot 10^8$, см [4]	Li-форма [5]	Na-форма [5]	K-форма [5, 18]
Ar	1,63	3,76	2,7	2,8	3,3
Kr	2,48	4,02	3,8	4,4	4,7
Xe	4,0	4,48	5,1	5,6	5,7

рами молекул адсорбата и катиона определяли как:

$$r = \frac{\sigma}{2} + r_k, \quad (6)$$

где σ — диаметр исследуемой молекулы, см; r_k — радиус катиона, см.

Диаметр молекулы CH_4 , обладающей сферической симметрией, брали из данных по потенциалу (exp-6) Букингема [8]. Его величина близка к значению Ван-дер-Ваальсового диаметра.

Размеры асимметричных неполярных молекул, не имеющих кратных связей, брали из данных потенциала Корнера [8]. Они находятся в соответствии с данными Полинга [6], а также с так называемыми критическими диаметрами [10], обуславливающими возможность проникновения различных газов и паров через входные окна цеолита.

Для асимметричных неполярных молекул N_2 , O_2 , CO , C_2H_2 , C_3H_6 пользовались величинами r_{\min} , определенными из потенциала Леннарда-Джонса [6]. Для двухатомных молекул величина r_{\min} определяется Ван-дер-Ваальсовым радиусом и учитывает все ориентации молекулы. Для молекул CO_2 и C_2H_4 r_{\min} рассчитывали из величины кинетического диаметра [6] по формуле

$$r_{\min} = U/2 \text{ ст}^\circ,$$

где ст° — кинетический диаметр, рассчитанный по диаметру минимального равновесного сечения.

Для полярных молекул (диполей) H_2O , H_2S , NH_3 , AsH_3 и PH_3 использовали диаметры, определенные из потенциала Штокмайера [7, 14].

Следует отметить, что для расчета энергии адсорбции неполярных и слабополярных веществ можно использовать значение кинетических диаметров молекул адсорбата. При этом форма зависимости E_p от r сохраняется, изменяются лишь численные значения коэффициентов.

Результаты расчетов, представленные в табл. 2, указывают на удовлетворительное соответствие вычисленных значений энергии адсорбции с опытными величинами теплот адсорбции для области малых заполнений. Для большинства случаев отклонение вычисленных значений от опытных величин не превышает 5%. Наибольшие отклонения — у полярных молекул. Это, очевидно, связано с тем, что в местах их адсорбции зависимость E_p от r несколько иная, чем в местах адсорбции других рассматриваемых нами молекул.

Расчетные значения энергий адсорбции для Li-, Na-, и K-форм цеолитов типа X мало отличаются друг от друга. Незначительные расхождения в значениях энергии адсорбции для различных форм цеолитов, на наш взгляд, обусловлены разными значениями эффективных зарядов и размеров катиона.

Т а б л и ц а 2

Расчетные (Ф) и опытные (Q) значения теплот адсорбции газов и паров на различных формах цеолитов для области малых заполнений, ккал/моль

Ад-сорбат	Параметры молекул				LiX		NaX		KX	
	$\sigma \cdot 10^8$, см	$\alpha \cdot 10^{24}$, см ³ [17]	$\mu \cdot 10^{18}$, ед. СГСЭ [17]	$Q_{\text{ис}} \cdot 10^{26}$, ед. СГСЭ [11, 12]	Ф	Q	Ф	Q	Ф	Q
CH ₄	4,21	2,6					4,2	4,21 [22] 4,3 [12]	4,3	4,3 [3]
C ₂ H ₆	4,5	4,47			6,0	5,5 [16]	6,5	6,2 [12]	6,2	6,4 [3]
C ₃ H ₈	4,9	6,3					7,9	7,8 [10] 8,0 [3]		
C ₄ H ₁₀	4,9	8,2			9,5	10,3 [18]	10,3	9,8 [3]	8,6	9,2 [3]
C ₅ H ₁₂	4,9	10,0					12,5	12,4 [12]		
C ₆ H ₁₄	4,9	11,9					14,9	14,7 [12]		
C ₂ H ₂	3,7	3,9		6,9			15,8			
C ₂ H ₄	4,4	4,2		3,2	9,1	8,9 [16]	9,5	9,2 [12]	9,0	7,8 [3]
C ₃ H ₆	5,0	6,7	0,35	0,6			10,7	11,0 [10]		
N ₂	4,09	1,74		1,6			4,6	4,47 [22] 5,2 [12]	4,7	4,3 [18]
O ₂	4,02	1,57		1,0			3,8	3,3 [22]		
CO	4,25	2,0	0,11	2,1			5,5	5,63 [22]		
CO ₂	3,70	2,9		4,1			10,5	11,0 [1]		
AsH ₃	4,23	4,9	0,18				9,1	9,6 [9]		
PH ₃	4,16	4,4	0,58				11,2	10,5 [9]		
NH ₃	3,15	2,4	1,46				17,2	16,0 [2]		
H ₂ O	2,52	1,49	1,84				20,0	22,7 [2]		

Таким образом, предложенный метод может быть использован для расчета энергии адсорбции как для симметричных молекул, так и для молекул, имеющих асимметричное распределение электронной плотности. Он может быть также пригоден для определения коэффициентов подобия газов и паров на цеолитах, в области малых заполнений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Авгуль Н. Н., Аристов Б. Г., Киселев А. В. и др. — ЖФХ, 1968, т. 42. —
2. Авгуль Н. Н., Киселев А. В., Курдюкова Л. Я. и др. — ЖФХ, 1968, т. 42. — 3. Адрионикашвили Т. Г., Цицишвили Г. В., Сабелашвили Ш. Д. и др. Цеолиты, их синтез, свойства и применение. М.-Л: Наука, 1965 с. 179-184. — 4. Бакаев В. А. — Докл. АН СССР, 1975, т. 221, № 4. — 5. Босачек В. Цеолиты, их синтез, свойства и применение. М.Л.: Наука, 1965, с. ЮЗ-108. — 6. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1975. — 7. Викторов М. М. Методы вычисления физико-химических величин и прикладные расчеты. Л.: Химия, 1977. — 8. Гирифельдер Дж., Кэртис Ч., Бэрд Р. Моле-

- кулярная теория газов и жидкостей. М.: ИЛ, 1961. — 9. *Девятых Г.Г., Зорин А. Д.* Летучие неорганические гидриды особой чистоты. М.: Наука, 1974. — 10. *Каплан И. Г.* Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. М.: Наука, 1982. — 11. *Кельцев Н. В.* Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1984 — 12. *Киселев А. В.* Цеолиты, их синтез, свойства и применение. М.: ИЛ, 1965, с. 13-15. — 13. *Колганов В. П., Ефремов А. А., Гриндберг Е. Е. и др.* Реактивы и особо чистые вещества. М.: ИРЕА, 1984, вып. 46, с. 85-89. — 14. *Морачевский А. Г., Сладкое И. Б.* Физико-химические свойства молекулярных неорганических соединений. Л.: Химия, 1987. — 15. *Потолоков Н. А., Колганов В. П., Ефремов А. А. и др.* Реактивы и особо чистые вещества. М.: ИРЕА, 1984, вып. 46, с. 91-93. — 16. *Седлочек В.* Основные проблемы теории физической адсорбции. М.: Наука, 1970. — 17. Справочник химика / Под ред. Б. П. Никольского. М.-Л.: 1971, т. 1. — 18. *Фам Куанг Зу.* Основные проблемы теории физической адсорбции. М.: Наука, 1970. — 19. *Bezus A., Bosacek V., Lopatkin A.* — Zeolites, 1984, vol. 4, p. 346-352. — 20. *Dempsen E.* Molecular Sieves Society of chemical Industry, London, 1968. — 21. *Kiselev A., Pham Quang Zu.* — J. Chem. Soc. Faraday Trans II, 1981, vol. 77, № 1, p. 1-15. — 22. *Neddenrip R. J.* — J. Colloid Interface. Sci, 1967, vol. 23.

Статья поступила
10 ноября 2004 г.

SUMMARY

On the basis of electrostatic model a new method of adsorption energy calculation of substances differing in electronic structure in zeolites LiX, NaX, KX is suggested. Deflection of rated adsorption energy value from experimental adsorption heat value for most substances does not exceed 5%. In accordance with the calculations adsorption energy of substances does not depend much on zeolite type. The supposed method of calculation can be used for similarity coefficient of gas and steam determination in zeolites.