

54
A 83



Химический факультет

На правах рукописи

Фам-Куанг-Эн

АДСОРБЦИЯ ЭТАНА И ЭТИЛЕНА ЦЕОЛИТАМИ РАЗНОЙ СТРУКТУРЫ
И СОСТАВА.

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук.

Физическая химия (073)

Диссертация на русском языке.

ИЗДАТЕЛЬСТВО МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА · 1971

РК

Работа выполнена на кафедре физической химии химического факультета МГУ в лаборатории адсорбции и газовой хроматографии.

Научные руководители:

Доктор химических наук, профессор	А.В. Киселев
Кандидат химических наук, ст. научный сотрудник	А.А. Лопаткин
Кандидат химических наук	А.Г. Бевус

Официальные оппоненты:

Доктор химических наук, профессор (Химический факультет МГУ, Специальность - Кинетика и катализ)	К.В. Топчинова
Кандидат химических наук, ст. научный сотрудник (Институт химии и химической технологии АН Литовской ССР, Специальность - Адсорбция и молекулярная статистика).	Д.П. Пошкус
Институт химии силикатов АН СССР, г. Ленинград	Рецензирующая организация

Защита состоится на заседании ученого совета отделения физической химии химического факультета МГУ.

Просим Вас и сотрудников Вашего учреждения, интересующихся темой диссертации, принять участие в заседании Ученого Совета или прислать свои отзывы.

О дне и времени защиты за 10 дней будет сообщено в газете "Вечерняя Москва".

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химического факультета МГУ.

Предварительно защита назначена на декабрь 1971г.
Дата отправки автореферата

Ученый секретарь
кандидат химических наук *А.М. 13* (А.А. Кузнецов)

54
АБЗ

Изучение адсорбции цеолитами представляет весьма большой интерес, поскольку цеолиты находят все большее применение в таких практически важных областях, как газовая хроматография, ситовое разделение смесей газов и паров, глубокая осушка веществ, вакуумная техника, катализ, производство резины, покрытий и другие. С другой стороны, ионные пористые кристаллы цеолитов с хорошо воспроизводимой структурой скелета и пор представляют весьма удобный объект для теоретических исследований. Поэтому изучение адсорбции цеолитами имеет не только большое практическое значение, но и очень важно для развития теории адсорбции.

Молекулярное поле в полостях цеолитов, особенно вблизи стенок, неоднородно. Однако распределение потенциала этого поля определяется кристаллической структурой цеолита и поэтому во всех полостях кристалла цеолита периодически повторяется. Это сближает основные черты адсорбции микропористыми кристаллами цеолитов с адсорбцией на однородных поверхностях непористых кристаллов. Поэтому возможно распространение на микропористые кристаллы цеолитов молекулярной теории адсорбции, учитывающей межмолекулярные взаимодействия адсорбат-адсорбент и адсорбат-адсорбат, развиваемой для адсорбции на непористых кристаллах, т.е. теории, основанной на качественном, а затем и количественном учете взаимодействий молекул адсорбата с цеолитом и друг с другом.

В настоящей диссертации на основе изучения адсорбции двух углеводородов, этана и этилена (близких по размерам, но отличающихся друг от друга по распределению электронной плотности), на ряде цеолитов типа X и Y одинаковой структуры, но разного состава делается попытка рассмотрения адсорбции с точки зрения молекулярной теории адсорбции.

Целью работы является определение из опыта и теоретическое вычисление важнейших физико-химических характеристик адсорбции этана и этилена цеолитами (констант Генри, теплот адсорбции, вторых вириальных коэффициентов), определение зависимости этих величин от структуры и состава цеолита и от строения молекулы адсорбата, а также сопоставление величин, полученных обработкой экспериментальных

данных, с соответствующими величинами, рассчитанными с помощью молекулярной статистики.

Экспериментальная часть работы состояла в измерении изотерм адсорбции этана и этилена цеолитами при разных температурах. Методика измерений, а также характеристики адсорбата и адсорбента, использованных в работе, описаны в первой главе диссертации.

Во второй главе приведен краткий обзор имеющихся в литературе сведений о структуре цеолитов типа X и Y, необходимых для изложения и обсуждения материалов последующих глав.

В третьей главе приводятся и обсуждаются полученные в работе экспериментальные результаты: изотермы адсорбции, изостерические теплоты адсорбции, пакеты специфического взаимодействия H-связи молекулы этилена в общую теплоту адсорбции.

Четвертая глава посвящена обработке экспериментальных изотерм адсорбции при помощи уравнения в вириальной форме для определения характеризующих систему адсорбат-цеолит физико-химических констант (например, константы Генри, теплоты адсорбции при нулевом заполнении), исследованию зависимости этих констант от различных факторов, связанных со структурой и составом цеолита (размера, заряда и концентрации катионов, степени дегидратации), а также проверке возможности описания экспериментальных изотерм адсорбции при помощи полученных эмпирических констант вириального уравнения.

В пятой главе приведены схема и результаты вычисления потенциальной энергии адсорбции этана цеолитами NaX и NaY, а также результаты молекулярно-статистических расчетов наиболее важных термодинамических характеристик (константы Генри, изостерической теплоты адсорбции и теплоемкости адсорбата) для этих систем.

Обзор и обсуждение литературных данных, кроме второй главы, проводится также в начале каждой из следующих глав и в ходе обсуждения результатов.

МЕТОДИКА И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Изотермы адсорбции этана и этилена цеолитами LiNaX-2, KNaX, RbNaX, CsNaX, SrNaX и NaY при разных температурах измерялись объемным методом с помощью вакуумной адсорбционной установки. Дифференциальные теплоты адсорбции при разных заполнениях рассчитывались из изостер. Составы исследованных цеолитов и температуры измерений изотерм адсорбции приведены в табл.2. В этой же таблице приведены составы цеолитов LiNaX-1, NaX и CsNaX, на которых адсорбция этана и этилена была изучена ранее. Эти данные используются для сопоставлений при обсуждении результатов.

Состав адсорбатов (этана и этилена) приведен в табл.1.

Таблица 1

Состав адсорбатов

Адсорбат	Результаты хроматографического анализа	
	% основного вещества	Примеси
Этан	99,5	Пропан, бутан
Этилен	99,7	Этан

НЕСПЕЦИФИЧЕСКАЯ АДСОРБЦИЯ ЭТАНА И СПЕЦИФИЧЕСКАЯ АДСОРБЦИЯ ЭТИЛЕНА ЦЕОЛИТАМИ X И Y.

Величины адсорбции этилена на всех цеолитах значительно превышают величины адсорбции этана. Теплоты адсорбции этилена при всех значениях заполнения полостей исследованных цеолитов больше соответствующих теплот адсорбции этана. Превышение теплот адсорбции этилена над теплотами адсорбции этана связано с дополнительным к дисперсионному, специфическим взаимодействием H-связи молекулы этилена с катионами, находящимися в полостях цеолитов.

В таблице 3 приведены определенные с помощью вириального уравнения описанным ниже методом (см. следующий раздел) величины теплот адсорбции, Q_1 , этилена и этана на цеолитах при нулевом заполнении. Поскольку молекулы этана и этилена имеют сходное геометрическое строение (близ-

Таблица 2

Химический состав цеолитов и температуры, при которых измерялись изоэнтальпии адсорбции.

Цеолит	Молярный состав	Отношение Si/Al	Степень декаато- низации (%)	Потери в весе при отжиге (%)	Адсорбат	Температура измерения изотерм (°C)
LiNaX-1	$\text{Li}_{0,64}\text{Na}_{0,35}(\text{AlO}_2)(\text{SiO}_2)_{1,35}$	1,55	13	27,8	C_2H_6 C_2H_4	25, 50, 75, 95, 120 25, 50, 75, 95, 120, 150.
LiNaX-2	$\text{Li}_{0,91}\text{Na}_{0,08}(\text{AlO}_2)(\text{SiO}_2)_{1,85}$	1,95	1			
NaX	$\text{Na}_{0,97}(\text{AlO}_2)(\text{SiO}_2)_{1,43}$	1,48	3	22,1	C_2H_6 C_2H_4	25, 50, 75, 95
KNaX	$\text{K}_{0,66}\text{Na}_{0,28}(\text{AlO}_2)(\text{SiO}_2)_{1,83}$	1,33	8	18,8	C_2H_6 C_2H_4	0, 25, 50, 75, 95 0, 25, 50, 85, 95
RbNaX	$\text{Rb}_{0,63}\text{Na}_{0,25}(\text{AlO}_2)(\text{SiO}_2)_{1,81}$	1,81	8			
CoNaX	$\text{Co}_{0,55}\text{Na}_{0,37}(\text{AlO}_2)(\text{SiO}_2)_{1,64}$	1,34	8	25,1	C_2H_6 C_2H_4	0, 25, 50, 75, 95 25, 50, 75, 95, 120, 150, 170
CaNaX	$\text{Ca}_{0,35}\text{Na}_{0,81}(\text{AlO}_2)(\text{SiO}_2)_{1,48}$	1,48	3		C_2H_6 C_2H_4	25, 50, 75, 95
SrNaX	$\text{Sr}_{0,465}\text{Na}_{0,02}(\text{AlO}_2)(\text{SiO}_2)_{1,55}$	1,55	5	25,0	C_2H_6 C_2H_4	75, 95, 120, 150, 170 0, 25, 50, 75, 95
NaY	$\text{Na}_{0,95}(\text{AlO}_2)(\text{SiO}_2)_{2,34}$	2,34	5	25,0	C_2H_6 C_2H_4	25, 50, 75, 95.

кие величины поляризуемостей и близкие теплоты адсорбции на неспецифических адсорбентах, например, на графитированной термической саже), разность величин Q_1 этилена и этана можно принять за вклад специфических взаимодействий, ΔQ , молекулы этилена с катионами в общую энергию адсорбции, т.е.

$$\Delta Q \approx Q_1(\text{C}_2\text{H}_4) - Q_1(\text{C}_2\text{H}_6) \quad (1)$$

Величины ΔQ для всех цеолитов также приведены в табл. 3. Таблица 3 показывает, что как в ряду цеолитов с однозарядными катионами (за исключением цеолита LiNaX-2, так и в случае цеолитов с двухзарядными катионами с ростом радиуса обменного катиона, теплота неспецифической адсорбции этана несколько увеличивается. Это происходит благодаря увеличению энергии дисперсионного взаимодействия с ростом поляризуемости катиона. Однако этот рост Q_1 этана невелик из-за неполного обмена Na^+ на другие катионы и из-за уменьшения вклада индукционной энергии. Как будет показано в дальнейшем, при неспецифической адсорбции этана катионы дают малый вклад в дисперсионную составляющую энергии адсорбции, а влияют в основном только на изменение индукционной энергии. Вклад специфических взаимодействий ΔQ с увеличением радиуса обменного катиона сильно падает. Незначительный рост вклада неспецифических взаимодействий не может компенсировать это уменьшение ΔQ , и в результате теплота адсорбции этилена уменьшается. Аналогичным образом изменяются с ростом радиуса обменного катиона теплоты адсорбции цеолитами X авота и црлона и вклад ΔQ энергии специфического взаимодействия N_2 цеолит.

Уменьшение теплоты адсорбции этана и этилена при переходе от образца LiNaX-2 к образцу LiNaX-1 связано с большей степенью декаатионирования и меньшей степенью обмена Na^+ на Li^+ у образца LiNaX-1. В случае адсорбции этана эти факторы приводят к уменьшению вклада индукционной составляющей в общую энергию неспецифического взаимодействия. В случае адсорбции этилена к этому добавляется резкое снижение энергии специфического взаимодействия II-связи с катионами, во-первых, за счет декаатионирования преимущественно адсорбирующихся делокализованных катионов (условно будем их обозначать местами S_{III}) и, во-вторых, за счет того,

что энергия специфического взаимодействия этилена с катионами Na^+ меньше, чем с катионами Li^+ .

Теплоты адсорбции этана на всех цеолитах с однозарядными катионами, за исключением наименее деэкатионированного цеолита LiNaX-2 , возрастают с увеличением заполнения, что обусловлено увеличением вклада взаимодействия адсорбат-адсорбат. В случае цеолита LiNaX-3 происходит уменьшение теплоты адсорбции этана с ростом заполнения, вероятно вследствие значительной неоднородности электростатического поля этого образца: большая степень обмена Na^+ на Li^+ и малая степень деэкатионирования приводят к тому, что катионы Li^+ на местах S_{III} (3,9 катиона на большую полость), создают неравномерность распределения потенциала электростатического поля внутри полостей цеолита. Поверхность полостей сильно деэкатионированного цеолита LiNaX-1 наиболее однородна. Это проявляется в характере кинетики адсорбции этана, которые для этого цеолита в начальной области выпуклы к оси давлений и имеют точку перегиба в средней области заполнения, а также в сильном росте теплоты адсорбции при увеличении заполнения. Однородность поверхности полостей цеолита LiNaX-1 обусловлена тем, что в результате значительного деэкатионирования наиболее сильно выдвинутые из стенок полостей катионы S_{III} частично удалены (на большую полость остается лишь 2,8 катиона S_{III}).

Характер зависимости теплоты адсорбции этилена от заполнения определяется, по-видимому, двумя факторами: 1) уменьшением по мере заполнения вклада специфических взаимодействий в общую энергию адсорбции и 2) одновременным ростом вклада взаимодействия адсорбат-адсорбат. В случае цеолитов LiNaX (особенно LiNaX-2) и NaX преобладает действие первого фактора и теплота адсорбции с ростом заполнения уменьшается. В случае цеолитов KNaX , RbNaX и CsNaX вклад специфического взаимодействия в энергию адсорбции этилена существенно меньше, и поэтому небольшое уменьшение вклада с ростом заполнения перекрывается увеличением вклада за счет взаимодействия адсорбат-адсорбат. Это приводит к увеличению теплоты адсорбции этилена с ростом заполнения.

Теплоты адсорбции как этана, так и этилена на цеолите

Таблица 3.

Величины S_1 , K_1 , Q_1 рассчитанные при помощи уравнений (2) и (3), и величины ΔQ для адсорбции этана и этилена на различных катионных формах цеолитов X и Y.

Цеолит	Основной катион	Радиус катиона r (Å)	Поларизуемость катиона α (Å)	S_1		$K_1 \cdot 10^5$ МОЛЬ Г.ИМ.ГР.СТ. (при 50°C)		Q_1		ΔQ ккал.моль ⁻¹
				(при 50°C)		(при 50°C)		ккал.моль ⁻¹		
				C_2H_4	C_2H_6	C_2H_4	C_2H_6	C_2H_4	C_2H_6	
LiNaX-1	Li^+	0,78	0,08	2,98	5,60	53,4	3,7	8,9	5,5	8,4
LiNaX-2				-0,50	4,04	1650,0	17,6	12,2	7,7	4,5
NaX	Na^+	0,98	0,41	2,09	4,92	124,0	7,3	8,9	6,2	2,7
KNaX	K^+	1,38	1,38	3,52	4,78	29,6	8,4	7,8	6,4	1,4
RbNaX	Rb^+	1,49	1,98	3,68	4,78	26,5	8,4	7,6	6,5	1,1
CsNaX	Cs^+	1,65	3,84	3,65	4,76	26,0	8,6	7,8	6,7	1,1
CaNaX	Ca^{2+}	1,06	1,10	-2,70	3,47	14900,0	81,1	13,5	8,4	5,1
SrNaX	Sr^{2+}	1,27	1,60	-1,88	3,25	6280,0	38,8	12,4	8,2	4,2
NaY	Na^+	0,98	0,41	3,10	5,69	45,0	8,4	8,7	5,4	3,8

НаУ меньше, чем на цеолите NaX за счет значительно меньшей концентрации катионов.

Величины адсорбции и теплоты адсорбции этилена и этана на цеолитах с двухвалентными катионами (CaNaX и SrNaX) в начальной области заполнения значительно превышают соответствующие величины для цеолита NaX. Однако в области заполнения от 1 до 1,5 молекул на большую полость для CaNaX и от 2 до 2,5 молекул на большую полость для SrNaX теплоты адсорбции резко уменьшаются и при дальнейшем увеличении заполнения становятся близкими к теплотам адсорбции на цеолите NaX. Такой характер зависимости теплот адсорбции от заполнения связан, по-видимому, с распределением катионов Ca^{2+} , Sr^{2+} и Na^+ по местам S_I , S_{II} и S_{III} в решетке этих цеолитов. Можно с большой вероятностью предполагать, что в цеолитах типа фожазита на двухвалентные катионы Me^{2+} обмениваются прежде всего катионы Na^+ , находящиеся в местах S_I , а потом уже катионы Na^+ , находящиеся в местах S_{II} и S_{III} .

При этом исследованный цеолит CaNaX содержит в местах S_{II} доступных для контакта с молекулой адсорбата в среднем только 1,2 катиона Ca^{2+} на большую полость. Кроме того, большая полость этого цеолита еще содержит 3 катиона Na^+ , также доступных для контакта с адсорбатом. Цеолит SrNaX содержит в местах S_{II} в среднем 2,4 катиона Sr^{2+} и только 0,2 катиона Na^+ на большую полость. Адсорбция этана, и особенно этилена, происходит в первую очередь вблизи катионов Ca^{2+} и Sr^{2+} на местах S_{II} , которые, благодаря большой величине заряда, проявляют наибольшую способность к индукционным и специфическим взаимодействиям. Когда количество адсорбированных молекул в полости становится близким к количеству доступных для адсорбции катионов Ca^{2+} и Sr^{2+} (т.е. все доступные места вблизи двухвалентных катионов заняты) дальнейшая адсорбция происходит либо около обменных катионов Na^+ , либо на вакантных местах S_{II} и S_{III} . Поэтому теплота адсорбции быстро уменьшается и становится приблизительно равной теплоте адсорбции на цеолите NaX.

Превышение величин и теплот адсорбции этана на цеолитах CaNaX и SrNaX при малых заполнениях связано с тем,

что энергия индукционного взаимодействия молекулы этана с двухзарядными катионами выше, чем с однозарядными. В случае этилена это превышение обусловлено в основном значительным увеличением вклада специфического взаимодействия катионов с π -связью при переходе к двухвалентным катионам. Этот вклад уменьшается при переходе от цеолита CaNaX к цеолиту SrNaX (т.е. при уменьшении радиуса обменного катиона).

ОБРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ ПО УРАВНЕНИЮ С ВИРИАЛЬНЫМИ КОЭФФИЦИЕНТАМИ.

Общая молекулярно-статистическая теория адсорбции приводит к выводу о том, что изотерма адсорбции в области небольших заполнениях может быть описана степенным рядом с вириальными коэффициентами. В более широкой области заполнения (до 70-80%) изотерма адсорбции может быть описана уравнением Брэдли и Уилкинса

$$p = a \exp(C_1 + C_2 a + C_3 a^2 + \dots) = a \exp\left(\sum_{i=1}^k C_i a^{i-1}\right), \quad (2)$$

где p - равновесное давление, a - величина адсорбции, $C_1 = -\ln K_1$ - константа взаимодействия адсорбат-адсорбент (K_1 - константа Генри); C_2, C_3, \dots - константы, которые могут учитывать парные, тройные и т.д. взаимодействия в поле молекулярных сил адсорбента.

Уравнение (2) содержит степенный ряд в экспоненте и переходит в обычное вириальное уравнение при разложении экспоненты в ряд.

Логарифмирование и дифференцирование по температуре T уравнения (2) при допущении о независимости теплоты адсорбции от T приводит к выражению, устанавливающему связь теплоты адсорбции Q с заполнением также в виде ряда с вириальными коэффициентами:

$$Q = Q_1 + Q_2 a + Q_3 a^2 + \dots = \sum_{i=1}^k Q_i a^{i-1}, \quad (3)$$

Здесь Q_1 - теплота адсорбции при $a=0$; Q_2, Q_3, \dots - константы.

Коэффициенты уравнений (2) и (3) связаны между собой уравнениями

$$C_i = B_i - Q_i/RT \quad (4)$$

где B_i - константы.

Подстановка уравнения (4) в уравнение (2) дает выражение, связывающее величину адсорбции a с давлением p и температурой T в явном виде:

$$p = a \exp\left(\sum_{i=1}^k B_i a^{i-1}\right) \cdot \exp\left(-\sum_{i=1}^k Q_i a^{i-1}/RT\right) \quad (5)$$

Эти уравнения были использованы для определения из экспериментальных изотерм адсорбции констант, характеризующих взаимодействие адсорбат-адсорбент и адсорбат-адсорбат. Из экспериментальных изотерм адсорбции этана и этилена цеолитами с помощью ЭВМ были определены коэффициенты C_i уравнения (2) при разных температурах. Уравнение (2) применялось с различным числом членов ряда в экспоненте k (3, 4 и 5) и в расчет вводились равные интервалы экспериментальных изотерм адсорбции, причем каждый интервал начинался с самых малых значений a и заканчивался некоторой заданной величиной a , которая увеличивалась от интервала к интервалу. Найденные величины коэффициентов C_1 и C_2 практически не зависят ни от числа членов k степенного ряда, ни от величины интервала a (вплоть до заполнения на 70-75%) и могут быть приняты за физико-химические константы данной системы адсорбат-цеолит. Погрешность в определении коэффициентов C_1 составила 1-2%. Погрешность в определении величин C_2 значительно больше (10-20%), так как эти величины гораздо сильнее зависят от точности экспериментальных данных. Наибольший интерес для сопоставления с теорией представляют именно величины C_1 и C_2 , поскольку молекулярно-статистическим путем в настоящее время могут быть рассчитаны только первые два вириальные коэффициента. Молекулярно-статистический расчет первого вириального коэффициента для некоторых систем описан ниже.

Для практических целей, т.е. для описания изотерм адсорбции в достаточно большом интервале заполнений (до 50-75%) необходимо определить еще один или два коэффициента уравнения (2). Приведенным выше способом определить устойчивые значения C_3 и C_4 (т.е. не зависящие от числа коэф-

фициентов k и интервала величин a) пока не удается из-за недостаточной точности экспериментальных данных, полученных обычным объемным методом измерения изотерм адсорбции газов. Однако, если значения C_1 и C_2 уже известны, коэффициенты C_3 и C_4 можно приближенно определить методом линейного аппроксимирования уравнения (2)

$$\{[\ln(p/a) - C_1]/a - C_2\}/a = C_3 + C_4 a \quad (6)$$

Линейная зависимость получающихся величин C_i от обратной температуры (4) позволяет определить величины B_i и Q_i . Подстановка определенных таким образом констант B_i и Q_i в уравнение (5) дает возможность рассчитать значения a при равных p и T . Рассчитанные при помощи 4-х констант B_i и 4-х констант Q_i изотермы адсорбции этана и этилена цеолитами хорошо согласуются с экспериментальными приближенно до 75% заполнения. Исключения составляют изотермы адсорбции этилена цеолитами CaNaX , SrNaX и LiNaX-2 , для которых область совпадения расчета и эксперимента несколько меньше (50-60%). По-видимому, это происходит из-за сильной неоднородности поверхности полостей этих цеолитов (сильной зависимости энергии адсорбции от положения молекулы), приводящей сначала к высоким, а затем к значительным более низким значениям Q_i и не позволяющей описать широкую область заполнений одним набором коэффициентов.

Найденные коэффициенты Q_i позволили рассчитать теплоты адсорбции этана и этилена цеолитами при разных заполнениях.

Значения констант C_1 и $K_1 = \exp(-C_1)$ при 50°C, а также величины Q_1 , определенные описанным методом для этана и этилена адсорбированных на всех изученных цеолитах, приведены в табл.3. Зависимость величин Q_1 от радиуса обменного катиона цеолита обсуждалась выше. Зависимость от радиуса катиона константы K_1 (или $\ln K_1 = -C_1$) имеет такой же характер.

МОЛЕКУЛЯРНО-СТАТИСТИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК АДсорбЦИИ ЭТАНА ЦЕОЛИТАМИ NaX и NaV.

С помощью молекулярной статистики был проведен расчет константы Генри (первого вириального коэффициента),

теплоты адсорбции и изменения теплоемкости адсорбата (при нулевом заполнении) для адсорбции этана цеолитами NaX и NaY. Вычислялась также необходимая для этого статистического расчета потенциальная энергия взаимодействий молекулы с цеолитом для различных ее положений. Расчет проводился для цеолита NaX состава $Na_{0,97}AlO_2 / [SiO_2]_{1,48}$ (соответствующего составу экспериментально исследованного образца) и цеолита NaY состава $Na_{1,0}AlO_2 / [SiO_2]_{2,37}$ (близкого к составу образца, на котором измерялась адсорбция этана). В обоих случаях при расчете были учтены 99 ионов кислорода O^{2-} . В случае цеолита NaX учтены также 22 катиона Na^+ , расположенные на местах S_I , S_{II} и S_{III} , каждому из 12 катионов на местах S_I и 4-х на S_{II} был приспан заряд +1. Каждому из катионов на местах S_{III} приспан заряд равный $3,4/6$ поскольку на 6 местах S_{III} в цеолите NaX указанного состава находится только 3,4 катиона. В случае цеолита NaY учтен 31 катион Na^+ на местах S_I , S_{II} и S_{III} . В соответствии с факторами занятости каждому из 12 катионов на местах S_I приспан заряд + 0,484, каждому из 15 катионов на местах S_{II} - + 0,612 и каждому из 4-х катионов на местах S_{III} +0,947. Все эти ионы располагаются либо на стенках большой полости, либо в ближайших к поверхности полости слоях решетки цеолита. Для определения координат ионов были использованы данные рентгеноструктурного анализа (за исключением катионов Na^+ на местах S_{III} , относительно которых предполагалось, что они с одинаковой вероятностью находятся у четырехкленных окон внутри большой полости). Вклад в энергию взаимодействия с молекулой адсорбата ионов Al и Si, экранированных кислородными ионами в тетраэдрах $[AlO_4]^{-1}$ и $[SiO_4]$, косвенно был учтен через заряд $\delta = -0,2$ ат.ст.ед., который был приспан каждому иону кислорода в решетке, а также через соответствующие этому заряду поляризуемость и магнитную восприимчивость ионов O^{2-} .

Молекула этана рассматривалась как жесткое соединение двух соответствующих групп CH_3 сфер, каждая с

ван-дер-Ваальсовым радиусом, равным $2,0 \text{ \AA}$, расстояние между центрами которых равно $1,55 \text{ \AA}$.

В каждом случае были рассмотрены 5 типов направлений, на которых молекула этана при движении от центра полости к ее стенке приходит в соприкосновение или с катионом или с ионом кислорода, и 2 крайних ориентации молекулы этана: "вертикальная" и "горизонтальная" (по отношению к поверхности полости). На каждом из этих направлений рассматривалось по 20 равноотстоящих друг от друга положений молекулы этана.

В области малых (нулевых) заполнений, где главную роль играет энергия взаимодействия молекулы адсорбата с адсорбентом, энергию взаимодействия между адсорбированными молекулами можно не учитывать. Энергию взаимодействия адсорбат-адсорбент $\Phi_{\text{общ}}$ можно приблизительно представить в виде суммы отдельных составляющих:

$$\Phi_{\text{общ}} = \Phi_{\text{дисп.}} + \Phi_{\text{инд.}} + \Phi_{\text{отт.}} \quad (7)$$

где $\Phi_{\text{дисп.}}$ - энергия дисперсионного притяжения, $\Phi_{\text{инд.}}$ - энергия индукционного притяжения и $\Phi_{\text{отт.}}$ - энергия отталкивания.

Величины $\Phi_{\text{дисп.}}$ и $\Phi_{\text{отт.}}$ по предположению являются аддитивными потенциалами, равными суммам энергий парных взаимодействий со всеми узлами бесконечной решетки. Величина $\Phi_{\text{инд.}}$ определяется суммарным электрическим полем в точке, где рассчитывается энергия. Далее, в силу приближенной аддитивности поляризуемости α и диамагнитной восприимчивости χ групп CH_3 , потенциальная энергия взаимодействия молекулы этана с решеткой цеолита может быть представлена как сумма энергий взаимодействия из двух групп CH_3 в отдельности.

В соответствии с этим энергия дисперсионного притяжения $\Phi_{\text{дисп.}}$ рассчитывалась по приближенной формуле:

$$\Phi_{\text{дисп.}} = -C_{CH_3-O} \sum_{CH_3} \sum_{O} r_i^{-6} - C_{CH_3-Na} \sum_{CH_3} \sum_{Na} r_i^{-6} \quad (8)$$

где r_i - расстояние от центра данной группы CH_3 до i -ого центра решетки $\text{C}_{\text{CH}_3-\text{O}^{\delta-}}$ и $\text{C}_{\text{CH}_3-\text{Na}^+}$ - константы дисперсионного притяжения между группой CH_3 и, соответственно, ионом кислорода и катионом Na^+ . Эти константы для всех типов а и б взаимодействующих центров рассчитывались по формуле Кирквуда-Миллера:

$$C_{a-b} = 6mc^2 \frac{\alpha_a \cdot \alpha_b}{\alpha_a/\chi_a + \alpha_b/\chi_b} \quad (9)$$

где c - скорость света, m - масса электрона.

Индукционная энергия, $\Phi_{\text{инд.}}$, приближенно определялась по формуле:

$$\Phi_{\text{инд.}} = -\frac{1}{2} \alpha_{\text{CH}_3} \vec{E}^2(\vec{r}) \quad (10)$$

В этой формуле $\vec{E}(\vec{r})$ - напряженность суммарного электростатического поля, создаваемого ионами решетки цеолита в центре i -ой группы CH_3 . Эта напряженность определяется выражением:

$$\vec{E}(\vec{r}_i) = -\text{grad} \left(\sum_k \frac{e}{|\vec{r}_i - \vec{r}_k|} \right) \quad (11)$$

где e - элементарный заряд, r_k - положение k катионом или ионом кислорода.

Энергия отталкивания, $\Phi_{\text{отт.}}$, рассчитывалась по формуле:

$$\Phi_{\text{отт.}} = B_{\text{CH}_3-\text{O}^{\delta-}} \sum_{\text{CH}_3} \sum_{\text{O}^{\delta-}} r_i^{-12} + B_{\text{CH}_3-\text{Na}^+} \sum_{\text{CH}_3} \sum_{\text{Na}^+} r_i^{-12} \quad (12)$$

Константы отталкивания $B_{\text{CH}_3-\text{O}^{\delta-}}$, $B_{\text{CH}_3-\text{Na}^+}$ (12) определялись на условия равновесия:

$$\left(\frac{\partial \Phi(r)}{\partial r} \right)_{r=r_e} = 0 \quad (13)$$

где r_e - равновесное расстояние между взаимодействующими партнерами. Для определения двух констант отталкивания $B_{\text{CH}_3-\text{O}^{\delta-}}$ и $B_{\text{CH}_3-\text{Na}^+}$ решалась система из двух уравнений типа (13), составленных для двух разных направлений так, что на одном направлении молекула этана соприкасается только с ионом Na^+ , а на другом - только с ионами кислорода.

Если не учитывать зависимость потенциала взаимодействия от ориентации молекулы, то константу Генри, K_1 , можно рассчитать по формуле

$$K_1 = \frac{4\pi \cdot 10^3 \cdot \epsilon^3 \ell}{185.760 RT} \frac{\sum n_k \int \exp(-\Phi_k/RT) \varrho^2 d\varrho}{\sum n_k} \quad (14)$$

где ℓ - число больших полостей на 1 г цеолита, Q_0 - параметр решетки, n_k - число направлений, эквивалентных данному k -ому направлению, ϱ - радиус в сферических координатах.

Изостерическая теплота адсорбции при нулевом заполнении, Q_1 , определялась из соответствующего принятой модели (газ в потенциальном поле адсорбента) соотношения:

$$Q_1 = -\bar{\Phi} + RT = -\Delta\bar{H} \quad (15)$$

где

$$\bar{\Phi} = \frac{\sum n_k \int \Phi_k \exp(-\Phi_k/RT) \varrho^2 d\varrho}{\sum n_k \int \exp(-\Phi_k/RT) \varrho^2 d\varrho} \quad (16)$$

Формула для расчета теплоемкости адсорбата при нулевом заполнении имеет вид:

$$\bar{C}_v^{(\text{ад})} = C_v^{(\text{газ})} + \Delta\bar{C}_v \quad (17)$$

где $C_v^{(\text{газ})}$ - теплоемкость адсорбата в газовой фазе, а $\Delta\bar{C}_v$ - изменение дифференциальной мольной теплоемкости адсорбата, которая дается выражением:

$$\Delta\bar{C}_v = \frac{(\bar{\Phi})^2 - \bar{\Phi}^2}{RT^2} \quad (18)$$

где

$$\bar{\Phi}^2 = \frac{\sum n_k \int \Phi_k^2 \exp(-\Phi_k/RT) \varrho^2 d\varrho}{\sum n_k \int \exp(-\Phi_k/RT) \varrho^2 d\varrho} \quad (19)$$

Все расчеты проводились на ЭВМ. Результаты их показывают, что наибольшие (по абсолютной величине) значения отдельных вкладов, а также и общей потенциальной энергии получаются для тех направлений, на которых молекула этана соприкасается с ионами кислорода решетки, причем в контакте с ионами кислорода находятся обе группы CH_3 . Это означает, что в начальной области заполнения молекула этана

преимущественно адсорбируется на ионах кислорода. Катионы, особенно катионы на местах S_{II} , оказывают значительное влияние на величину энергии адсорбции через распределение электростатического поля внутри полости. Рассчитанные для цеолитов NaX и NaY величины $-lnK_1$ при разных температурах, величины теплот адсорбции при нулевом заполнении Q_1 , а также величины теплоемкостей адсорбата, $\bar{C}_v^{(ад)}$ и изменения дифференциальной мольной теплоемкости $\Delta\bar{C}_v$ при адсорбции (для нулевого заполнения) приведены в таблице 4, в этой же таблице приведены соответствующие величины $-lnK_1$ и теплоты адсорбции Q_1 , определенные из экспериментальных данных с помощью уравнения в вириальной форме.

Данные таблицы 4 показывают, что величины, теоретически рассчитанные молекулярно-статистическим путем, хорошо согласуются с величинами, рассчитанными непосредственно из экспериментальных изотерм адсорбции по вириальному уравнению.

Таблица 4.

Рассчитанные и экспериментальные величины $-lnK_1, Q_1, \Delta\bar{C}_v, \bar{C}_v^{(ад)}$.

Расчет	Цеолит	Q_1 , ккал моль	$-lnK_1$				$\Delta\bar{C}_v$, кал моль. град.	$\bar{C}_v^{(ад)}$, кал моль. град.
			0°C	25°C	50°C	75°C		
Из экспериментальных данных по Вириальному уравнению.	NaX	6,20	3,14	4,08	4,92	-	-	-
	NaY	5,40	4,08	4,95	5,69	6,52	-	-
Молекулярно-статистический	NaX	6,28	3,18	4,15	4,96	5,66	2,4	13,8
	NaY	5,94	3,87	4,79	5,57	6,23	2,7	14,1

Изменение дифференциальной мольной теплоемкости этана при адсорбции цеолитами NaX и NaY при нулевом заполнении очень невелико (меньше 3 кал/моль.град), так что сделанное при обработке экспериментальных данных предположение о независимости дифференциальной теплоты адсорбции от температуры в небольшом интервале температур и в области малых заполнений является справедливым.

ВЫВОДЫ

1. Объемным методом измерены изотермы адсорбции при разных температурах и определены изостерические теплоты адсорбции этана и этилена цеолитами LiNaX-2, KNaX, RbNaX, CsNaX, SrNaX и NaY. Рассмотрены также литературные данные для адсорбции этих газов цеолитами LiNaX-1, NaX и CsNaX.

2. Величины адсорбции Q_1 и изостерические теплоты адсорбции Q_1 для этилена превосходят соответствующие величины для этана за счет вклада ΔQ энергии специфического взаимодействия π -связи этилена, в основном, с катионами цеолитов. Этот вклад в случае адсорбции на цеолитах с двухзарядными катионами значительно больше, чем в случае адсорбции на цеолитах с однозарядными катионами. В обоих случаях величина ΔQ уменьшается с увеличением радиуса обменного катиона. Величина ΔQ уменьшается также при уменьшении концентрации обменных катионов, происходящем в результате декатионирования.

3. Теплоты адсорбции этана и особенно этилена на цеолитах CsNaX и SrNaX, сильно превышающие в начальной области заполнения соответствующие теплоты адсорбции на цеолите NaX, резко уменьшаются до величины теплот адсорбции на цеолите NaX при заполнениях, соответствующих предполагаемому на основании химического состава цеолитов количеству катионов Ca^{2+} и Sr^{2+} , находящихся на доступных для адсорбции местах S_{II} в большой полости.

4. Путем обработки экспериментальных данных по уравнению изотерм адсорбции в вириальной форме для всех полученных систем адсорбат-цеолит найдены коэффициенты этого уравнения и их зависимость от температуры. При всех температурах первый и второй вириальные коэффициенты сохраняют

свои значения, если расчет ведется по уравнению с равным числом членов ряда и в расчет вводятся разные интервалы измеренных величин адсорбции. Это позволяет считать их физико-химическими константами данной системы адсорбат-адсорбент.

5. Значения первого вириального коэффициента позволили определить для всех систем адсорбат-цеолит константы Генри для адсорбционного равновесия K_1 при разных температурах и соответствующие теплоты адсорбции Q_1 (при нулевом заполнении). В ряду цеолитов с одновалентными катионами величины K_1 (или $\ln K_1$) и Q_1 с ростом радиуса обменного катиона несколько возрастают для этана и уменьшаются для этилена. Эти величины уменьшаются с ростом степени дехлорирования и при уменьшении концентрации и заряда катионов при адсорбции как этана, так и этилена.

6. Найденная зависимость вириальных коэффициентов от температуры дала возможность рассчитывать величины адсорбции при разных давлениях и температурах. Рассчитанные таким образом изотермы адсорбции при разных температурах и теплоты адсорбции для всех исследованных систем адсорбат-цеолит хорошо согласуются с экспериментальными данными в широкой области температур и заполнений.

7. С помощью молекулярных моделей цеолитов NaX и NaY с составом, близким к составу экспериментально исследованных образцов, и модели молекулы этана (в виде жесткого соединения двух сфер из групп CH_3) проведен расчет потенциальной энергии взаимодействия молекулы этана с решеткой цеолита для ряда положений молекулы этана на различных направлениях от центра к стенке большой полости. В энергетически наиболее выгодных положениях молекула этана адсорбируется на ионах кислорода, когда в контакте с ионами кислорода находятся обе группы CH_3 . Катионы (особенно катионы на местах S_{II}) оказывают значительное влияние на величину энергии адсорбции через распределение электростатического поля внутри большой полости цеолита.

8. Проведена статистическая оценка константы Генри, изостерической теплоты при нулевом заполнении и дифференциальной теплоемкости этана для систем C_2H_6 - NaX и C_2H_6 - NaY .

Рассчитанные величины хорошо согласуются с величинами, рассчитываемыми по уравнению с вириальными коэффициентами.

Основные результаты работы опубликованы в следующих статьях:

1. A.G. Venis, A.V. Kiselev, Z. Bedlaček, Pham Quang Du, Trans. Faraday Soc., **67**, 468, 1971.
2. Там Куанг Зи "Основные проблемы теории физической адсорбции" изд. "Наука", Москва, 1970, стр.190.
3. Там Куанг Зи. Тезисы докладов на конференции молодых ученых химфака МГУ (посвященной 100 летию со дня рождения В.И.Ленина), 1970г.

Материалы диссертации докладывались автором на 1-ой и 2-ой всесоюзной конференции по теоретическим вопросам адсорбции (Москва, 1968 и 1970г.) и проф.Р.М.Баррером на 2-ой международной конференции по молекулярным ситам - цеолитам (Вустер, США, 1970г.)

ПОДП. К ПЕЧАТИ 12/Х-71 г. Л-44187. 80×80/18
Физ.пл. 1,25. Уч.-изд.л. 1,0. ЗАКАЗ 2794. ТИР.200

ОТПЕЧАТАНО НА РОТАПРИНТАХ В ТИП. ИЗД. МГУ
МОСКВА, ЛЕНГОРЪ