

研究简报

脱水 KFI 沸石中钾离子分布的模拟退火研究

朱水平 金庆华 李宝会 王敬中 丁大同

(南开大学物理系, 天津市 300071)

基于四个固定的参量设置: 阳离子位能差 $E_{M2}-E_{M1}=25.50$ kJ/mol, $E_{M3}-E_{M1}=-10.73$ kJ/mol 和最近邻阳离子对相互作用能 $W_{12}=45.6$ kJ/mol, $W_{14}=0.56$ kJ/mol 以及一个温度依赖的参量 $E_{M4}-E_{M1}=2.68(T/323)^{2.5}$ kJ/mol, 以能量极小原则, 通过模拟退火优化途径研究了 KFI ($K_{22.4}Al_{22.4}Si_{73.6}O_{192}$) 沸石分子筛中钾离子在四个结晶学不等价可交换阳离子位 (M_{1-4}) 上分布的温度依赖。理论预测的阳离子位占据率 $P_i (i=1\sim 4)$ 在 $T=323\sim 923$ K 温域与高温 XRD 实验分析数据相符。

关键词: 分子筛 阳离子分布 温度影响 模拟退火

退火

0 引言

沸石的热稳定性、吸附和催化活性均一定程度地与非骨架阳离子的种类、数量和结构中的分布状态有关。

八十年代通过高温 X 射线衍射 (XRD) 观测发现一些沸石中阳离子分布的温度依赖与以前接近独立方式设想其占位规律的预期分布定性地不符^[1]。为此 Van Dun 和 Mortier 增添了对阳离子间相互作用的考虑。基于这一统计热力学模型, 通过 Bragg-Williams 近似 (BW) 或准化学近似 (QC) 对类八面沸石结构中阳离子分布的理论预测与实验结果相符^[2,3]。

此后, 李宝会等人沿用 Van Dun 和 Mortier 模型的基本点而改用模拟退火途径对相同的问题进行了讨论, 也获得满意结果^[4]。这种直接在沸石骨架上实施阳离子占位 Monte Carlo 模拟的数值方法避免了 BW 或 QC 中要进行因结构而异的种种统计考虑, 从而极易推广到其它结构类型沸石中阳离子占位的讨论。

在对 KFI 型沸石钾离子分布模拟退火研究中进一步增添对某些参量有温度依赖的斟酌, 使理论计算结果与实验数据的符合程度有质的改进。

1 脱水 KFI 型沸石分子筛阳离子分布的模拟退火计算

1.1 KFI 的结构和组态能

收稿日期: 1997-01-08。 收修改稿日期: 1997-10-20。
国家自然科学基金资助项目。

* 通讯联系人。

第一作者: 朱水平, 男, 34 岁, 博士研究生, 研究方向: 分子筛的结构设计。

KFI 型沸石分子筛的空间群是 $Im\bar{3}m$, 四种阳离子位, M_{1-4} 的 Wyckoff 符号及坐标参数见表 1^[5]。

KFI 的拓扑框架可以想象为 α 笼通过六员环彼此连接后相应形成了六棱柱和 γ 笼。 M_1 在 α 笼内面对着六员环; M_2 位处六棱柱中心; M_4 在 α 笼的八员环中心; M_3 则在 γ 笼“端折的八员环”中心^[5]。(见图 1)

对于给定数目为 N 的阳离子的任何一种微观占据状态——系统的组态中阳离子在不等价阳离子位 i 上的分配数目 $N_i (N = \sum N_i)$ 以及出现毗邻的 M_1-M_2 和毗邻的 M_1-M_4 位被同时占据的数目 n_{12} 和 n_{14} 都是可计数的。设处在 i 位的阳离子具有位能 $E_i (< 0)$ 。同时占据毗邻的 M_1-M_2 或 M_1-M_4 位的阳离子对之间互作用能分别为 W_{12} 或 W_{14} (在讨论中我们只计入这两种最近距离, M_1-M_2 : 0.1639a 和 M_1-M_4 : 0.2719a 之间的作用, 而近似地忽略其余)。这样系统中任何一种组态所对应的位能 E 就被完善地定义了:

$$E = \sum_{i=1}^4 N_i E_i + n_{12} W_{12} + n_{14} W_{14} \quad (1)$$

表 1 323K 温度下 KFI 沸石阳离子位的坐标参数

Table 1 Positional Parameters of Cation Sites of KFI ($K_{12}, Al_{12}, Si_{72}, O_{192}$) at 323K

cation sites	wyckoff notation	x/a	y/a	z/a
M_1	16f	0.1554	0.1554	0.1554
M_2	8c	0.0250	0.0250	0.0250
M_3	12d	0.0250	0.0000	0.5000
M_4	12e	0.3155	0.0000	0.0000

a: cell parameter

1.2 模拟退火^[6,7]

由 $2^3 = 8$ 个赋予循环边界条件的晶胞构成代表 KFI 结构的模拟空间。其中总共包含 $B = 384$ 个阳离子 ($B_{M1} = 128, B_{M2} = 64, B_{M3} = 96, B_{M4} = 96$)。按脱水 KFI 的晶胞组分 $K_{22.4}Al_{22.4}Si_{73.6}O_{192}$ 确定参与模拟的钾离子总数 $N (= 179)$; 它们在 384 个位置上的任何一种占据方式对应系统的一个组态。设占据 M_i 位的阳离子数为 N_i , 则 M_i 位的占据率由 $P_{M_i} = N_i/B_{M_i}$ 定义。

在模拟退火方法中, 把系统的位能作为定量描述优化程度的目标函数。优化过程由一通过随机方式产生的组态作为开始, 然后通过一次次叠代式的重排使具有更低能量的优化组态来表征系统的低温状态。按照 Metropolis 算法规则^[8], 若原组态位能因试探重排得以降低, 则该重排被接受。然后用重排后被优化的新组态进行下一次重排。如果钾离子的试探重排使原组态能量升高 ΔE , 则按概率 $\exp(-\Delta E/K_B T)$ 接受该重排组态, 否则仍以原组态进行另一次试探。

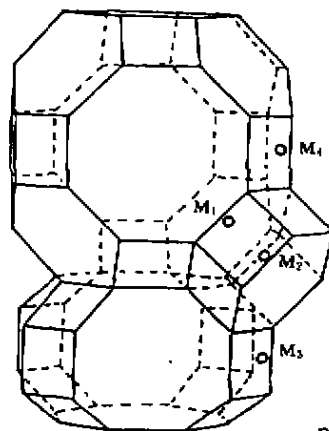


图 1 KFI 型结构及阳离子位

Fig. 1 Structure of KFI-type zeolite and the positions of cation sites

模拟退火从一个较高温度降到达预定的分子筛形成温度 T_F 后,再进行 10^8 次重排。用顺序产生的 10^6 个组态集合构成抽样空间。集合中每一组态抽样均有各自的占据率 P_{Mi} ,对组态集合作平均后的 $\bar{P}_{Mi}$ 即为系统在温度 T_F 的平衡态下 Mi 阳离子位上的占据率($i=1-4$)。

2 结果与讨论

2.1 根据 Lievens 和 Mortier 等人对 KFI 样品高温 XRD 实验数据表明^[8],结构中几乎所有的原子间距离和键角都或多或少随温度而改变,可以想象这些改变对结晶学不等价阳离子位的环境将分别导致不同的影响。当这种效应不能被忽略时,原先的热力学统计模型就需作适当的修正。Lievens 等人用 QC 近似对 KFI 沸石阳离子分布依赖的预言不尽如人意(见表 2(b)栏数据),就可能是显示这种效应的例证。

我们也全面地考核参数集的不同设值对模拟结果的影响,种种尝试均不能使理论值与实验结果对整个温域有全局的符合。例如我们用与 Lievens 等人相近的全部不依赖温度的参数设值: $E_{M1}-E_{M2}=-5.10$ kJ/mol; $E_{M3}-E_{M2}=-26.04$ kJ/mol; $E_{M4}-E_{M2}=-13.15$ kJ/mol; $W_{12}=48.33$ kJ/mol, 进行模拟退火途径计算,得到了列于表 2(c)栏与 Lievens 等人相近的结果。显然对 P_{M1} 和 P_{M4} 的理论计算值分别与实验观测到的 P_{M1} 随温度升高而递减或 P_{M4} 随温度升高而略有增长的趋势发生定性的不符。于是得出结论,不计及模型参数本身的温度依赖就不能很好地预言 KFI 沸石阳离子的占位行为。

2.2 我们最终对 KFI 阳离子占位的模拟退火研究所设置的参数是: $E_{M2}-E_{M1}=25.50$ kJ/mol、 $E_{M3}-E_{M1}=-10.73$ kJ/mol、 $W_{12}=45.6$ kJ/mol、 $W_{14}=0.56$ kJ/mol。而认为 M_4 位与 M_1 位的位能差是依赖于所讨论温度 T 及分子筛形成温度 $T_F(=323)$ 比值的 2.5 次幂: $E_{M4}-E_{M1}=2.68(T/323)^{2.5}$ kJ/mol。从而使四种阳离子位占据率 P_{Mi} 的温度依赖见表 2(d)栏,与实验数据^[8]得到全温域的满意符合。

表 2 不同温度下阳离子位的占据率

Table 2 Population Fractions of Cation Sites at Different Temperatures

	323K	523K	723K	923K
P_{M1} (16f)	0.341(5) ^a	0.298(5) ^a	0.184(5) ^a	0.138(5) ^a
	0.098 ^b	0.151 ^b	0.183 ^b	0.199 ^b
	0.0802 ^c	0.1680 ^c	0.1642 ^c	0.1667 ^c
	0.3409 ^d	0.2975 ^d	0.1887 ^d	0.1256 ^d
P_{M2} (8c)	0.053(5) ^a	0.061(5) ^a	0.019(5) ^a	0.014(5) ^a
	0.013 ^b	0.037 ^b	0.064 ^b	0.081 ^b
	0.0283 ^c	0.0430 ^c	0.0691 ^c	0.0907 ^c
	0.0130 ^d	0.0144 ^d	0.0238 ^d	0.0581 ^d
P_{M3} (12d)	0.928(4) ^a	0.927(4) ^a	0.892(4) ^a	0.868(4) ^a
	0.995 ^b	0.981 ^b	0.872 ^b	0.790 ^b
	0.9992 ^c	0.9736 ^c	0.8876 ^c	0.8216 ^c
	0.9891 ^d	0.9605 ^d	0.9074 ^d	0.8638 ^d
P_{M4} (12e)	0.402(5) ^a	0.480(6) ^a	0.498(5) ^a	0.490(5) ^a
	0.685 ^b	0.641 ^b	0.480 ^b	0.440 ^b
	0.6979 ^c	0.6174 ^c	0.4827 ^c	0.4477 ^c
	0.3724 ^d	0.4769 ^d	0.4605 ^d	0.4820 ^d

a, experimental data from ref[5]; b, calculated by quasi-chemical method[5];

c, calculated by simulated annealing with all parameters independent of temperature

d, calculated by simulated annealing with $E_{M4}-E_{M1}=2.68(T/323)^{2.5}$ kJ/mol

2.3 用只增添考虑一对阳离子之间位能差的温度依赖而使理论计算值与实验数据符合程度得到质的改善,是属唯象讨论。目前有关 KKF1 阳离子分布温度依赖的实验数据报道尚不多,讨论只是用最简单方式初步显示了一种可采纳的理论处理,对其合理性论证和完善则有待于更多的实验事实作基础。

参 考 文 献

- [1] Dendooven, E.; Mortier, W. J.; Uytterhoeven, J. B. *J. Phys. Chem.*, **1984**, **88**, 1916-1921.
- [2] Van Dun, J. J.; Mortier, W. *J. Phys. Chem.*, **1988**, **92**, 6740-6746.
- [3] Van Dun, J. J.; Dhaze, K.; Morther, W. J. *J. Phys. Chem.*, **1988**, **92**, 6747-6754.
- [4] Li, B.; Sun, P.; Jin, Q.; Wang, J.; Ding, D. *Theo. Chem*, **1997**, **391**, 259-263.
- [5] Lievens, J. L.; Verduijn, J. P.; Mortier, W. J. *Zeolites*, **1992**, **12**, 690-697.
- [6] Krikpatrick, S. *J. Stat. Phys.*, **1984**, **34**, 9757.
- [7] Krikpatrick, S.; Gexatte, C. D.; Vecchi, Jr. M. P. *Science*, **1983**, **220**, 6718.
- [8] Metroplis, N.; Rosenbluth, M.; Teller, A.; Teller, E. *J. Chem Phys.*, **1953**, **21**, 10871.

SIMULATED ANNEALING STUDIES ON THE DISTRIBUTIONS OF POTASSIUM IONS IN DEHYDRATED KFI ZEOLITE

Zhu Shuiping Jin Qinghua Li Baohui Wang Jingzhong Ding Datong

(Department of Physics, Nankai University, Tianjin 300071)

Based on four constant parameters (the site energy differences $E_{M2}-E_{M1}=25.50$ kJ/mol, $E_{M3}-E_{M1}=-10.73$ kJ/mol and the potential energies of interactions between the cation pairs occupying adjacent sites $W_{12}=45.60$ kJ/mol, $W_{14}=0.56$ kJ/mol) and a temperature-dependent parameter $E_{M4}-E_{M1}=2.68(T/323)^{2.5}$ kJ/mol, the equilibrium distributions of the exchangeable cations, K^+ 's, over those four available cation sites in $K_{22.4}Al_{22.4}Si_{73.6}O_{192}$ are studied by the simulated annealing method. The predicted variations of the site populated fractions as a function of temperature fit the experimental data satisfactorily within the temperature range of 323-923K.

Keywords: molecular sieves cation distributions temperature effects simulated annealing