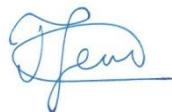


На правах рукописи



ГРЕНЕВ Иван Васильевич

**АДСОРБЦИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДОРОДА
НА АЛЮМОФОСФАТНЫХ И АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ
ЦЕОЛИТАХ: ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОТЕНЦИАЛА
МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДЛЯ РАСЧЕТА
СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ И АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ**

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Новосибирск – 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном
учреждении науки Институте катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук (ИК СО РАН)

Научный руководитель:

доктор химических наук, ведущий научный сотрудник
Гаврилов Владимир Юрьевич

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор, проректор по научной работе
Мышлявцев Александр Владимирович
ФБГОУ ВО «Омский государственный технический университет»,
г. Омск

доктор физико-математических наук, доцент
Окунев Борис Николаевич
ФБГОУ ВО «Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова», г. Москва

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, г. Санкт-Петербург

защита состоится «17» октября 2018 г. в 10.00 часов
на заседании диссертационного совета Д 003.051.01
в ФГБУН Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
по адресу: просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке
ИНХ СО РАН и на сайте организации по адресу:
<http://www.niic.nsc.ru/institute/dissertatsionnyj-sovets/>

Автореферат разослан «17» августа 2018 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор физико-математических наук



В.А. Надолинный

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Микропористая структура цеолитов определяет их адсорбционные, каталитические и ионообменные свойства. Цеолиты находят свое применение в многочисленных каталитических процессах, хроматографии, задачах газоразделения и очистки воздуха и воды, в энергетической и химической промышленности, в том числе в нефтепереработке.

Все эти возможности использования микропористых кристаллических цеолитов обусловлены специфическим межмолекулярным взаимодействием молекул сорбата (каталитических реагентов) с атомами структуры. Регулярность структуры цеолитов делает их удобными объектами для теоретического исследования поведения молекул сорбатов в микропористом пространстве, где в наибольшей степени проявляются силы межмолекулярного адсорбционного взаимодействия.

Исследования адсорбционного взаимодействия сорбат – сорбент проводятся как для решения частных (прикладных) задач, так и для установления фундаментальных законов явлений на границе раздела фаз. Решение этих задач требует соотнесения экспериментальных адсорбционных результатов с существующими теоретическими представлениями о происходящих при этом процессах. Таким образом, адсорбционные методы позволяют получать новые данные, как о самом сорбционном процессе, так и о свойствах сорбентов.

Наряду с традиционными адсорбционными методами исследования пористой структуры адсорбентов и катализаторов, успешно развиваются методы, основанные на моделировании поведения молекул сорбата в пористом пространстве в широком интервале давлений. Причем, область изотерм адсорбции при малых давлениях сорбата, так называемая область Генри, весьма информативна для исследования взаимодействия исключительно молекул сорбата с атомами сорбента, исключая взаимодействия сорбат – сорбат.

Факторы, определяющие адсорбцию в объеме микропор цеолитов, формализуются в виде потенциала межмолекулярного взаимодействия.

Расчет потенциала взаимодействия позволяет в значительной степени предсказать характер адсорбционного процесса, а при сопоставлении с экспериментальными данными уточнить константы межмолекулярного взаимодействия и параметры пористой структуры цеолитов. Более того, совокупность экспериментальных и расчетных сорбционных методов исследования в случае микропористых цеолитов могут быть использованы для уточнения месторасположения катионов в структуре. Актуальность исследования определяется как научным, так и практическим интересом к исследуемым системам, а исследовательские работы в этом направлении активно ведутся в России и за рубежом. В тоже время, нельзя утверждать, что уже полученные результаты полностью описывают все разнообразие адсорбционных взаимодействий.

Степень разработанности темы исследования. Исследованию потенциала межмолекулярного взаимодействия систем сорбат – сорбент посвящено значительное количество статей. В основном такие работы направлены на предсказание адсорбционных свойств и расчет изотерм адсорбции в широком интервале давлений на основании данных о структуре сорбента. Гораздо меньше внимания уделяется решению обратной задачи: определению текстурных параметров микропористых материалов на основе сопоставления модельных и экспериментальных адсорбционных параметров. В большей части публикаций, посвященных решению данной проблемы для кристаллических сорбентов, в качестве экспериментального метода используется адсорбция азота при 77К, а в качестве расчетного подхода используется метод Монте-Карло для моделирования большого канонического ансамбля. Немаловажной научной задачей является исследование взаимосвязи адсорбционных свойств микропористых кристаллических систем от мест локализации катионов, в том числе и протонов, которые могут являться активными каталитическими центрами, в структуре цеолитов. Публикации, посвященные использованию адсорбции водорода в области низких давлений при криогенных температурах для определения параметров потенциала межмолекулярного взаимодействия для систем H_2 – цеолит, на момент написания диссертационной работы автору неизвестны.

Целью данной работы является исследование адсорбционного взаимодействия молекулярного водорода с алюмофосфатными (AIPO-n) и алюмосиликатными (ZSM-5) цеолитами. Расчет потенциала межмолекулярного взаимодействия позволит уточнить параметры микропористого пространства цеолитов, определить места преимущественной локализации молекул сорбата для области изотермы Генри и рассчитать основные адсорбционные свойства.

Задачами, решаемыми в работе, являлись:

- проведение адсорбционного исследования ряда алюмофосфатных (AIPO-n) и алюмосиликатных (ZSM-5) цеолитов. Получение основных текстурных параметров образцов и значений констант Генри для плотности адсорбированного водорода в микропорах цеолитов;
- определение значения эффективных параметров модельного потенциала системы адсорбат – цилиндрический канал из экспериментально измеренных констант Генри в микропорах алюмофосфатных цеолитов;
- исследование принципиальной возможность использования адсорбционных методов для определения массовой доли компонентов в смесях цеолитов AIPO-n;
- определение потенциала взаимодействия для систем молекулярный водород – AIPO-n/ZSM-5. Расчет изопотенциальной поверхности нулевого потенциала, которая описывает форму микроканалов цеолитов. Определение мест преимущественной локализации молекул сорбата в структуре цеолитов, проведение сопоставления расчетных и экспериментальных значений констант Генри. Сравнение классической модели парного межмолекулярного взаимодействия 6-12 и эффективного потенциала Феймана – Гиббса для расчета констант Генри;
- исследовать взаимосвязь адсорбционных свойств элементарной ячейки ZSM-5 от расположения атомов алюминия в структуре.

В качестве **объектов исследования** были использованы алюмофосфатные цеолиты AIPO-11, AIPO-31, AIPO-5, AIPO-36, AIPO-8, мезопори-

стые алюмофосфаты $\text{AlPO}_4\text{-q}$ и $\text{AlPO}_4\text{-tr}$, алюмосиликатные цеолиты H-ZSM-5 с модулями (Si/Al) 35.4 и 17 и силикалит-1.

Научная новизна работы. По данным адсорбции молекулярного водорода при 77К определены эффективные плотности адсорбированного H_2 $\beta(P)$ в микропорах исследуемых цеолитов и соответствующие значения адсорбционных констант Генри. Предложены два подхода к моделированию потенциала взаимодействия H_2 – канал цеолита, различающиеся степенью детализации структуры цеолитов. В рамках интегрального подхода получено аналитическое выражение для потенциала взаимодействия сорбата в модельном цилиндрическом канале. Для систем H_2 – AlPO_n определены эффективные значения констант межмолекулярного взаимодействия. Получена расчетная зависимость величины константы Генри от размера канала $K_H(d)$, которая позволила описать адсорбционные свойства алюмофосфатных цеолитов. На основе полученной зависимости $K_H(d)$ показана принципиальная возможность использования адсорбционных методов для определения массовой доли компонент в смесях цеолитов AlPO_n . В рамках дискретного подхода для систем H_2 – AlPO_n рассчитан потенциал адсорбционного взаимодействия, рассчитаны значения доступных и предельных геометрических объемов микропор. Определены места преимущественной локализации молекул сорбата в канале цеолитов. Показано, что для расчета адсорбционных параметров в системах H_2 – AlPO_n /ZSM-5 при 77К необходимо использовать модель эффективного потенциала Феймана – Гиббса даже в области предельно низких давлений, где взаимодействием сорбат – сорбат можно пренебречь. В рамках дискретного подхода для систем H_2 – ZSM-5 рассчитан потенциал межмолекулярного взаимодействия атомов структуры с молекулой сорбата с учетом вклада электростатического взаимодействия. Показано, что места преимущественной локализации молекул сорбата в канале зависят от мест локализации Т-атомов алюминия в структуре. Показана взаимосвязь адсорбционных свойств элементарной ячейки ZSM-5 от расположения атомов алюминия в структуре.

Научная и практическая значимость. В диссертационной работе предложены и опробованы два подхода для расчета потенциала взаимодействия на серии алюмофосфатных и алюмосиликатных цеолитов. Сравнение адсорбционных параметров, рассчитанных на основе дискретного и интегрального подходов, с экспериментальными значениями показывают хорошее согласие. Таким образом, можно предполагать, что область применения предложенных методик может быть расширена так же на металл-органические каркасные структуры, углеродные нанотрубки или на любую другую регулярную структуру.

Совокупность экспериментальных и расчетных сорбционных методов исследования в случае микропористых цеолитов могут быть использованы для уточнения месторасположения катионов в структуре. Так как константа Генри чувствительна к расположению катионов в элементарной ячейке цеолита, то сопоставление экспериментального значения константы Генри с набором рассчитанных значений при вариации размещения катионов, позволяет делать обоснованные предположения о наиболее вероятном их размещении в структуре сорбента. Использование для этих целей констант Генри, вместо полных изотерм адсорбции, позволяет существенно снизить трудоемкость и повысить точность адсорбционных расчетов, исключив взаимодействия сорбат – сорбат. В то же время, диапазон давлений сорбата, соответствующий изотерме Генри для адсорбции H_2 при 77К существенно шире, чем для традиционных сорбатов (N_2 , Ar) и может быть достоверно измерен экспериментально. Так на примере модельного цеолита ZSM-5, в работе продемонстрирована взаимосвязь адсорбционных свойств и расположения атомов алюминия в структуре.

Методология и методы исследования. Экспериментальное адсорбционное исследование цеолитов было проведено с использованием адсорбции азота и молекулярного водорода при температуре 77К. Фазовый анализ исследуемых образцов проводился методом рентгенофазового анализа. Для расчета потенциалов межмолекулярного взаимодействия и основных адсорбционных параметров в системах H_2 – AlPO-n/ZSM-5 был написан и использован пакет прикладных программ.

Основные положения, выносимые на защиту:

- результаты экспериментального адсорбционного исследования ряда алюмофосфатных (AlPO-n) и алюмосиликатных (ZSM-5) цеолитов;
- результаты моделирования адсорбционного потенциала взаимодействия для системы H_2 – AlPO-n, проведенного на основе интегрального и дискретного подходов;
- результаты оценки влияния квантовых свойств водорода на парное межмолекулярное взаимодействие на основе сравнения классической модели потенциала 6-12 и модели эффективного потенциала Феймана – Гиббса;
- результаты моделирования адсорбционного потенциала взаимодействия для системы H_2 – ZSM-5, проведенного на основе дискретного подхода.

Личный вклад автора в работу состоит в проведении адсорбционных экспериментов, рентгенофазового анализа исследуемых образцов, написании пакет прикладных программ для расчета потенциала межмолекулярного взаимодействия, расчета адсорбционных констант Генри. Автор участвовал в постановке задач, решаемых в диссертации, в обсуждении полученных результатов, в подготовке научных публикаций, выступал на научных семинарах и конкурсах с материалами работы.

Апробация работы. Полученные результаты исследовательской работы докладывались и обсуждались на: I международной научно-студенческой конференции (Новосибирск, 2012), LI международной научно-студенческой конференции (Новосибирск, 2013), XXV, XXVI, XXVII, XXVIII конференции «Современная химическая физика» (Туапсе, 2013, 2014, 2015, 2016).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 6 статей в научных изданиях, из которых 3 – в зарубежных рецензируемых журналах, 3 – в российских рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ, все статьи входят в международную базу научного цитирования Web of Science и 6 тезисов докладов на российских и международных научных конференциях.

Степень достоверности результатов исследования. Достоверность представленных результатов основывается на высоком методическом уровне проведения работы с использованием набора современных экспериментальных и расчетных физико-химических методов. Результаты прошли научное рецензирование в процессе публикации в ведущих отечественных и международных журналах. Материалы работы докладывались и обсуждались со специалистами в области физикохимии поверхностных явлений на ведущих российских конференциях.

Соответствие специальности 02.00.04 – физическая химия. Диссертационная работа соответствует п.п. 3 паспорта специальности 02.00.04 – физическая химия.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, заключения, выводов, и списка цитируемой литературы, содержащего 194 наименования. Работа изложена на 132 страницах, содержит 50 рисунков и 18 таблиц.

Работа выполнена в соответствии с планами научно-исследовательских работ ИК СО РАН по приоритетному направлению: V.44. Фундаментальные основы химии. Программа: V.44.1. Изучение физическими методами, включая методы квантовой химии, спиновых меток, спиновой химии, магнетохимии и МР-томографии, элементарных процессов в химии и физико-химических свойств веществ, материалов и биологических объектов. Тема: V.44.1.15 Развитие и применение современных физических методов исследования, включая режим *in situ*, для изучения строения и свойств каталитических систем на атомно-молекулярном уровне, в том числе при повышенных температурах и давлениях.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении отражена актуальность темы диссертации и сформулированы цели и задачи работы.

В первой главе приведен литературный обзор основных положений адсорбционного взаимодействия и строения исследуемых в работе цеоли-

тов. В первом разделе главы описаны основные уравнения изотермы адсорбции, рассмотрены методы численного моделирования изотерм адсорбции. Во втором разделе подробно описаны принципы построения и расчета межмолекулярного потенциала взаимодействия сорбат – сорбент. Рассмотрен ряд модельных полуэмпирических потенциалов, описана методика определения эффективных параметров модельных потенциалов из экспериментальных данных, приведены комбинационные правила. В третьем разделе описана методика расчета адсорбционной константы Генри, а так же рассмотрены частные случаи. В четвертой главе рассмотрены строение и физико-химические свойства цеолитов, описана структура исследуемых алюмофосфатных (AlPO-n) и алюмосиликатных (ZSM-5) цеолитов, приведено описание типов структур: AEL, ATO, AFI, ATS, AET, VFI, MFI. В заключение литературного обзора сделаны выводы о современном состоянии, рассматриваемых в диссертации проблем.

Вторая глава содержит описание методики синтеза алюмофосфатных (AlPO-n) цеолитов, результаты рентгенофазового анализа и адсорбционного исследования, проведенного с использованием адсорбции азота при температуре 77К, для всех исследуемых в работе цеолитов. Представлены изотермы адсорбции азота при 77К, приведены адсорбционные характеристики сорбентов, такие как: объем микропор, величины удельной поверхности, значения преобладающих размеров мезопор и предельный объем сорбционного пространства.

В третьей главе представлены результаты адсорбционного исследования, проведенного с использованием адсорбции молекулярного водорода при температуре 77К, и результаты моделирования потенциала взаимодействия для систем H_2 – AlPO-n/ZSM-5, проведенного на основе интегрального и дискретного подходов.

3.1 Адсорбция водорода на цеолитах

В ходе выполнения работы были измерены изотермы адсорбции H_2 при 77К на исследуемых цеолитах. Так же измерены величины адсорбции H_2 на поверхности мезопор кристаллических алюмофосфатных материалах, не содержащих микропор (структуры AlPO₄-q и AlPO₄-tr). Из этих

данных получены величины абсолютной адсорбции H_2 единицей поверхности мезопор $\alpha(P)$. Изотермы адсорбции H_2 при температуре выше критической на микро- мезопористых образцах могут быть представлены в виде:

$$A(P) = A^0 + S_\alpha \alpha(P) + V_\mu \beta(P) \quad (1)$$

где A^0 – суммарная величина специфической сорбции на поверхностных центрах, S_α – величина удельной поверхности мезопор, $\alpha(P)$ – величина абсолютной адсорбции H_2 единицей поверхности мезопор, V_μ – объем микропор с размером, $\beta(P)$ – плотность адсорбированного водорода в объеме микропор. Исходя из условий синтеза цеолитов, результатов рентгенофазового анализа и анализа ветвей адсорбции и десорбции водорода, предполагается, что величина A^0/V_β невелика по сравнению с $\beta(P, d)$. Таким образом, эффективная плотность адсорбированного H_2 в объеме микропор рассчитывалась по выражению (1), где значения объема микропор V_μ и удельной площади поверхности S_α измерены по данным адсорбции H_2 при 77К. Расчет констант Генри проводился по начальному участку изотерм эффективной плотности адсорбированного H_2 в микропорах в диапазоне давлений до 0.8 кПа. Каждая изотерма была аппроксимирована линейной функцией, а по углу наклона были определены константы Генри K_β . Из значений K_β были рассчитаны значения $K_H = K_\beta kT$ (табл. 1), где k – постоянная Больцмана, $T = 77K$.

Аналогично для ряда алюмосиликатных цеолитов исследуемых в работе построены эффективные плотности адсорбированного H_2 в объеме микропор $\beta(P)$ и определены экспериментальные значения констант Генри K_H .

Т а б л и ц а 1

Значения констант Генри K_H адсорбции H_2 при 77К в микропорах алюмофосфатных цеолитов

Константа Генри	АПО-11	АПО-31	АПО-36	АПО-5	АПО-8
$K_H \left[\frac{Дж}{м^3(микропор) \cdot Па} \right]$	2243	2508	209	238	363

3.2 Интегральный подход описания потенциала системы $H_2 - APO$

В работе рассмотрены два подхода к моделированию потенциала взаимодействия для адсорбционных систем $H_2 -$ микроканал цеолита: интегральный и дискретный подходы. В интегральном подходе цилиндрический канал или поверхность сорбента моделируется простой математической непрерывной поверхностью. В дискретном подходе используется более детальное описание структуры сорбента, основанное на данных рентгеноструктурного анализа.

Во втором разделе рассмотрен интегральный подход описания потенциала системы $H_2 - APO$. Так как использованные в работе микропористые алюмофосфаты обладают одномерными непересекающимися микроканалами, в рамках интегрального подхода для системы $H_2 - APO$ делаются следующие допущение: микропористое пространство алюмофосфатов моделируется цилиндрическими каналами постоянного диаметра и бесконечной длины, по стенкам цилиндра равномерно «размазаны» атомы кислорода, образующие канал, с некоторой плотностью σ , а сами стенки не имеют толщины. Используя рентгеноструктурные данные, для каждого алюмофосфата были определены величины поверхностной плотности σ распределения атомов кислорода, то есть отношение числа атомов кислорода образующих поверхность каналов к площади поверхности микроканала, в модели цилиндрической поры с эффективным диаметром d .

В качестве модельного потенциала парного межмолекулярного взаимодействия выбран потенциал Леннарда-Джонса 6-12, а молекулярный водород рассматривался в двухцентровой модели. Потенциал взаимодействия в системе $H_2 -$ цилиндрический канал APO рассчитывался как сумма вкладов от взаимодействия молекулы сорбата с каждым участком поверхности цилиндра. Таким образом, потенциал взаимодействия молекулы H_2 с бесконечным цилиндрическим каналом будет являться функцией Φ_{H_2} будет являться функцией от следующих параметров: радиальной координаты r_{cm} положения центра масс молекулы, углов прецессии α и нутации β , определяющих расположение молекулы, диаметра цилиндрического канала d , величины поверхностной плотности σ распределения атомов кислорода на поверхности канала, константы дисперсионного

взаимодействия C и суммы ван-дер-ваальсовских радиусов r_0 взаимодействующих частиц. На рис. 1 представлена форма потенциала $\Phi_{H_2}(r_{cm}, \alpha, \beta, d, C, r_0, \sigma)$ для двух различных диаметров цилиндрического канала при одинаковых параметрах.

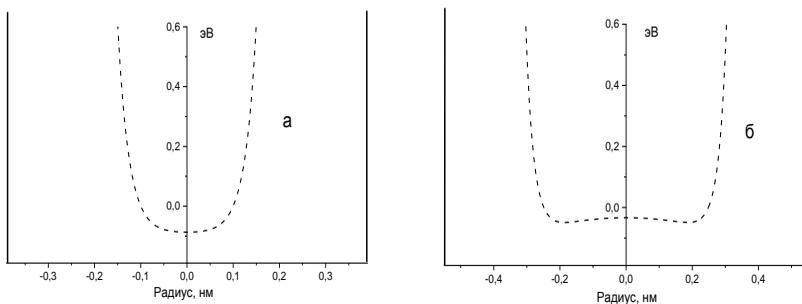


Рис. 1. Потенциал межмолекулярного взаимодействия $\Phi_{H_2}(r_{cm}, \alpha, \beta, d, C, r_0, \sigma)$ в модели цилиндрического канала с диаметром $d = 0.8$ нм (**а**) и $d = 1.1$ нм (**б**) и наборе параметров $\alpha = 0, \beta = 0, \sigma = 0.095$ шт/Å², $C = 3.65 \times 10^{-24}$ Дж·нм⁶, $r_0 = 3.96$ Å

В рамках интегрального подхода для системы H_2 – цилиндрический канал получено выражение для расчета адсорбционной константы Генри. Для определения оптимальных значений констант дисперсионного взаимодействия C и суммы ван-дер-ваальсовских радиусов r_0 , использовался метод наименьших квадратов. Эти параметры определялись методом минимизации отклонений расчетных констант Генри от экспериментальных значений, причем для каждого цеолита использовалась соответствующая поверхностная плотность σ атомов кислорода и соответствующий эффективный размер канала d . Из положения минимума получены оптимальные значения константы дисперсионного взаимодействия $C = 3.65 \times 10^{-24}$ Дж·нм⁶ и суммы ван-дер-ваальсовских радиусов $r_0 = 3.96$ Å.

На рис. 2 показан результат расчета констант Генри адсорбции водорода в модельном цилиндрическом канале переменного диаметра усредненного значения $\sigma = 0.095$ шт/Å² в сопоставлении с экспериментальными значениями констант Генри адсорбции H_2 при 77К. Из рис. 2 следует, что расчетные зависимости $K_H(d)$, по-видимому, правильно передают колокообразную форму изменения констант Генри от размера канала d , что яв-

ляется следствием недоступности пористого пространства в области самых малых размеров и преобладания в этих порах сил отталкивания, а также снижения потенциала сорбционного взаимодействия в области пор за пределами микропор, то есть в области мезопор. Расчет также показывает наличие эффективного диаметра цилиндрического канала, при котором достигается наибольшее значение константы Генри. Расчетная зависимость $K_H(d)$ и экспериментальные значения K_H , в целом, удовлетворительно совпадают (исключая данные для АІРО-8, причиной чего может являться присутствие в образце фазовых примесей).

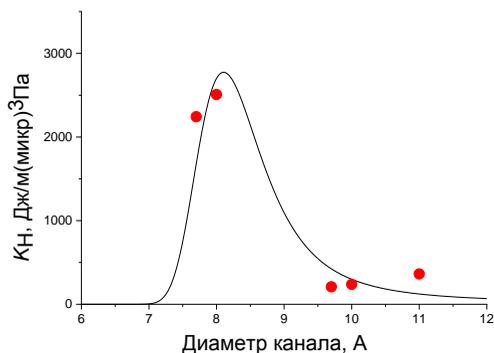


Рис. 2. Сопоставление экспериментальных значений и результатов расчета констант Генри K_H (линия) при значениях: $r_0 = 3.96 \text{ \AA}$, $C = 3.65 \times 10^{-24} \text{ Дж}\cdot\text{нм}^6$, $\sigma = 0.095 \text{ шт}/\text{А}^2$

Полученная расчетная зависимость $K_H(d)$ позволяет описать адсорбционные свойства алюмофосфатных цеолитов в широком диапазоне размеров микроканалов, а также может быть использована для определения массовой доли компонент в смесях цеолитов АІРО. Для проверки данного предположения были приготовлены две механические смеси алюмофосфатных цеолитов АІРО-31 и 36 при заданных различных весовых соотношениях. Для данных смесей измерены изотермы и определены экспериментальные значения констант Генри адсорбции водорода при 77К. Используя экспериментальные значения констант Генри K_H на смесях, величины объемов микропор для компонент смесей и расчетные значения констант Генри компонент, были рассчитаны весовые отношения по для исследуемых смесей. Полученные расчетные значения отличаются от из-

начальных заданных величин менее чем на 8 %. Такой метод может быть полезен для контроля качества синтеза алюмофосфатов.

3.3 Дискретный подход описания потенциала взаимодействия в системе $H_2 - AIPO-n$

В третьем разделе главы рассмотрен дискретный подход описания потенциала системы $H_2 - AIPO$. Дискретный подход описания взаимодействия системы адсорбат – адсорбент, в отличие от интегрального подхода, использует данные рентгеноструктурного анализа для моделирования канала цеолита. Такой подход позволяет определить потенциал взаимодействия с учетом особенностей конкретной системы, а также детально описать микропористое пространство, в том числе форму, объем и площадь поверхности каналов и определить места преимущественной локализации молекул сорбата в канале цеолита.

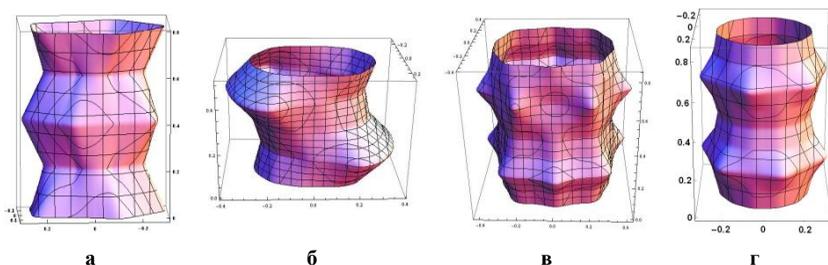


Рис. 3. Изопотенциальные поверхности нулевого потенциала Φ^0 (размеры указаны в нм) для цеолитов: AIPO-11 (а), AIPO-36 (б), AIPO-8 (в), AIPO-5 (г)

На основе данных по рентгеноструктурному анализу, были смоделированы элементарные ячейки исследуемых алюмосфатов, а так же фрагменты структуры, содержащие 27 элементарных ячеек $3 \times 3 \times 3$. В качестве модельного парного потенциала межмолекулярного взаимодействия был использован эффективный потенциал Фейнмана – Гиббса. Дисперсионная константа определялась по выражению Слэтера – Кирквуда. Потенциал такой системы может быть представлен как сумма парных взаимодействий водорода с каждым атомом структуры, в данном случае с кислородом, фосфором и алюминием. На основе сконструированных потенциалов взаимодействия $H_2 - AIPO$ определены места преимущественной локализации

зации сорбата и рассчитаны изопотенциальные поверхности нулевого потенциала Φ^0 для исследуемых в работе алюмофосфатов (рис. 3), именно изопотенциальная поверхность Φ^0 является доступной адсорбционной поверхностью и определяет форму микропористого канала цеолита. Важно отметить, что форма доступного для адсорбции канала не является, строго говоря, цилиндрической и микропористое пространство для каждого цеолита уникально в своем роде.

Расчет потенциала взаимодействия для системы $\text{H}_2 - \text{AlPO}$ позволил рассчитать величины констант Генри K_H и теплоты адсорбции q (табл. 2). Сопоставление расчетных (табл. 2) и экспериментальных (табл. 1) значений констант Генри для систем $\text{H}_2 - \text{AlPO}$ свидетельствует о применимости предложенной модели и адекватности использованных в расчетах констант межмолекулярного взаимодействия. Так же рассчитаны значения доступных объемов микропор V_{acc} , предельные геометрические объемы микропор V_{max} и доступных площадей поверхности каналов S_{acc} элементарной ячейки цеолита (табл. 2). Полученные значения доступных адсорбционных объемов V_{acc} хорошо согласуются с кристаллохимическими расчетными данными V_{acc}^{cryst} (табл. 2).

Т а б л и ц а 2

Расчетные параметры микропор цеолитов, значения теплот адсорбции и констант Генри адсорбции водорода на алюмофосфатах при 77К

Параметр	AlPO-11	AlPO-5	AlPO-36	AlPO-8
$S_{acc}[\text{нм}^2 / \text{эл.яч.}]$	1.92	1.35	1.91	3.80
$V_{acc}[\text{нм}^3 / \text{эл.яч.}]$	0.162	0.199	0.247	0.622
$V_{acc}^{cryst}[\text{нм}^3 / \text{эл.яч.}]$	0.141	0.199	0.233	0.510
$V_{acc}^{int}[\text{нм}^3 / \text{эл.яч.}]$	0.122	0.196	0.214	0.538
$V_{max}[\text{см}^3 / \text{г}]$	0.155	0.208	0.274	0.188
$K_H[\frac{\text{Дж}}{\text{м(микропор)}^3 \cdot \text{Па}}]$	2219	274	306	122
$q[\text{Дж} / \text{моль}]$	6020	4654	4951	4242

Сопоставление расчетных значений теплот адсорбции полученных с использованием модели 6-12 и эффективного потенциала Фейнмана – Гиббса показывают, что классический подход приводит к завышению значений теплот адсорбции в среднем на 5 %, а значений констант Генри в среднем на 20 %. Таким образом, можно заключить, что для расчета адсорбционных параметров в системе $H_2 - AlPO$ при 77К необходимо учитывать квантовую природу взаимодействующих частиц даже в области предельно низких давлений, где взаимодействием сорбат – сорбат можно пренебречь.

3.4 Дискретный подход описания потенциала взаимодействия в системе $H_2 - ZSM-5$

В четвертом разделе третьей главы представлен результат применения дискретного подхода к описанию потенциала взаимодействия в системе $H_2 - MFI$. В работе рассмотрены цеолиты семейства MFI: алюмосиликаты H-ZSM-5 с модулями (Si/Al) 35.4 и 17 и силикалит-1. Цеолиты H-ZSM-5 обладают протонной кислотностью, которая обусловлена частичным замещением атомов кремния на алюминий, причем избыточный отрицательный заряд компенсируется протонами H^+ , которые локализованы на мостиковом кислороде. Локализация атомов алюминия в структуре цеолита в значительной степени определяет адсорбционные, ионообменные и каталитические свойства.

Так как силикалит-1 имеет модуль Si/Al более 100, то можно принять, что в структуре не содержится алюминий. Аналогично алюмофосфатам, для расчета потенциала взаимодействия H_2 с фрагментом адсорбента проводилось суммирование всех парных взаимодействий в модели эффективно потенциала Фейнмана – Гиббса. Рассматривались два типа парных межмолекулярных взаимодействий $H_2 - O$ и $H_2 - Si$, а фрагмент структуры состоял из 27 элементарных ячеек. Потенциал взаимодействия в системе $H_2 -$ силикалит-1 может быть представлен как сумма всех парных взаимодействий водорода с каждым атомом фрагмента. На основе полученного потенциала взаимодействия рассчитаны изопотенциальные поверхности нулевого потенциала для цеолита силикалит-1 (рис. 4).

Из рисунка видно, что пористое пространство цеолита силикалит-1 представляет собой систему пересекающихся каналов.

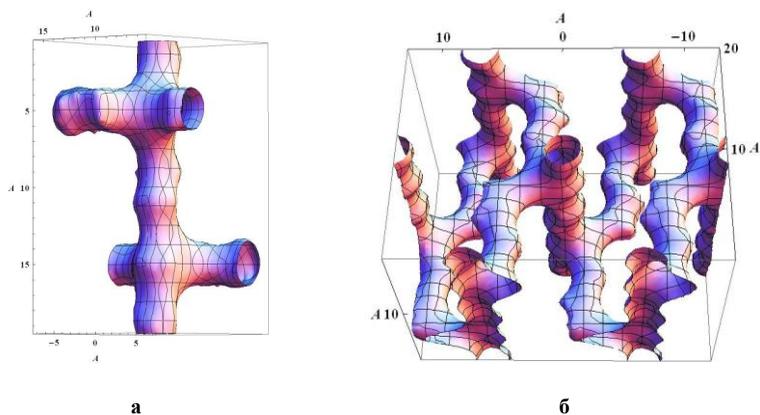


Рис. 4. Изопотенциальная поверхность нулевого потенциала Φ^0 системы H_2 – силикалит-1 для единичного фрагмента канала (а) и в элементе объема, соответствующий двум элементарным ячейкам (б)

Для расчета потенциала взаимодействия H_2 с фрагментом цеолита H-ZSM-5 был использован ранее полученный потенциал системы H_2 – силикалит-1 с учетом вклада электростатического взаимодействия, вызванного наличием структурно не скомпенсированного заряда. Таким образом, расчет потенциала системы H_2 – H-ZSM-5 требуют введения предположений о позициях расположения атомов Al в структуре цеолита. Из рентгеноструктурных данных известно, что существует 12 различных позиций внутри элементарной ячейки. В литературе показано, с помощью квантово-химических расчетов, что предпочтительными (наиболее вероятными) являются позиции T12 и T11.

На основе сконструированных потенциалов взаимодействия, определены места преимущественной локализации молекулы сорбата в каналах цеолитов силикалит-1 и H-ZSM-5, содержащего три атома Al на элементарную ячейку (рис. 5). Показано, что наблюдается корреляция между областями преимущественного локализации молекулы сорбата и местами локализации T-атомов алюминия в структуре.

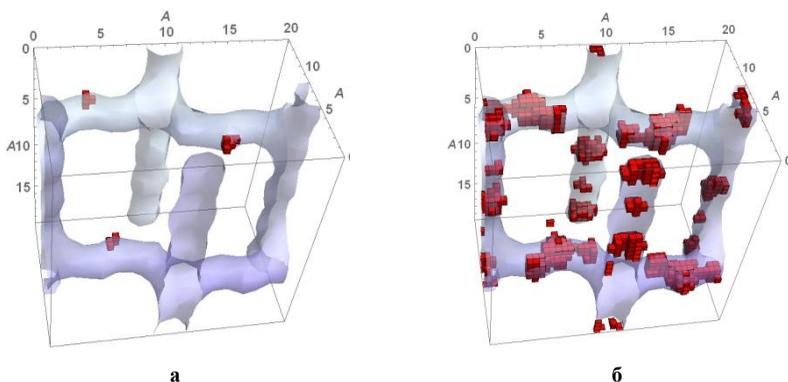


Рис. 5. Места преимущественной локализации центра молекул сорбата в элементарной ячейке цеолита H-ZSM-5, содержащим 3 атома алюминия на элементарную ячейку, (а) и в элементарной ячейке цеолита силикалит-1 (б)

Расчет потенциала взаимодействия для систем H_2 – MFI позволил рассчитать теплоты адсорбции q^* и величины констант Генри K_H^* и сопоставить с экспериментальными значениями K_H (табл. 3). Не полное соответствие расчетных значений констант Генри экспериментальным величинам для систем H_2 – H-ZSM-5 вызвано, по всей видимости, выбранной моделью распределения атомов алюминия в структуре ZSM-5. Так как при тех же модельных допущениях расчетные и экспериментальные значения для системы H_2 – силикалит-1 показывают хорошее совпадение. Сравнение моделей классического потенциала 6-12 и эффективного потенциала Фейнмана – Гиббса для систем H_2 – ZSM-5 показывает, что модельный потенциал Леннарда-Джонса приводит к завышению значений констант Генри в среднем на 25 %, а теплоты адсорбции на 3 %.

Т а б л и ц а 3

Расчетные значения констант Генри и теплот адсорбции для систем H_2 – H-ZSM-5 при 77К

Параметр	Силикалит-1	H-ZSM-5(17)	H-ZSM-5(35)
$K_H \left[\frac{\text{Дж}}{m(\text{микропор})^3 \cdot \text{Па}} \right]$	2297	4281	3918
$K_H^{\text{exp}} \left[\frac{\text{Дж}}{m(\text{микропор})^3 \cdot \text{Па}} \right]$	2230	3930	4380
$q^* \text{ [Дж/моль]}$	6364	7295	7254

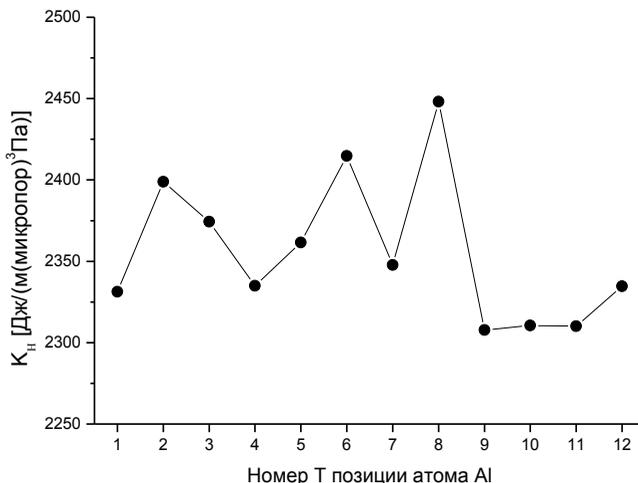


Рис. 6. Расчетная величина константы Генри адсорбции H_2 при 77К на гипотетическом цеолите H-ZSM-5, содержащем 1 атом Al в элементарной ячейке, но в разных кристаллографических позициях

На основе полученного потенциала взаимодействия для систем H_2 – H-ZSM-5 можно предполагать, что расположение атомов алюминия в структуре, а вследствие и протона, который является кислотным центром, будет влиять на адсорбционные свойства. Так на рисунке 6 представлены значения констант Генри при размещении одного атома Al на элементарную ячейку в различных кристаллографических позициях. Можно отметить, что даже изменение позиции размещения одного атома Al в структуре, заметно изменяет ее адсорбционные свойства.

В заключении диссертационной работы кратко подведены итоги исследования, указано возможное дальнейшее развитие направления исследования.

Основные результаты и выводы

1. Предложены два подхода к моделированию потенциала взаимодействия H_2 – канал цеолита, различающиеся степенью детализации структуры цеолитов. Интегральный подход позволил получить аналитическое выражение для потенциала адсорбционного взаимодействия сорбата в модельном цилиндрическом канале. На основе сопоставления экспериментально измеренных и расчетных значений констант Генри K_H в микропорах алюмофосфатов AIPO-n при 77K определены эффективные значения констант межмолекулярного взаимодействия для системы H_2 – AIPO-n. Получена расчетная зависимость $K_H(d)$, которая позволила описать адсорбционные свойства ряда алюмофосфатных цеолитов. Показана принципиальная возможность использования адсорбционных методов для определения массовой доли компонент в смесях цеолитов AIPO-n.
2. Дискретный подход позволил рассчитать потенциал адсорбционного взаимодействия H_2 с атомами структуры алюмофосфатных цеолитов и определить изопотенциальную поверхность Φ^0 , которая описывает форму микроканалов. Рассчитаны значения доступных и предельных геометрических объемов микропор. Определены места преимущественной локализации молекул сорбата в канале цеолитов. Сопоставление расчетных и экспериментальных значений констант Генри для систем H_2 – AIPO свидетельствует о применимости предложенной модели и использованных в расчетах констант межмолекулярного взаимодействия.
3. Проведена оценка влияния квантовых свойств водорода на парное адсорбционное взаимодействие на основе сравнения классической модели потенциала 6-12 и модели эффективного потенциала Феймана – Гиббса. Показано, что для расчета адсорбционных параметров в системе H_2 – AIPO-n при 77K необходимо учитывать квантовую природу взаимодействующих частиц даже в области предельно низких давлений, где взаимодействием сорбат – сорбат можно пренебречь.

4. Для цеолитов H-ZSM-5 с модулем 35.4 и 17 проведен расчет адсорбционного потенциала взаимодействия атомов структуры с молекулой сорбата с учетом вклада электростатического взаимодействия и определена изопотенциальная поверхность Φ^0 . Показано, что места преимущественной локализации молекул сорбата в канале зависят от мест локализации Т-атомов алюминия в структуре. Сопоставление расчетных и экспериментальных значений констант Генри показывает их удовлетворительное соответствие. Показана взаимосвязь адсорбционных свойств элементарной ячейки ZSM-5 от расположения атомов алюминия в структуре. Полученные результаты могут быть использованы для уточнения месторасположения катионов, в том числе и кислых центров, в структуре цеолита.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Шутилов Р.А., Грнев И.В., Кихтянин О. В., Гаврилов В.Ю. Адсорбция молекулярного водорода при 77К на алюмофосфатных цеолитах // Кинетика и катализ. – 2012. – Т. 53, N 1. – С. 141-149.
2. Грнев И.В., Гаврилов В.Ю. Расчет констант Генри адсорбции молекулярного водорода при 77К на алюмофосфатных цеолитах с различными размерами каналов // Журнал физической химии. – 2014. – Т. 88, N 1. – С. 98-105.
3. Грнев И.В., Гаврилов В.Ю. Адсорбционное взаимодействие в системе молекулярный водород – алюмофосфатный цеолит AIPO-5 // Журнал физической химии. – 2015. – Т. 89, N 3. – С. 490-496.
4. Grenev I.V., Gavrilo V.Yu. Calculation of microchannel parameters in aluminophosphate zeolites // Microporous and mesoporous materials. – 2015. – V. 208. – P. 36-43.
5. Grenev I.V., Gavrilo V.Yu. Adsorption interaction in H₂- ZSM-5 system and calculation of the zeolite microchannel parameters // Microporous and mesoporous materials. – 2016. – V.226. – P. 146-152.
6. Grenev I.V., Gavrilo V.Yu. Calculation Adsorption Properties of Aluminophosphate and Aluminosilicate Zeolites // Adsorption. – 2017. – V. 23, N 6. – P. 903-915.

ГРЕНЕВ Иван Васильевич

**АДСОРБЦИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДОРОДА
НА АЛЮМОФOSФАТНЫХ И АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ
ЦЕОЛИТАХ: ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОТЕНЦИАЛА
МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДЛЯ РАСЧЕТА
СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ И АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ**

Автореф. дисс. на соискание учёной степени кандидата физ.-мат. наук.

Подписано в печать 29.06.2018. Заказ № 28.

Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 1.

Тираж 120 экз.

Отпечатано в издательском отделе Института катализа СО РАН

630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5

<http://catalysis.ru/>