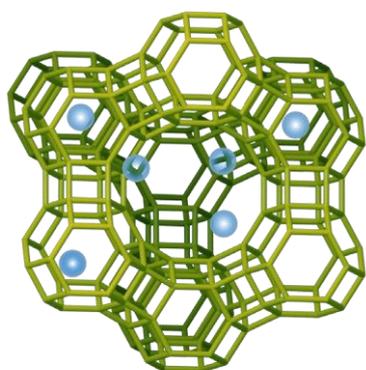


Улучшение структурной характеристики цеолитов методом адсорбции аргона

Темы: цеолиты, микропористые материалы, мезопористые цеолиты, иерархические пористые материалы, адсорбция аргона, размер пор, катализаторы, нефтегазовая промышленность

IUPAC рекомендует проводить характеристику цеолитов с использованием газа аргона при 87 К. Ниже обсуждаются преимущества аргона перед азотом. Приведены примеры изотерм на базе Ar для различных цеолитов. В заключении обсуждается характеристика мезопористых цеолитов (иерархических материалов) с использованием Ar-адсорбции.



1 Введение

Эксперименты по физической адсорбции, изучающие структурные аспекты микропористых материалов, требуют измерений при существенно более низких относительных давлениях, чем измерения мезопористых материалов. Характеристика цеолитов азотом при 77 К затруднена, поскольку заполнение пор 0,5-1 нм происходит при относительных давлениях от 10^{-7} до 10^{-5} , где скорость диффузии и уравнивания адсорбции является чрезвычайно медленной. Кроме того, квадруполь N_2 может взаимодействовать с различными поверхностными функциональными группами и открытыми ионами в цеолите. Эти факторы влияют на ориентацию адсорбированной молекулы N_2 на поверхности адсорбента, что влияет на последующие расчеты. Это также сильно влияет на давление заполнения микропор, часто сдвигая его к еще более низким относительным давлениям. Из-за специфического взаимодействия в поверхностных функциональных группах давление заполнения пор не имеет четкой корреляции с размером пор и структурой. Следовательно, выгодно анализировать цеолиты, состоящие из таких узких оксидных микропор, используя газообразный аргон в качестве адсорбционного средства при 87 К. Аргон заполняет микропоры размером 0,5-1 нм при значительно более высокой относительном давлении 10^{-5} - 10^{-3} по сравнению с N_2 , что приводит к ускоренной диффузии и равновесию. Это приводит к гораздо более короткому времени анализа и более высокой точности. В отличие от N_2 , Ar специфически не взаимодействует с оксидными центрами или

ионами цеолита, что приводит к четкой корреляции между давлением заполнения микропор и размером пор. Если жидкий аргон недоступен, аксессуар CryoSync позволяет легко достичь 87 К при использовании жидкого азота.

1.1 Преимущества аргона при 87 К

На рисунке 1 показана разница в диапазонах давления заполнения пор для адсорбции Ar (87 К) и N_2 (77 К) на цеолите типа Faujasite. Помимо того, что метод адсорбции аргона является более точным и быстрым, чем адсорбция N_2 (эксперименты с Ar могут занимать всего половину времени экспериментов с N_2), Ar также способен проявлять небольшие различия в давлении заполнения пор в цеолитах с различными размерами пор и геометрией (рис. 2). На рис.2 показаны цеолиты с разным размером пор, некоторые из которых отличаются только на 0,1 нм. В рекомендациях IUPAC четко изложены преимущества Ar (87 К) адсорбции для характеристики цеолитов [1].

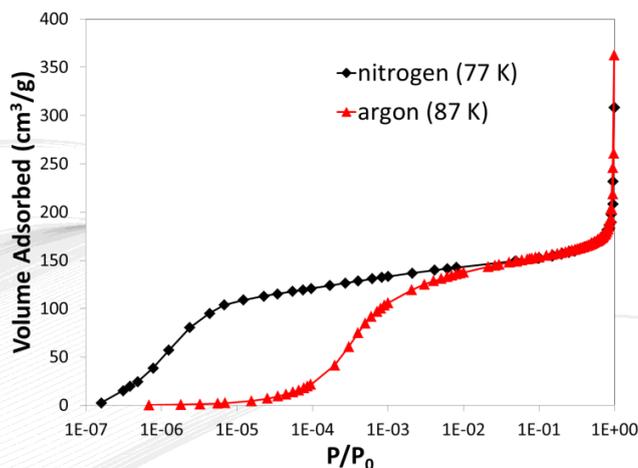


Рисунок 1: Изотермы адсорбции N_2 и Ar (полулогарифмический график) на Faujasite-цеолите, иллюстрирующие сдвиг стадии заполнения микропор в изотерме N_2 из-за специфического взаимодействия N_2 с полярными участками в каркасе цеолита.

2 Анализ размера пор

Классические методы анализа размера микропор, такие как методы DR, НК и SF, не дают реалистичного описания заполнения микропор. Это приводит к занижению размеров пор для микропор и материалов с узкими мезопорами. Для определения объема пор эти методы обычно предполагают, что адсорбированная жидкость имеет объемную плотность жидкости. Однако это предположение сомнительно для адсорбата, ограниченного узкой микропорой. Чтобы получить более реалистичное описание, требуются методы молекулярного моделирования, такие как нелокальная теория функционала плотности (NLDFT). Методы NLDFT были разработаны компанией Anton Paar и легко доступны в программах Autosorb-iQ, Quadrasorb, NOVAtouch и программе VersaWin. Методы NLDFT специфичны для геометрии пор интересующего цеолита и доступны как в цилиндрической модели (для каналообразных структур, таких как силикалит, ZSM-5, AFI, ATO и др.), так и в сферической (для клеткообразных структурах, таких как FAU, SOD, LTA и др.) [2]. Важно отметить, что для цеолитов, состоящих из клеткообразных структур стадии заполнения пор контролируется адсорбционным потенциалом, создаваемым клеткой. Из анализа данных по адсорбции Ar, полученных на цеолитах, можно рассчитать диаметр клетки, но невозможно определить ширину отверстия, что часто ошибочно сообщается в литературе.

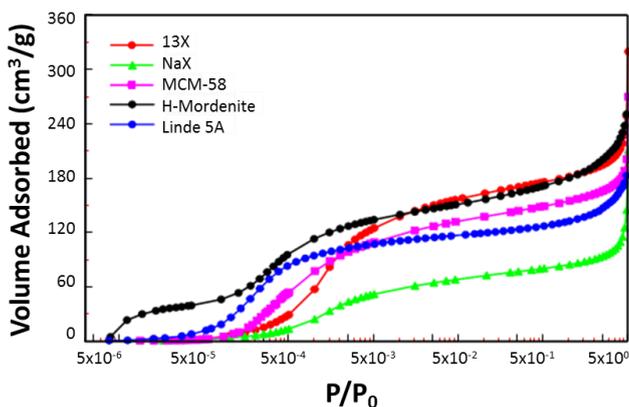


Рисунок 2: Изотермы адсорбции аргона (полулогарифмический график) для различных цеолитов.

3 Цеолиты с иерархической структурой пор

Многие цеолиты также обладают мезопористостью, и метод NLDFT позволяет получить полное распределение микро- и мезопор по размерам, используя один метод.

Это достигается путем правильного учета механизмов адсорбции и десорбции в микро- и мезопорах. В исследовании, проведенном Garcia-Martinez и соавторами [3], NLDFT использовался для расчета распределений микро- и мезопор по размерам в серии Y-цеолитов с искусственно подобранными мезопорами (рис. 3). Эти цеолитные катализаторы FCC проявляют повышенную диффузию и реакционную способность по сравнению с традиционными катализаторами FCC. Иерархические материалы в целом представляют огромный интерес в таких областях, как катализ, фармацевтика, доставка и хранение энергии, а также фильтрация.

Методы NLDFT, применяемые к изотермам адсорбции, полученные с помощью Ar (87 K), позволяют проводить полный и высокоточный анализ размера и объема пор [4].

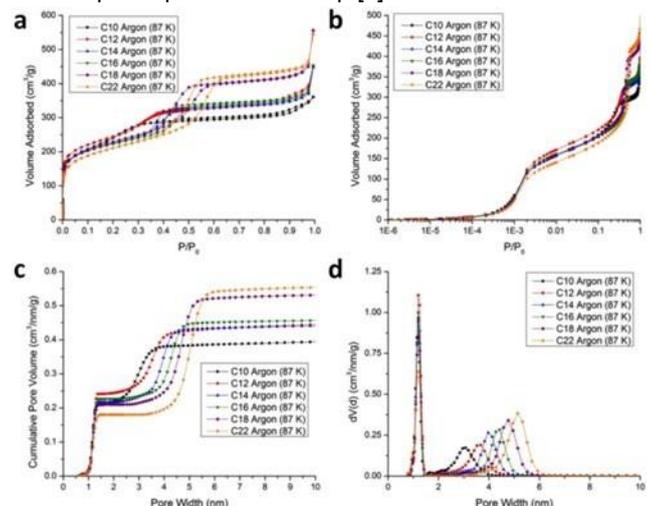


Рисунок 3: Изотермы адсорбции аргона на серии мезопористых Y-цеолитов, отображаемых с (a) линейной осью x и (b) логарифмической осью x и соответствующими кумулятивными объемами пор NLDFT (c) и распределением размеров пор (d). Адаптировано из [3].

4. Заключение

Адсорбция аргона при 87 K является рекомендованным IUPAC методом для структурной характеристики цеолитов. Современные методы NLDFT для определения размера пор и объема были разработаны и утверждены и дают точные распределения размеров пор для традиционных цеолитов, а также мезопористых цеолитов.

4 Ссылки

1. M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing. *Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution*. Pure Appl. Chem., 2015, **87**, 1051.
2. J. Landers, G.Y. Gor, A.V. Neimark. *Density Functional Theory Methods for Characterization of Porous Materials*. Colloids Surfaces A, 2013, **437**, 332.
3. J. Garcia-Martinez, C. Xiao, K.A. Cychosz, K. Li, W. Wan, X. Zou, M. Thommes. *Evidence of Intracrystalline Mesoporous Porosity in Zeolites by Advanced Gas Sorption, Electron Tomography and Rotation Electron Diffraction*. ChemCatChem, 2014, **6**, 3110-3115.
4. K.A. Cychosz, R. Guillet-Nicolas J. Garcia-Martinez, M. Thommes. *Recent Advances in the Textural Characterization of Hierarchically Structured Nanoporous Materials*. Chem. Soc. Rev., 2017, **46**, 389-414.

ООО "АВРОРА"

Официальный представитель **Anton Paar** в России

Тел.: +7(495)258-83-05/06/07

E-mail: paar@avroora-lab.com

www.paar.ru