

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ИЗОТЕРМ АДсорБЦИИ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

**А.М. Толмачев,
К.М. Анучин,
Н.Г. Крюченкова,
Т.А. Кузнецова**

Московский
государственный
университет.
Химический факультет

Россия, 119991, Москва,
ГСП-1, Ленинские горы, МГУ,
д. 1, стр. 3

E. mail:
amtolmach@yandex.ru

Предложен способ количественного расчета изотерм адсорбции паров в модельной поре активного угля методом молекулярной динамики, основанный на учете микрогетерогенной структуры адсорбента. К адсорбирующему объему целевидной модельной поры с диаметром ≈ 3 нм и шириной щели $d=0,7-1,6$ нм добавляется дополнительный объем с неадсорбирующей поверхностью (объемная фаза) и рассчитываются траектории молекул в такой системе. После достижения динамического равновесия методом усреднения по времени находятся равновесные количества молекул в адсорбционной и объемной фазах. Достижение равновесия доказывается совпадением результатов при стартовом помещении всех молекул либо в адсорбционную, либо в объемную фазы. Меняя общее количество молекул, получают необходимое число точек на изотерме. При выборе эффективной ширины поры на основании теории объемного заполнения микропор рассчитанные изотермы количественно согласуются с экспериментальными.

Ключевые слова: адсорбция, изотерма адсорбции, расчет методом молекулярной динамики, модельная пора, активный уголь.

Введение

Молекулярно динамические расчёты изотерм адсорбции проводились с помощью программы TINKER [1, 2], в которой реализован алгоритм Верле по скоростям [3], с атом-атомным потенциалом в виде универсального силового поля OPLSAA (подробное описание в [4, 5]) с уточненным нами коэффициентом взаимодействия атомов молекул адсорбатов с поверхностным углеродом. Подробное описание модели и техники расчетов приведено в [6].

Модель микропоры (рис.1), радиусом $r = 1.7$ нм и шириной щели $d = 0.7-1.6$ нм, помещалась в центр ячейки в форме параллелепипеда $8 \times 8 \times d$ нм и периодическими граничными условиями. В ходе численного эксперимента молекула адсорбата могла находиться как в адсорбционной (внутри поры) так и в объемной (вне поры) фазе. В такую систему помещалось определенное (разное) количество молекул адсорбатов и проводился расчёт их траекторий. При этом следили за изменением полной энергии системы. После достижения равновесных (флуктуирующих относительно постоянных средних значений) энергий (200-400 пс) через каждую пикосекунду подсчитывалось количество молекул в объемной фазе и с помощью специальной программы рассчитывалось среднее во времени количество молекул в объемной фазе (n). Оказалось, что для получения постоянных средних значений n усреднение достаточно проводить на траекториях длиной от 200–400 пс до 1300–1500 пс, при этом полученные значения не зависели от того, помещались ли в начальный момент времени все молекулы в адсорбционную или газовую фазу. Это является доказательством достижения межфазового равновесия. Пример распределения молекул между фазами и внутри микропоры приведен на мгновенном снимке (рис 2).

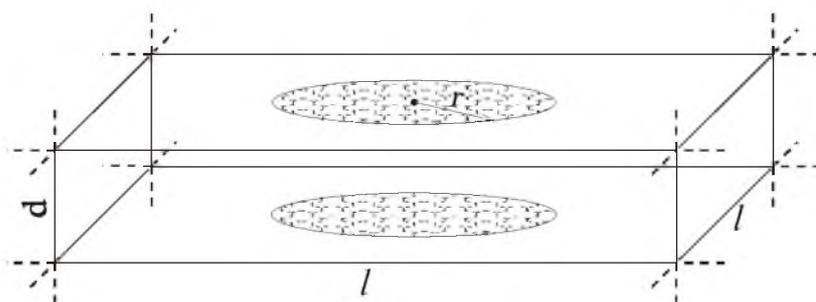


Рис. 1. Модель микропоры активного угля

На основании этих данных рассчитывались равновесные количества молекул в фазах (n и m). На основании проведенных расчетов было уточнено положение границы,



разделяющей адсорбционную и объемную (объемные) фазы (краевые эффекты). Как и в феноменологической термодинамике, существует проблема: где провести границу между фазами при расчете в рамках метода полного содержания (абсолютных концентраций), поскольку адсорбционный потенциал, хотя и резко убывает с расстоянием от поверхности (в нашем случае от торцевой «поверхности» поры), но, строго говоря, действует и на бесконечно больших расстояниях от поверхности.

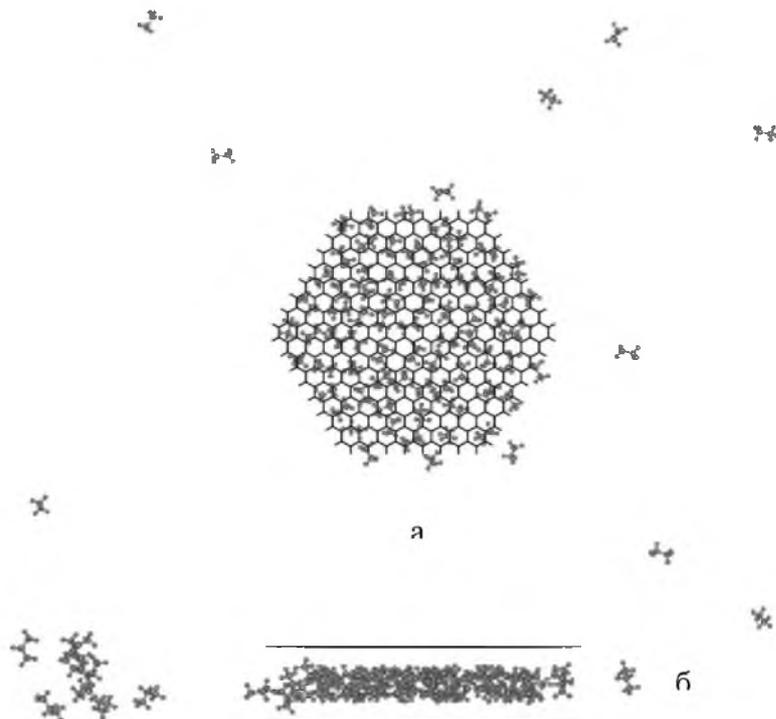


Рис. 2. Система, содержащая 60 молекул пропана: а – вид сверху, б – вид сбоку

мы определения границы раздела между поверхностной и паровой фазами не возникало, поскольку числа молекул в паровой фазе оставались практически постоянными в достаточно большом интервале изменения r .

При последовательном увеличении общего числа молекул, заметно превышающем предельное число молекул, которое может разместиться в адсорбционной фазе (m_s), поверхностная фаза увеличивается в объеме и граница, отделяющая ее от паровой фазы, смещается в сторону больших r , однако при этом предельно возможные числа молекул в микропоре (m_s) и паровой фазе (n_s) остаются постоянными (см., например, табл. 1).

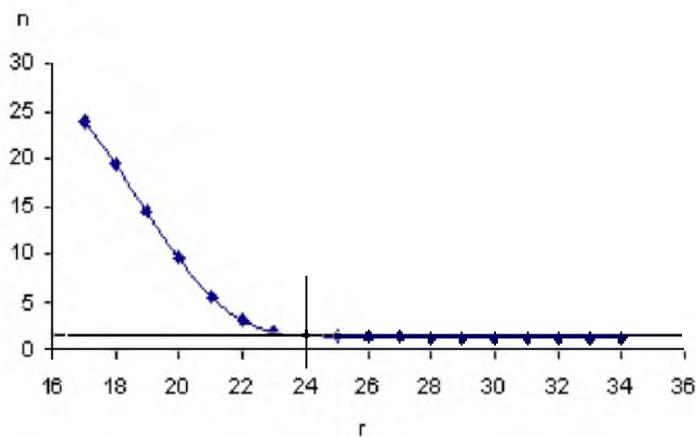


Рис. 3. Зависимость числа молекул в равновесных объемных фазах от расстояния (r) от центра поры

паровой фазы ограничен, особенно в случае узких пор и значения n и n_s могут, по-

В результате, в дополнение к адсорбции в щелевидной микропоре (адсорбционная фаза), отделенной от объемной фазы границей, которую мы провели в соответствии с моделью на расстоянии $r = 1.7$ нм, адсорбция на торцевой «поверхности» поры (п.ф.), аналогичная адсорбции на «внешней» поверхности микропористых адсорбентов (адсорбция в мезопорах) также может иметь место. Границу раздела между фазой поверхностной адсорбции и паровой фазой мы проводили на основании кривых зависимости общего числа молекул (n) в объемных фазах от расстояния от торцевой поверхности микропоры (рис.3). Как видно из рисунка, пробле-

Конечно, равновесные значения n и n_s не являются полными аналогами равновесного давления (P) и давления насыщенного пара (P_s), поскольку объем



видимому, зависеть от ширины щели, но их отношение с нашей точки зрения достаточно точно соответствует относительному давлению, т. е. отношению P к P_s .

Таблица 1

Зависимость количеств молекул в адсорбционной (m , m_s), поверхностной (п.ф.) и паровой (n , n_s) фазах от общего количества молекул этана в гетерофазной системе

| Этан, пора 10А | | | | | | | | |
|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Число молекул | 55 | 60 | 65 | 70 | 80 | 85 | 90 | 100 |
| m , m_s | 52.24 | 56.51 | 58.95 | 61.59 | 66.11 | 68.11 | 70.16 | 70.15 |
| n , n_s | 0.19 | 0.73 | 0.92 | 0.92 | 3.08 | 4.32 | 4.44 | 4.44 |
| п.ф. | 2.67 | 2.76 | 5.13 | 7.49 | 10.81 | 12.57 | 15.40 | 25.41 |

Полученные результаты подтверждают справедливость такого приближения. Действительно, определив, как описано выше, для каждой рассчитанной точки отношения m к m_s и n к n_s мы можем представить рассчитанную изотерму в координатах, в которых представляются экспериментальные изотермы (относительная адсорбция (a/a_0)- относительное давление (P/P_s)), и провести сопоставление рассчитанных и экспериментальных изотерм (данные взяты из [7]). Из рис. 4 видно, что изотерма, рассчитанная в поре шириной 0.16 нм не совпадает с экспериментальной. Поскольку, как описано выше, мы использовали при расчетах достаточно хорошо обоснованный потенциал, совпадение или несовпадение рассчитанных и экспериментальных изотерм может быть связано с тем, что в реальных микропористых углях имеется некоторое распределение пор по ширинам (и форме). Поэтому, изменяя ширину модельной поры и, тем самым, энергию адсорбции, можно добиться для некоторой эффективной поры совпадения изотерм (в некоторых случаях может понадобиться набор (двух-трех) эффективных пор).

Для расчета диаметра эффективной поры использовалась теория объемного заполнения микропор [8]. Экспериментальные данные обрабатывались с помощью уравнения Дубинина-Радушкевича:

$$\ln a_i = \ln a_{oi} - \left(\frac{RT}{E_{oi}} \right)^2 \ln^2 \frac{P_i}{P_s} \quad (1),$$

где: a_i , a_{oi} - текущая и предельная адсорбция; E_{oi} - характеристическая энергия.

Из соответствующей линейной зависимости, построенной по экспериментальным данным для пропана, находилась E_{oi} и, далее, рассчитывалась эффективная ширина поры для угля «нуксит» по уравнению [8]:

$$l = \frac{2.4}{\beta_i E_{oi}} \quad (2),$$

где: l -ширина щели (нм), β_i, β_j - паракоры пропана и бензола.

Оказалось, что эффективная ширина щели для угля «нуксит» равна 0.105 нм.

Как видно из рисунка 4 изотерма, рассчитанная для поре шириной 0.10нм хорошо совпадает с экспериментальными данными.

Весьма важным и с теоретической и с практической точек зрения является следующее: эффективный размер модельной поры, найденный для одного адсорбата (в нашем случае – пропана), не изменяется при переходе к другим адсорбатам и температурам для адсорбции на этом же адсорбенте (нуксит). Это демонстрируется данными для этана, приведенными на рис. 5.

Такое же количественное совпадение получено нами и для адсорбции на угле «нуксит» в поре 0.1 нм пропана, этилена, бутана и CO_2 .

Таким образом, в результате проведенных исследований впервые показано, что метод гетерофазной молекулярной динамики с использованием универсального силового поля OPLSAA может быть использован для априорного расчета изотерм адсорбции паров различных веществ на микропористых активных углях в широком интервале температур на основе изотермы одного (стандартного) адсорбтива при одной температуре. Разработанный метод может быть распространен на априорные расчеты изотерм адсорбции компонентов бинарных и многокомпонентных смесей.

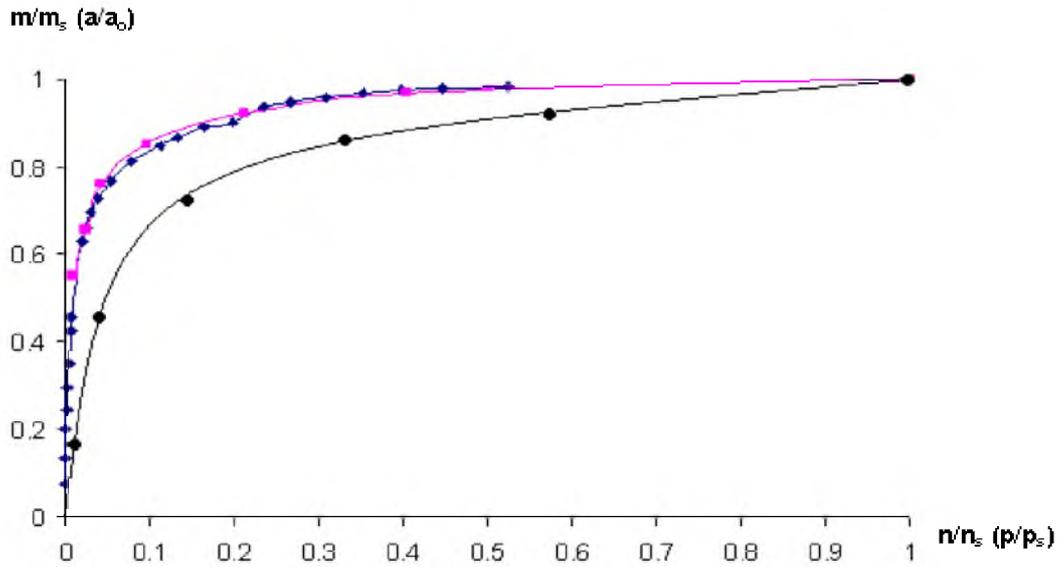


Рис. 4. Экспериментальная (◆) и рассчитанные в порах 1.0 (■) и 1.6 нм (●) изотермы пропана

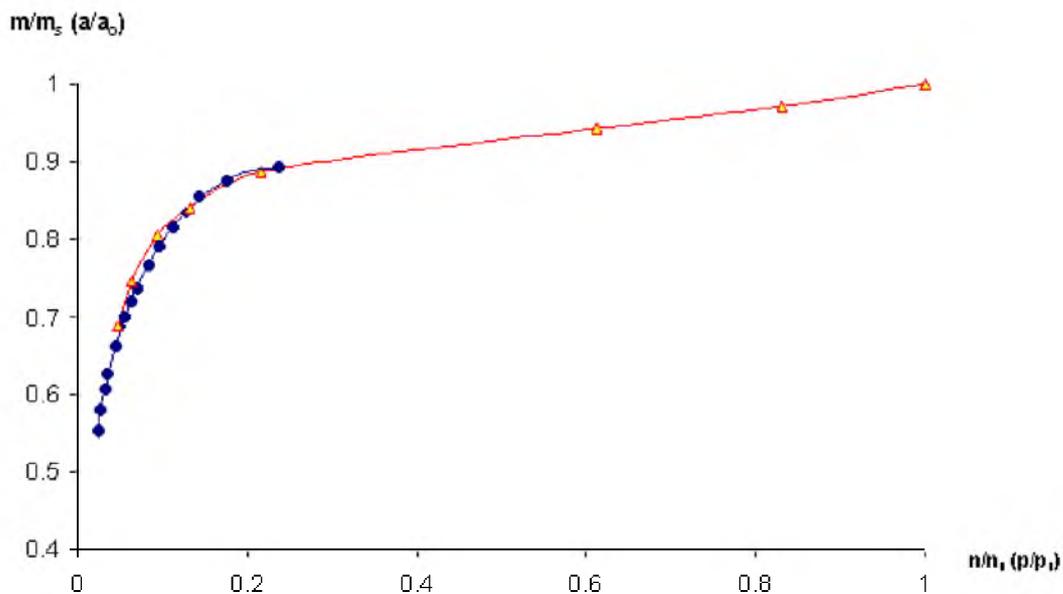


Рис. 5. Экспериментальная (◆) и рассчитанная в поре 1.0 нм (▲) изотермы этана

Список литературы

1. Peterson B.K., Heffelfinger G.S., Gubbins K.E., van Swol F. // J. Chem. Phys. – 1990. – Vol. 93. – N. 1. – P. 679.
2. URL: <http://dasher.wustl.edu/tinker/>
3. Verle L. Computer “Experimenters” on Classical Fluids. // Phys. Rev. – 1967. – Vol. 159. – P. 98.
4. Jorgensen W.L., Maxwell D.S. Tirado-Rives J. // J. Am. Chem. Soc. – 1996. – Vol. 118. – P. 11225.
5. Zhitao Xu, Harry H Luo, Peter D Tieleman // Journal of Computational Chemistry. – 2007. – Vol. 28, No. 3. – P. 689.
6. Толмачев А.М., Анучин К.М., Фирсов Д.А., Фомкин А.А. // Коллоидный журнал. – 2008. – Т. 70, № 4. – С. 539.
7. Szepesy. V. Illes. // Acta Chim. Hung. – 1963. – Vol. 35. – P. 37, 54, 245, 373.
8. Dubinin M. M. // Progress in Surface and Membrane Sci. – 1975. – Vol. 9. – P. 1.



THEORETICAL CALCULATION OF ADSORPTION ISOTHERMS BY METHOD OF MOLECULAR DYNAMICS

**A.M. Tolmachyov,
K.M. Anuchin,
N.G. Krjuchenkova,
T.A. Kuznetsova**

*Moscow State University
MSU, 1/3, Leninskie Gory,
Moscow, 11991, Russia*

*e-mail:
amtolmach@yandex.ru*

The way of quantitative calculation of adsorption isotherms of vapours in a model pore of activated carbon by a method of molecular dynamics based on the account of microheterogeneous structure of adsorbent is offered. To the adsorbing volume of a slit-like model pore with a diameter ≈ 3 nm and width of a slot $d=0,7-1.6$ nm an additional volume with non-adsorbing surface (a bulk phase) is added and trajectories of molecules in such system are calculated. After achievement of a dynamic equilibrium quantities of molecules in the adsorptive and bulk phases are found by time averaging. The achievement of equilibrium is proved by coincidence of results at a starting position of all molecules either in the adsorptive or in bulk phase. Changing total amount of molecules one obtains necessary number of points on an isotherm. At a choice of effective pore width on the base of the theory of bulk filling of micropores the calculated isotherms quantitatively correspond to the experimental ones.

Key words: sorption, sorption isotherm, calculation by molecular dynamics, model pore, activated carbon.