Учреждение Российской академии наук Институт физический химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН

На правах рукописи

АНУЧИН Константин Михайлович

АДСОРБЦИЯ ГАЗОВ, ПАРОВ И ИХ СМЕСЕЙ НА МИКРОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТАХ ПО ДАННЫМ МОЛЕКУЛЯРНО – ДИНАМИЧЕСКИХ РАСЧЁТОВ

Специальность 02.00.04 – физическая химия

ΑΒΤΟΡΕΦΕΡΑΤ

диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

Москва, 2011

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН)

Научный руководитель	доктор физико-математических наук			
	Фомкин Анатолий Алексеевич			
Официальные оппоненты	доктор химических наук			
	Маленков Георгий Георгиевич			
	кандидат химических наук			
	Московский Александр Александрович			
Ведущая организация	Российский государственный химико-			
	технологический университет			
	им. Д.И. Менделеева			

Защита состоится 02 июня 2011 года в 16:30 часов в актовом зале Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина на заседании диссертационного совета Д 002.259.02 (119991, Москва ГСП-1, Ленинский проспект, 31, стр.4).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической литературы ИОНХ РАН по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, 31.

Автореферат разослан «____» апреля 2011 года.

Учёный секретарь диссертационного совета Д 002.259.02 кандидат химических наук

J. eereen

Н.П.Платонова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

<u>Актуальность работы.</u> Количественное описание изотерм адсорбции индивидуальных веществ и компонентов смесей флюидов на адсорбентах различных типов и априорный расчет адсорбционных равновесий в таких системах, широко применяемых в разнообразных процессах разделения и глубокой очистки веществ в химической технологии, медицине, при решении экологических проблем, является одной из сложных и, одновременно, важных задач теории адсорбции, поскольку экспериментальный поиск соответствующих высокоселективных систем достаточно трудоемок.

Основной трудностью построения строгой термодинамической модели адсорбционных систем является проблема разделения системы на две фазы, определение координат поверхности, разделяющей точнее объемную И адсорбционную фазы. Точное проведение разделяющей поверхности невозможно, поэтому В теоретических работах рассматриваются два подхода: термодинамически строгий, но мало информативный метод избытков Гиббса, не разделяющий систему на объемную и адсорбционную фазы и позволяющий анализировать лишь свойства системы в целом, и метод полного содержания, основанный на выбираемой тем или иным способом модели (размеров, емкости) адсорбционной фазы и использовании реальных (абсолютных) концентраций компонентов в этой фазе. В рамках метода полного содержания подробно рассмотрены методы определения размеров и емкости адсорбционной фазы по отношению к компонентам системы, описания различных типов изотерм адсорбции, расчета и экспериментального определения теплот адсорбции, а также методы априорного расчета адсорбционных равновесий в одно- двух-, и многокомпонентных системах.

Однако при этом остаётся открытым важнейший вопрос: каковы структура и энергетические характеристики адсорбированных веществ, причем особенно интересно получить соответствующие данные для веществ, адсорбированных в микропорах активных углей.

Поскольку прямых экспериментальных методов изучения структуры и свойств адсорбатов в микропорах практически нет, единственной возможностью получения соответствующей информации является использование методов компьютерного моделирования, одним из которых является метод молекулярной динамики.

<u>Цель работы</u>: Разработка, на основании молекулярно-динамического моделирования, методов априорного расчёта изотерм адсорбции индивидуальных газов и паров и компонентов жидких и паровых (газовых) растворов на микропористых активных углях и анализа молекулярных наноструктур адсорбатов.

<u>Научная новизна:</u> Разработан новый метод априорных расчётов изотерм адсорбции индивидуальных веществ и компонентов бинарных и многокомпонентных смесей в широком интервале температур и давлений с использованием молекулярно-динамических расчетов в модельных микропорах активного угля.

Впервые с использованием метода функционала плотности проведены квантово-химические расчёты изменения энергетических и структурных характеристик адсорбированных бензола, метанола и этанола при их адсорбции в модельных щелевидных порах активного угля, и показано их изменение в процессе адсорбции.

На основе разработанного (совместно с другими авторами) нового метода количественного анализа концентраций и характеристик молекулярных наноструктур жидких и адсорбированных флюидов, основанный на сочетании молекулярно-динамических расчетов и элементов теории графов, впервые проведён анализ молекулярных наноструктур адсорбированного этанола в зависимости от ширины пор и степени заполнения адсорбатом.

На защиту выносятся:

• Новый метод априорного расчёта изотерм адсорбции индивидуальных веществ и смесей при температурах объёмных фаз ниже и выше критической методом молекулярной динамики на микропористых углеродных адсорбентах.

• Результаты расчёта разработанным методом, изотерм адсорбции метана (в широком интервале температур ниже и выше критической), этана, пропана, бутана, изооктана, этилена, пропилена, бензола и этанола, а также изотерм компонентов жидкой смеси бензол-этанол и смеси газов пропан-бутан на микропористых углеродных адсорбентах.

• Новый метод априорного расчета изотерм адсорбции на основании сочетания молекулярно-динамических расчетов и уравнений классической термодинамики на микропористых углеродных адсорбентах.

• Результаты качественного анализа молекулярных наноструктур адсорбированных бензола и этанола и количественного расчета концентраций и изомерного состава ассоциатов адсорбированного и жидкого этанола на основе сочетания молекулярно-динамических расчетов и элементов теории графов.

<u>Научная и практическая значимость работы</u>: Разработанный метод молекулярно-динамического расчёта изотерм адсорбции позволяет априорно рассчитывать изотермы адсорбции большого количества веществ и их смесей на углеродных микропористых адсорбентах в широких интервалах давлений и температур может найти широкое применение при разработке адсорбционных технологических схем разделения многокомпонентных смесей веществ и разработки систем защиты окружающей среды.

Количественная информация о молекулярных наноструктурах адсорбированного и жидкого этанола открывает путь для разработки теории взаимосвязей: молекулярные наноструктуры - макросвойста.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены на Всероссийских симпозиумах по адсорбции, проводившихся Научным советом РАН по физической химии в 2007-2009 годах; Всероссийском семинаре «Термодинамика поверхностных явлений и адсорбции», Плес, 2007 г., 2009г.; XIV Симпозиуме по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул. Челябинск. 2008 г.; Международном симпозиуме по сорбции и экстракции. конференции «Сорбенты как фактор Владивосток, 2008 г.; Международной качества здоровья», Белгород, 2008г.; XVII Международной жизни И

2009 г., Казань: конференции ПО химической термодинамике в 5-ой международной конференции «Физика жидкостей: современные проблемы», 2010 XV Симпозиуме межмолекулярному Г., Киев; ПО взаимодействию И конформациям молекул, Петрозаводск, 2010 года; Всероссийской конференции «Нано- и супрамолекулярная химия в сорбционных и ионообменных процессах», Белгород, 2010г. В 2008 году на конференции молодых учёных ИФХЭ РАН работа была отмечена именной премией П.А. Ребиндера.

<u>Публикации.</u> По результатам диссертационной работы опубликовано 5 статей в научных журналах, входящих в перечень ВАК и 23 тезиса докладов на различных конференциях и симпозиумах.

<u>Структура и объём работы.</u> Диссертация состоит из введения, обзора литературы, 2-х глав описания расчётов и обсуждения полученных результатов, списка цитируемой литературы из 130 наименований. Работа изложена на 124 страницах и включает 46 рисунков и 16 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

<u>В первой главе</u> (литературный обзор) приводится анализ научных работ посвящённых моделированию адсорбции методами Монте-Карло и молекулярной динамики. Обсуждены модели микропористых адсорбентов. Описаны основы метода молекулярной динамики и использованные в работе универсальные атоматомные потенциалы OPLS-AA и MM3, а также экспериментальные и математические методы описания структуры жидкого и адсорбированного этанола и основы теории графов.

На основе проведенного обзора литературных данных обоснованы и сформулированы основные задачи исследований.

<u>Во второй главе</u> описана разработанная новая методика расчёта изотерм адсорбции по данным молекулярно-динамического моделирования различных индивидуальных веществ и смесей и показана возможность расчёта дифференциальных теплот адсорбции на примере пропана, бензола и этанола.

Исходя из микропористого строения активных углей, была предложена следующая гетерогенная система (рис. 1) В параллелепипед размером $10 \times 10 \times d$ нм с периодическими граничными условиями (ПГУ) поместили щелевидную гексагональную пору радиусом r = 1.7 нм.

Пора представляет собой два графитовых слоя, каждый слой состоит из 432 атомов. Крайние атомы углерода связаны с водородами, что необходимо для корректного моделирования системы. Ширина поры - величина *d* менялась от 0.8 нм до 1.6 нм для моделирования распределения пор по размеру.



Рис. 1. Схема модельной микропоры.

Основной целью моделирования являлся расчет равновесных значений m -количества молекул внутри поры (аналог заполнения а), k -количества молекул адсорбированных на торцевой «поверхности» поры и $n^* -$ количество молекул в паровой фазе (аналог давления пара p).

Для осуществления данного расчета в систему помещалось определённое (разное) количество молекул *N* адсорбатов и проводился расчёт молекулярно – динамических траекторий.

Все расчёты проводились при помощи пакета молекулярно-динамических программ TINKER с силовыми полями OPLS-AA и MM3, NVT ансамбль. Элементарный шаг интегрирования уравнения движения составлял 1 фс, расчёт средних значений энергии и температуры проводились каждые 100 фс, получение мгновенных снимков (положение молекул в системе) происходило каждые 1000 фс. Длинна траекторий составляла от 1000 до 2000 пс.

После достижения равновесных (флуктуирующих относительно постоянных средних значений) энергий (100-300пс) через каждую пикосекунду

подсчитывалось количество молекул в объемных фазах и с помощью специальной программы рассчитывалось средние во времени количества молекул в поверхностной (*k*) и паровой (*n**)фазах.

Оказалось, что для получения постоянных средних значений n^* усреднение достаточно проводить на траекториях длиной от 100–300пс до 1300–1500пс. На основании этих данных рассчитывались равновесные количества молекул в адсорбционной (*m*) и поверхностной (*k*) фазах и концентрации молекул (*n* молекул. Å⁻³) в паровой фазе. Достижение равновесных значений было доказано совпадением значений *n* и *m* при проведении расчетов с начальным помещением молекул либо в адсорбционную, либо в объемную фазы.

Мгновенные снимки обрабатывались специально написанной программой. Для каждой траектории строились графики зависимости числа молекул от расстояния от центра поры. Далее производилась нормировка числа молекул, то есть пересчёт на концентрацию в слое.



Рис. 2. Схема определения равновесных значений концентраций п (число молекул. $Å^{-3}$) в паровой фазе.

Расчеты чисел молекул в объемных фазах проводились на основании подобных кривых (рис. 2). При этом в случае относительно слабой адсорбируемости веществ (этилен - н-бутан) концентрации адсорбтивов в паровой фазе (*n*) были практически постоянными при различных *r* и известной для классической термодинамики проблемы проведения границы раздела между поверхностной фазой (полимолекулярная адсорбция) и паровой фазой не возникало. В случае относительно сильно адсорбирующихся веществ (этанол-

бензол), практически линейно уменьшающиеся с увеличением *r* значения *n* экстраполировались в сторону уменьшения *r* и граница раздела поверхностной и паровой фаз проводилась в точке отрыва прямой от основной кривой (вертикальная линия на рис. 2) и значения n находились непосредственно у этой границы.

В таблице 1, в качестве примера, приведены результаты расчетов изотермы пропана на активом угле «нуксид» при температуре 293К для ширины поры 1.0 нм с использованием потенциала OPLS-AA. При последовательном увеличении общего числа молекул (M), увеличиваются количества молекул в микропоре (m) и концентрации в равновесной паровой фазе (n). А при значениях M, заметно превышающих предельное число молекул, которое может разместиться в адсорбционной фазе (m_s), поверхностная фаза увеличивается в объеме. А граница, отделяющая ее от паровой фазы, смещается в сторону больших r. Однако при этом предельно возможные числа молекул в микропоре (m_s) и равновесные концентрации в паровой фазе (n_s) остаются постоянными (см. последние два столбца в таблице 1).

Таблица 1. Расчет изотермы пропана на активном угле «нуксит» при T=293К при использовании силового поля OPLS-AA.

Μ	25	30	35	40	45	50	60	70	80	90
$n 10^6$	2.27	4.23	9.53	19.6	31.3	42.1	57.7	94.3	165	165
т	24.99	29.78	34.34	38.55	41.75	43.85	45.29	46.05	46.83	46.83
п. ф.	0.008	0.22	0.66	1.45	3.25	6.15	14.71	23.95	33.17	43.17

Оказалось, что независимо от абсолютных значений n и n_s , получающихся при использовании различных потенциалов (OPLS-AA и MM3), их отношение при одинаковых значениях m/m_s совпадают для двух использованных потенциалов и достаточно точно соответствует относительному давлению, т. е. отношению $P \ltimes P_s$.

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.

Для сопоставления экспериментальных и рассчитанных изотерм необходимо знать эффективную ширину поры адсорбента. Для ее определения была использована теория объемного заполнения микропор. Экспериментальные данные обрабатывались с помощью уравнения Дубинина-Радушкевича:

$$\ln a_i = \ln a_{0i} - \left(\frac{RT}{E_{0i}}\right)^2 \ln^2 \frac{P_{is}}{P_i}$$
(1),

где: a_i , a_{0i} - текущая и предельная адсорбция; E_{0i} - характеристическая энергия (кДж.моль⁻¹).

Из соответствующей линейной зависимости, построенной по экспериментальнм данным для пропана, находилась *E*_{0i} и, далее, рассчитывалась эффективная ширина поры по уравнению:

$$l = \frac{24}{\frac{\beta_j}{\beta_i} E_{0,i.}} \quad (2),$$

где: *l*-ширина щели (нм) определяемая как расстояние между центрами атромов углерода стенок за вычетом радиусов атомов углерода, β_i , β_j - парахоры пропана и бензола.

Оказалось, что эффективная ширина микропор для микропористого углеродного адсорбента «нуксит» для щелевидной модели равна 1.0 нм, а для угля «АУ-1» - 0.8 нм. Наши расчеты показали, что совпадение экспериментальной и теоретической изотерм наблюдается, если *l* – расстояние между центрами атомов углерода стенок.

Рассмотрим полученные данные на примере адсорбции этанола. Для данного адсорбента АУ-1 ширина модельной поры составила 0.8 нм. На рисунке 3 представлены изотермы этанола, показывающие, что рассчитанные изотермы в модельной поре шириной 1.6 и 1.0 нм идут ниже экспериментальной, а для поры

шириной 0.8 нм наблюдается соответствие рассчитанной и экспериментальной изотерм.



Рис.3. Экспериментальная (верхняя гладкая кривая) и рассчитанные изотермы адсорбции этанола на микропористом углеродном адсорбенте (AУ-1) для пор,

шириной 1.6 (▲), 1.0 (♦) и 0.8нм (■).

Весьма важным и с теоретической, и практической точек зрения является следующее: эффективный размер модельной поры, найденный для одного адсорбата не изменяется при переходе к другим адсорбатам и температурам для адсорбции на этом же адсорбенте. Очевидно, что совпадение экспериментальных и рассчитанных кривых в относительных координатах рис. 3 позволяет представить их в координатах *а* (ммоль.г⁻¹-р/р_s). Соответствующие экспериментальные и рассчитанные и зотермы представлены на рис. 4.



Рис. 4. Экспериментальные (линии) и рассчитанные методом МД (темные символы) и по уравнениям Толмачёва-Арановича (светлые символы) изотермы адсорбции этана (■■), пропана (♦♦), бутана(●●) на АУ «нуксит» при 293К.

Для априорного расчета изотерм адсорбции при температурах выше критических определение $n_{s,i}$ по описанной выше методике становится невозможным. В этой связи мы находили значения $n_{s,i}$ (аналоги равновесного давления P_s), совмещая экспериментальные изотермы адсорбции метана в интервале температур 120-600К на микропористом активном угле ПАУ-10 и рассчитанные (в соответствии с изотермой стандартного пара (бензола) ширина щели составляла 1.0 нм.) при различных значениях n_i и соответствующих

$$m_{i}/m_{s,i} = a_{i}/a_{0i}$$
 (3)

Оказалось, что зависимость $lnn_{s,i}$ от обратной температуры линейна в широком интервале температур ($T < T_{\kappa p} < T$) и описывается уравнением

$$\ln n_s = A^* - \frac{B}{T} \quad (4)$$

Как и можно было ожидать, эта зависимость аналогична зависимости *lnP_s* от обратной температуры

$$\ln P_s = A - \frac{B}{T} (5)$$

причем константа *B*, т.е. тангенс наклона прямых, для двух зависимостей совпадают.

Таким образом, для расчета $n_{s,i}$ при различных $T > T_{\kappa p.}$ достаточно рассчитать изотерму при $T < T_{\kappa p.}$, найти значение $n_{s,i}$, как описано выше, для определения константы A^* и далее рассчитывать значения $n_{s,i}$ по уравнению (4), используя константу *B*, найденную для зависимости (5).

Поскольку при $T > T_{\kappa p.}$ значения $m_{s,i}$ могут быть определены, как описано выше, изотермы и при $T > T_{\kappa p.}$ могут быть рассчитаны априорно.

Однако, при расчете изотерм по описанной методике существует ограничение, связанное со статистической обоснованностью расчета малых значений n_i , что позволяет надежно рассчитывать изотермы лишь для относительно больших величин $m_i/m_{s,I} = a_i/a_{0i}$ (0.3, 0.4-0.95).

С другой стороны, было показано, что для количественного описания экспериментальных изотерм при температурах ниже и выше критических для адсорбтива в широком интервале степеней насыщения адсорбента можно

использовать систему уравнений абсолютной адсорбции Толмачева-Арановича. Определив на основании молекулярно-динамических данных параметры этих уравнений можно экстраполировать изотермы в область малых заполнений. На рисунках 4, 5 соответствующие участки изотерм обозначены светлыми символами.



Рис. 5 Экспериментальные (линии) и рассчитанные методом МД (темные символы) и по уравнениям Толмачёва-Арановича (светлые символы) изотермы адсорбции метана на микропористом активном угле ПАУ-10 при температурах

меньших и больших критической: 150 (■=), 370 (■=), 600К(••).

На рис. 5 в качестве примера приведены рассчитанные по описанной методике (обозначенные черными символами) изотермы адсорбции метана на микропористом активном угле ПАУ-10 в интервале температур меньших и больших критической ($T_{\kappa p.}$ = 190,55К) в сравнении с экспериментальными. Полученные результаты подтверждают возможность априорного расчета изотерм адсорбции методом молекулярной динамики.

В качестве объектов исследований для расчёта изотерм адсорбции смесей были выбраны: жидкий раствор бензол – этанол (экспериментальные данные на микропористом активном угле АУ-1 при 303К) и адсорбция смеси паров пропан - бутан при общей степени заполнения микропоры, близкой к единице (экспериментальные данные на микропористом углеродном адсорбенте «нуксит» при 293К).

Так же как и в случае индивидуальной адсорбции строились зависимости концентраций молекул каждого компонента и суммарной концентрации в зависимости от расстояния от центра поры.

Далее рассчитывались мольные доли компонентов (*N_i*) в равновесных фазах. На рисунке 6 представлен пример полученных результатов.



Рис. 6. Зависимости мольных долей (N_i) этанола и бензола от расстояния от центра модельной поры для адсорбции смеси 30 молекул бензола и 400

Взяв, как и в случае экспериментальных исследований, средние величины мольных долей в поре (Y_i) и мольные доли в объемных фазах (жидких или паровых) (X_i), можно построить рассчитанные изотермы в сравнении с экспериментальными. Соответствующие данные приведены на рисунке 7.



Рис. 7. Экспериментальные (линия) и рассчитанные точки изотермы адсорбции бензола (♦) из смеси с этанолом при 303К и пропана(■) из смеси с бутаном при

Как и следовало ожидать, в случае адсорбции смесей также наблюдается количественное совпадение рассчитанных и экспериментальных изотерм. При этом, в отличие от адсорбции индивидуальных веществ, практически всегда можно охватывать широкий интервал изменения значений *X_i* и *Y_i*.

Отметим, что на основании проведенных молекулярно-динамических расчетов можно оценивать зависимости теплоты адсорбции от величины адсорбции. Действительно, рассчитываемая равновесная энергия соответствует энергии системы адсорбат + адсорбент. Если провести соответствующий расчет для молекул парообразного адсорбтива, то разница энергий в пересчете на моль адсорбата будет приблизительно соответствовать теплоте адсорбции (строго говоря средней теплоте адсорбции в микропоре и на ее торцевой поверхности). Из этих данных можно оценить дифференциальные мольные теплоты адсорбции q (кДж.моль⁻¹) и их зависимость от величин адсорбции.

Нами был проведен расчёт дифференциальных кривых теплот адсорбции пропана, для потенциалов OPLS-AA и MM3, бензола и этанола, для потенциала OPLS-AA, в зависимости от заполнения микропор адсорбатами. Данные, приведенные на рис. 8, 9 показывают, что и по численным значениям, и по характеру зависимостей от величины адсорбции дифференциальные мольные теплоты адсорбции близки к экспериментальным.



Рис. 8. Зависимости дифференциальных мольных теплот адсорбции пропана от относительной адсорбции в модельной поре с *d*=1.0 нм при расчете с потенциалами OPLSAA (●) и MM3 (■).



Рис. 9. Зависимости дифференциальных мольных теплот адсорбции этанола(●) и бензола (■) от относительной адсорбиии в модельной поре с d=1.0 нм.

<u>В третьей главе</u> на основании сочетания молекулярно - динамических расчетов и элементов теории графов (совместно с другими авторами) разработан метод и соответствующая компьютерная программа для количественного анализа молекулярных наноструктур и их топологии на примере адсорбированного и (для сравнения жидкого) этанола. Здесь же был проведён качественный анализ адсорбированного бензола.

Исходя из строения графитовых микрокристаллитов в активных углях, расчеты проводились в модельной поре без наложения периодических граничных условий (ПГУ) на сами границы графитовой поры, так как в действительности между двумя микропорами присутствует пространство (макропоры), в котором молекулы ведут себя как в газовой фазе. Вследствие этого размер ассоциатов не может превышать размера такой открытой графитовой поры. При расчетах молекулярных наноструктур адсорбированных флюидов учитывались только те молекулы, центры которых или ОН-группы находились в объеме микропоры.

Для анализа структуры мы использовали данные полученные для расчёта изотерм адсорбции, для этанола были взяты количества молекул: 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 при *d*=1.0нм (системы I-VIII) и 100, 120, 140, 160, 180 при *d*=1.6нм (системы IX- XIII). Для бензола эти количества составили: 10, 20, 35 при *d*=1.0нм и 90, 100, 110 при *d*=1.6нм. С помощью программы TINKER, проводился расчёт

их траекторий (атомы адсорбирующих стенок поры были «заморожены»). Для бензола анализ структур проводился на качественном уровне.

Для сравнения аналогичный расчет проводился для жидкого этанола в кубе с периодическими граничными условиями размерами 3.0×2.7×3.0 нм. В такую ячейку помещалось 270 молекул этанола (система XIV), что соответствует плотности этанола при температуре 298 К.

Важным этапом в определении межмолекулярных наноструктур в жидкой или адсорбированной фазе этанола является выбор критериев водородной связи, то есть выбор расстояний Н…O-(H) и О…O. Для уточнения этих параметров для всех исследованых систем (I-XIV) были построены радиальные функции распределения для расстояний Н…O-(H) и О…O. Расчет проводился по 500 точкам траектории для каждой из систем. Результаты для всех систем были одинаковыми. В качестве критерия длины водородной связи Н…O-(H) были выбраны значения меньшие 2,6Å, а для связи О…O расстояния меньшие 3,6Å, хорошо согласующиеся с приводимыми в литературе.

В соответствии с алгоритмом программы топологического анализа на первом этапе выделяются и запоминаются все молекулярные наноструктуры каждого мгновенного снимка молекулярно-динамической траектории. На рис. 10 приведен пример такого анализа. При этом следует обратить внимание на то, что на каждом снимке могут быть разные наборы ассоциатов. Однако, в реальном макрообъекте содержится 10^{19} - 10^{20} модельных пор, что делает статистически обоснованным усреднение данных для большого числа снимков (выше было показано, что такое усреднение достаточно проводить на участках траекторий в 500 пс).



Рис. 10. Структурный анализ мгновенного снимка для 50 молекул этанола в поре 1.0 нм.

На втором этапе проводится усреднение по ассоциатам, содержащим одинаковое количество молекул спирта n ($n \ge 1$), и вычисляются доли молекул этанола, содержащихся в ассоциатах с различными n, и мольные доли ассоциатов с различными $n \ge 1$.

Анализ полученных результатов показывает (см. табл. 2), что во всех случаях, даже при низкой плотности адсорбата в микропоре (системы II-IV), доля свободных молекул этанола невелика, так что общая степень ассоциации составляет 90% и более. Интересно отметить, что в поре с d=1.0нм при содержании 40 молекул этанола реализуются условия наиболее благоприятные для ассоциации (см. табл. 2, система IV), а с увеличением чисел молекул, ширины поры и при переходе к жидкому этанолу общая степень ассоциации несколько уменьшается. Взаимодействие со стенками узкой поры оказывает возмущающее влияние на соотношение ассоциатов с различным числом молекул, что проявляется в максимумах для ассоциатов с n=4,5 и n=12,13, в то время как для широкой поры и жидкого этанола наблюдается практически одинаковое монотонное убывание содержания ассоциатов с ростом n, так что даже для систем с большим числом молекул этанола (системы XII-XIV) содержание ассоциатов с n>20 очень мало.

Таблица 2. Усредненное содержание (%) молекул этанола: изолированных (n=1) и в ассоциатах (n=2-20) для различных систем.

n	II	IV	VII	Х	XII	XIV
1	7,02	2,89	5,59	6,18	6,13	12,56
2	4,40	2,46	5,24	6,13	5,04	11,89
3	5,58	2,97	4,38	7,19	5,58	10,95
4	12,08	6,90	4,45	6,17	5,75	13,50
5	10,95	4,30	6,91	4,23	4,23	14,79
6	5,64	3,99	5,14	3,32	3,20	15,59
7	6,37	6,02	5,02	3,20	2,88	16,56
8	5,68	5,56	2,72	3,51	2,40	16,68
9	5,04	6,21	4,37	2,94	2,55	13,57
10	3,80	4,20	1,57	3,37	2,85	14,66
11	3,96	6,05	2,11	3,76	1,93	15,02
12	4,08	6,72	1,95	3,26	2,13	16,19
13	6,11	2,15	2,56	3,36	2,29	11,69
14	4,34	1,82	4,08	2,59	1,66	10,74
15	2,55	2,48	4,80	2,68	2,14	12,78
16	2,56	2,72	2,42	2,53	2,56	10,92
17	2,89	0,60	2,14	1,90	1,81	10,88
18	3,78	1,08	2,16	1,47	1,71	12,00
19	0,57	1,90	1,79	1,49	1,64	11,46
20	2,60	5,60	2,00	2,27	1,80	12,56

Каждая строка в табл. 2 может быть развернута на следующем этапе анализа в таблицы, представляющие состав и топологию выявленных структурных изомеров. Например, для ассоциатов, содержащих 4 молекулы этанола, были выявлены 4 структурных изомера (см. рис. 11).



Рис. 11. Мгновенные снимки структур, образованных четырьмя молекулами этанола: 1– цепочка, 2– разветвленная цепочка, 3– цикл, 4– цикл с ответвлением.

Соответствующие данные приведены в таблице 3. Видно, что простые неразветвленные цепочки присутствуют в существенно большем количестве по сравнению с остальными изомерами, затем следуют 4-членные циклы, а содержание разветвленных цепочек и 3-членных циклов очень мало. Интересно отметить, что структурные ограничения микропор способствуют образованию 4членных циклов, особенно при относительно небольшом (по сравнению с предельно возможным) числе молекул этанола (системы II-IV и IX-X).

Снотомо	Вероятность существования комплекса в системе, %						
Система	1	2	3	4			
Ι	80,7	5,3	14,0	0,0			
II	49,4	0,0	49,0	1,2			
III	79,7	0,7	16,9	0,7			
IV	69,4	0,9	27,9	1,5			
\mathbf{V}	85,1	3,4	8,1	3,4			
VI	82,9	4,5	10,2	2,0			
VII	90,4	3,9	4,9	0,3			
VIII	85,4	5,6	7,0	1,2			
IX	73,0	0,8	24,0	1,3			
Χ	79,5	0,5	17,9	1,5			
XI	89,0	1,7	7,8	1,1			
XII	90,9	2,3	6,1	0,5			
XIII	94,6	1,7	2,7	0,9			
XIV	90,4	4,7	4,3	0,4			

Таблица 3. Вероятности существования ассоциатов 1-4 для тетрамеров этанола в системах I – XIV.

Соответствующие данные могут быть получены для любых ассоциатов в адсорбированных и жидких флюидах и использованы при решении фундаментальной задачи установлении связи: молекулярные наноструктуры – макросвойства.

выводы

1. Разработан новый метод априорного расчёта изотерм адсорбции индивидуальных веществ и смесей при температурах объёмных фаз ниже и выше критической на углеродных микропористых адсорбентах, основанный на молекулярно-динамических расчетах с использованием универсальных силовых полей OPLS-AA и MM3.

2. Показано, что рассчитанные предложенным методом изотермы адсорбции метана (в широком интервале температур ниже и выше критической), этана, пропана, бутана, изооктана, этилена, пропилена, бензола и этанола, а также изотерм компонентов жидкой смеси бензол-этанол и смеси газов пропан-бутан на

микропористых углеродных адсорбентах «нуксит», АУ-1, ПАУ-10 количественно согласуются с экспериментальными данными.

3. Показана возможность априорного расчета изотерм адсорбции в широком интервале степеней заполнения микропор на основании сочетания молекулярнодинамических расчетов и уравнений классической термодинамики на микропористых углеродных адсорбентах.

4. Показана возможность расчета методом молекулярной динамики с использованием потенциала OPLS-AA дифференциальных мольных теплот адсорбции на примере пропана, бензола и этанола в хорошем соответствии с экспериментальными данными.

5. Проведен качественный анализ молекулярных наноструктур адсорбированных бензола и этанола. Предложен новый метод количественного расчета концентраций и изомерного состава ассоциатов адсорбированного и жидкого этанола, основанного на сочетании молекулярно-динамических расчетов и элементов теории графов.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи:

1. Толмачев А.М., Фирсов, Д.А. Анучин, К.М. Фомкин А.А. Моделирование адсорбции спиртов в щелевидной поре активного угля методам молекулярной динамики.// Коллоидный журнал. 2008. Т. 70. № 4. С. 528-538.

2. Толмачев А.М., Фирсов Д.А., Анучин К.М., Фомкин А.А. Применение метода молекулярной динамики для расчета изотерм адсорбции спиртов в модельных порах активного угля.// Коллоидный журнал. 2008. Т. 70. № 4. С. 539-543.

3. Толмачев А.М., Фирсов Д.А., Анучин К.М., Кузнецова Т.А. Моделирование адсорбции в модельной поре активированного угля методом теории функционала плотности.// Физикохимия поверхности и защита материалов. 2009. Т.45. № 2. С. 177-182.

4. Толмачев А.М., Хондарь Г.О., Анучин К.М., Кучеров А.В., Богдан Т.В. Топология молекулярных наноструктур адсорбированного и жидкого этанола.// Коллоидный журнал. 2009. Т. 71. № 6. С. 844-851.

5. Толмачев Η.Γ.. A.M., Анучин К.М., Крюченкова Фомкин A.A. Теоретический расчет изотерм адсорбции на активных углях методом молекулярной динамики.// Физикохимия поверхности и защита материалов. 2011. T. 47. № 2. C. 124-129.

Тезисы:

1. Анучин К.М., Фомкин А.А., Толмачев А.М., Фирсов Д.А. Изучение адсорбции в модельной поре активного угля методом молекулярной динамики//Всероссийский семинар «Термодинамика поверхностных явлений и адсорбции». Труды семинара. Плес.2007.С.23-24.

2. Толмачев А.М., Анучин К.М., Хондарь Г.О., Кучеров А.В., Фирсов Д.А. Расчет методом гетерофазной молекулярной динамики изотерм адсорбции на микропористых активных углях и супрамолекулярных наноструктур адсорбатов и объемных жидкостей// Ш Международная конференция «Сорбенты как фактор качества жизни и здоровья». Белгород. 22-24 сентября 2008г. Тезисы докл. С. 135-138.

3. Толмачев А.М., Анучин К.М., Фомкин А.А., Хондарь Г.О. Расчет изотерм адсорбции и анализ надмолекулярных структур адсорбированных в микропорах активных углях и объемных растворов методом гетерофазной молекулярной динамики// Международный симпозиум по сорбции и экстракции. 24.09-04.10.2008.Владивосток. Материалы. С. 314-316.

4. Толмачев А.М., Фирсов Д.А., Анучин К.М., Хондарь Г.О. Применение метода гетерофазной молекулярной динамики для априорного расчета изотерм адсорбции на микропористых активных углях и топологического анализа надмолекулярных структур адсорбатов// Ш Международная конференция по коллоидной химии и физико-химической механике. 24-28 июня 2008 года. Москва. Тезисы докладов. С.20.

5. Толмачев А.М., Анучин К.М., Фомкин А.А., Фирсов Д.А., Богдан Т.В., Кучеров А.В., Хондарь Г.О. Расчет изотерм адсорбции и анализ надмолекулярных структур адсорбированных и объемных растворов методом гетерофазной молекулярной динамики// XIV Симпозиум по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул. 15-21 июня 2008г. Челябинск. Тезисы докладов. С. 33-34.

6. Толмачев А.М., Анучин К.М., Бибин А.В., Кузнецова Т.А., Фомкин А.А. Расчет изотерм адсорбции на активных углях методом молекулярной динамики //Всероссийский семинар «Термодинамика поверхностных явлений и адсорбции». Плес. 06-11.07. 2009г. Тезисы докладов. С 36-37.

7. Tolmachev A.M., Firsov D.A., Anuchin K.M., Khondar G.O. The Application of the Method of Molecular Dynamics for a priori Adsorbtion Isotherms Calculation on Microporous Active Carbons and Topological Analysis of Adsorbates Supramolecular Structures// 5th International Conference "Physics of Liquid Matter: Modern Problem". Kyiv. 21-24 May 2010. Abstracts. P. 23.

8. Толмачев А.М., Хондарь Г.О., Анучин К.М., Кучеров А.В., Спиридонов А.С. Количественный анализ зависимостей концентраций и топологии молекулярных наноструктур от температуры в жидких спиртах, диолах, воде и их растворах// Нано- и супрамолекулярная химия в сорбционных и ионообменных процессах. Всероссийская конференции с элементами научной школы для молодежи. Белгород. 14-17 сентября 2010г. С. 107-110.

9. Толмачев А.М., Хондарь О.Г., Кучеров А.В., Анучин К.М., Фирсов Д.А. Новый метод количественного определения концентраций и топологии молекулярных наноструктур в жидких и адсорбированных флюидах. XV Симпозиум по межмолекулярному взаимодействию и конфрмациям молекул. 14-18 июня 2010 года. Петрозаводск. Тезисы докладов. С.157.