ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ЗАЩИТА МАТЕРИАЛОВ, 2021, том 57, № 3, с. 227–230

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 541.183

О СОГЛАСОВАНИИ ДАННЫХ ЧИСЛЕННОГО И ФИЗИЧЕСКОГО ЭКСПЕРИМЕНТА ПРИ ИССЛЕДОВАНИЯХ АДСОРБЦИИ ГАЗОВ И ПАРОВ В МИКРОПОРАХ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ

© 2021 г. А. М. Толмачев[1, *], Т. А. Кузнецова[1], П. Е. Фоменков[1]

[1]*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия*

**e-mail: amtolmach@yandex.ru*

Поступила в редакцию 28.09.2020 г.
После доработки 11.01.2021 г.
Принята к публикации 12.01.2021 г.

Рассмотрены условия проведения молекулярно-динамических расчетов изотерм адсорбции газов и паров в микропорах активных углей, обеспечивающие количественное совпадение расчетных и экспериментальных изотерм.

Ключевые слова: адсорбция, микропористые угли, изотермы адсорбции, молекулярно-динамические расчеты

DOI: 10.31857/S0044185621030232

ВВЕДЕНИЕ

Прежде всего отметим, что описание изотерм адсорбции, полученных в результате физического эксперимента теоретическими уравнениями, выведенными на основании каких либо моделей, дает удовлетворительные результаты, как правило, только при относительно больших степенях заполнения объема микропор адсорбатом ($\Theta > 0.2$–0.3). Это связано с тем, что модельные уравнения предполагают выполнение условий модели во всем интервале адсорбции, а в реальном микропористом адсорбенте всегда наблюдается “неидеальность” адсорбента, в виду небольших различий в ширинах щелевидных микропор, наличием структурных и энергетических неоднородностей. Например, уравнения решеточной модели, основанные на предположении, что микропоры образованы двумя строго параллельными слоями графена имеют вид [1]:

$$\ln\frac{X_1(n)[1-Y_1]}{Y_1[1-X_1(n)]}+2\frac{\varepsilon_{01}}{kT}-\frac{\varepsilon_{11}}{kT}6X_1(1)-\frac{\varepsilon_{11}^*}{kT}12Y_1=0, \quad (1)$$

$$a_1=a_1^0\sum_n X_1(n), \quad (2)$$

$$Y_1=\frac{P}{P^*}, \quad (3)$$

где: a_1 – равновесная адсорбция (моль кг$^{-1}$) при давлении P; a_1^0 – емкость монослоя 1-го компонента (моль кг$^{-1}$) при стандартном давлении пара $P^* = P_s$ при $T < T_{кр}$ и (P^*) при $T > T_{кр}$ [2]; Y_1, X_1 – мольные доли первого компонента в равновесных объемном (в данном случае – вакансионном [2]) и адсорбционном растворах, ε_{11}, ε_{11}^*, ε_{01} – энергии парного взаимодействия в адсорбтиве, адсорбате и адсорбата с адсорбентом.

Эти уравнения количественно описывают экспериментальные изотермы при температурах меньших и больших критических для различных адсорбтивов на разных активных углях в широком интервале заполнений ($\Theta > 0.2$–0.3), но при малых заполнениях наблюдаются заметные отклонения от экспериментальных данных. Это хорошо видно из данных табл. 1, в которой приведены относительные расхождения ($\Delta = \frac{a_{экс}-a_{рас}}{a_{экс}}\times 100\%$) рассчитанных и экспериментальных изотерм при различных степенях насыщения (Θ) микропористых активных углей.

Очевидно, что количественного совпадения результатов численного (всегда модельного) и физического эксперимента можно также ожидать при $\Theta > 0.2$–0.3.

Таблица 1. Относительные расхождения (Δ) при описании экспериментальных изотерм уравнениями (1)–(3) при различных степенях насыщения (Θ) микропористых активных углей

Xe-ACC, 243 K		CH_4-Exsorb, 323 K		CO_2-AC, 308 K		C_2H_6-AC, 293 K		N_2-AC-Nor, 298 K	
Θ	Δ	Θ	Δ	Θ	Δ	Θ	Δ	Θ	Δ
0.03	62.7	0.14	13	0.13	5.6	0.18	12	0.05	6.5
0.38	–3.0	0.2	3.2	0.2	3.1	0.44	6.0	0.17	0.4
0.47	–1.7	0.26	2.6	0.33	–1.3	0.52	1.2	0.27	–0.8
0.54	0.41	0.31	–0.4	0.37	–0.9	0.68	–0.7	0.35	–0.3
0.59	0.19	0.36	–0.4	0.45	–0.4	0.72	–0.3	0.39	–0.5
0.64	0.90	0.44	–1.6	0.55	0.4	0.76	0.0	0.47	0
0.73	0.82	0.58	–1.2	0.65	0.4	0.79	–1.5	0.53	0.1
0.86	–2.9	0.72	1.5	0.72	0.2	0.81	–2.1	0.6	–0.6
0.94	0.72	0.82	1.6	0.81	0.1	0.92	0.3	0.79	0.4
0.97	1.3	0.98	0	0.93	0.3	0.94	0.70	0.88	0.6

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методика молекулярно-динамического эксперимента подробно описана ранее [3]. Отметим лишь, что расчеты проводились в модельной ячейке, в которую помещалась микропора, образованная двумя параллельными графеновыми пластинами 5 × 5 нм.

Изотермы адсорбции в микропоре получались в виде зависимостей числа адсорбированных молекул (m) от равновесного давления P. Расчеты проводились до достижения предельных адсорбций (m_s) при стандартных давлениях (давлении насыщенного пара адсорбтива – P_s при $T < T_{кр}$ и P^* при $T > T_{кр}$ [4]).

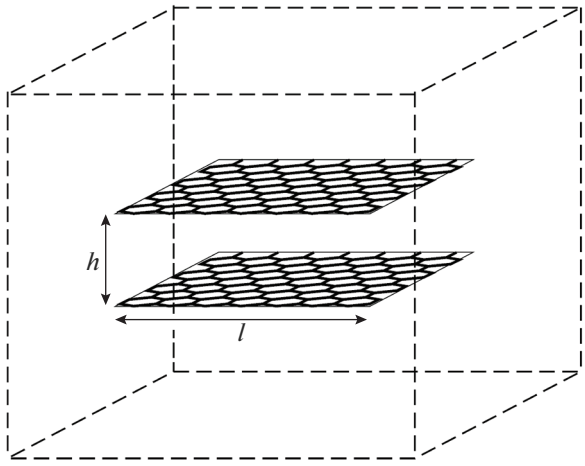

Рис. 1. Схема модельной ячейки с микропорой. Атомы водорода на границах графеновых пластин не показаны.

Наши расчеты показали, что для количественного совпадения изотерм адсорбции в микропористых активных углях в широком интервале температур меньших и больших критических для адсорбтивов, рассчитанных методом молекулярной динамики и полученных в физических экспериментах необходимо соблюдение следующих условий.

Прежде необходимо согласовать величины адсорбции в модельной микропоре и реальном адсорбенте. Для этого необходимо проводить расчет в модельной поре ограниченных размеров, поскольку в этом случае можно определить число модельных микропор в реальном адсорбенте делением объема микропор адсорбента (W, см^3) на объем микропоры (V, см^3).

Однако, определение W по соотношению $W = a_0/\rho$ (a_0 – предельная адсорбция при стандартном давлении) связано с использованием плотности адсорбатов (ρ), которая, как правило, неизвестна. Поэтому сравнение изотерм точнее проводить в относительных величинах адсорбции

$$m/m_s = a/a_0 \qquad (4)$$

и далее представлять рассчитанные изотермы в координатах

$$a = a_0 m/m_s \text{ (моль г}^{-1}) = f(P/P_s(P^*)). \qquad (5)$$

Вторым, очень важным условием является выбор универсального силового поля и соответствие ширины модельной и реальной щелей, которые и определяют энергию взаимодействия адсорбат–адсорбент.

Ширина щели (h) рассчитывается по уравнению теории объемного заполнения микропор [5]:

$$h \text{ (нм)} = \frac{24 \text{ (кДж нм)}}{E_{0,\text{бенз}} \text{ (кДж)}}, \quad \frac{E_{0,\text{бенз}}}{E_{0,i}} = \frac{\Pi_{\text{бенз}}}{\Pi_i}, \qquad (6)$$

где Π_i – парахоры.

Таблица 2. Относительные расхождения (Δ) рассчитанных и экспериментальных изотерм при различных степенях насыщения (Θ) микропористых активных углей при 293 K ($T < T_{кр}$). Ширина поры по (6) – 0.8 нм

C_2H_5OH, АУ-1 h = 1.0 нм		C_2H_5OH, АУ-1 h = 0.8 нм		C_6H_6, АУ-1 h = 0.8 нм		Изо-C_8H18, АУ-1 h = 0.8 нм		C_3H_6, АУ-1 h = 0.8 нм	
Θ	Δ	Θ	Δ	Θ	Δ	Θ	Δ	Θ	Δ
0.28	6.5	0.31	2.5	0.35	2.1	0.38	3.0	0.25	3.2
0.35	7.4	0.37	–1.6	0.40	2.3	0.44	2.7	0.31	2.7
0.42	7.8	0.41	–1.0	0.46	1.9	0.51	2.3	0.40	2.2
0.54	6.1	0.52	0.7	0.50	1.6	0.59	–0.8	0.45	0.8
0.64	6.8	0.62	1.9	0.57	1.2	0.65	–1.3	0.51	–05
0.69	7.3	0.66	2.3	0.61	1.3	0.71	1.0	0.56	0.5
0.75	6.7	0.73	1.9	0.69	2.5	0.77	2.1	0.61	0.8
0.81	7.0	0.79	2.2	0.76	2.1	0.81	2.4	0.74	2.0
0.86	7.5	0.84	2.1	0.82	1.8	0.89	2.5	0.81	2.6
0.95	6.9	0.91	1.8	0.92	2.0	0.96	1.8	0.90	1.8

Таблица 3. Относительные расхождения (Δ) рассчитанных и экспериментальных изотерм при различных степенях насыщения (Θ) микропористых активных углей. Ширины микропор рассчитаны по уравнению (6)

CH_4-ПАУ-10, 170 K, h = 1.1 нм		CH_4-ПАУ-10, 240 K, h = 1.1 нм		CH_4-ПАУ-10, 303 K, h = 1.1 нм		C_2H_6,Nuxit, 333 K, h = 1.2 нм		C_3H_8,Nuxit, 373 K, h = 1.2 нм	
Θ	Δ	Θ	Δ	Θ	Δ	Θ	Δ	Θ	Δ
0.28	2.9	0.21	3.2	0.25	3.3	0.31	3.0	0.34	3.3
0.35	1.8	0.31	2.6	0.34	2.8	0.38	2.6	0.41	2.6
0.43	–0.2	0.37	1.8	0.40	1.3	0.45	2.1	0.51	–0.1
0.48	–0.1	0.44	2.3	0.45	–0.1	0.53	1.2	0.55	–0.2
0.53	0.3	0.54	1.8	0.51	–0.2	0.61	0.23	0.60	0.4
0.57	1.1	0.60	2.2	0.55	0.3	0.65	–0.20	0.64	0.9
0.62	1.6	0.65	2.4	0.58	1.2	0.69	–0.1	0.71	1.4
0.73	2.1	0.69	1.8	0.66	2.1	0.75	0.7	0.76	1.9
0.82	1.9	0.74	1.4	0.76	1.9	0.84	1.3	0.85	1.6
0.90	2.0	0.91	2.0	0.90	2.5	0.93	2.1	0.95	2.1

Характеристическая энергия адсорбции определялась при обработке экспериментальных изотерм по уравнению Дубинина–Радушкевича [5].

Наши расчеты подтвердили справедливость этой формулы, если под величиной (h) принимать расстояние между центрами атомов углерода в графеновых поверхностях, ограничивающих модельную микропору.

Это подтверждается, например, данными табл. 2, в которой при ширине поры, рассчитанной по (6) (h = 0.8 нм), наблюдается хорошее совпадение рассчитанных и экспериментальных изотерм для разных адсорбтивов, а при ширине поры равной 1.0 нм наблюдается заметное отклонение соответствующих изотерм (левая колонка) для этанола.

Однако, необходимо заметить, что соотношения (6) нуждаются в дополнительном уточнении интервала ширин пор, для которых оно применимо. Так, например, наши расчеты [6] показали, что плотность адсорбата достаточно резко меняется при переходе от ширины поры, в которой умещается один слой адсорбата, к более широким порам, допускающим размещение двух и более слоев адсорбата. Характеристическая адсорбция при этом изменяется почти в два раза. Такие расчеты могут быть проведены методом молекулярной динамики.

Что касается выбора универсального силового поля, то в общем случае необходима изотерма данного адсорбтива на каком-либо микропористом активном угле для подбора силового поля, которое потом может быть использовано и на других активных углях в широком интервале температур.

Наши расчеты [7] показали, что при расчетах изотерм адсорбции органических веществ (метан, этилен, бензол, этанол и т.д.) количественное совпадение изотерм наблюдается при использовании универсального силового поля OPLS-AA [8].

В дополнение к данным табл. 2 приведем данные, полученные для различных адсорбтивов при температурах выше критических.

Отметим дополнительно, что ранее было показано [7, 9], что количественное совпадение рассчитанных и экспериментальных изотерм компонентов смесей также наблюдается при соблюдении описанных выше условий.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Отметим в заключение, что численный эксперимент имеет очевидные преимущества перед физическим экспериментом. Кроме технических (необходимость адсорбционных установок, позволяющих получать изотермы адсорбции в широком интервале температур и давлений) есть еще одно важное обстоятельство. В численном эксперименте рассчитываются абсолютные изотермы адсорбции индивидуальных газов и паров или компонентов смесей, в то время как в физическом эксперименте всегда получаются избыточные изотермы, которые необходимо пересчитывать в абсолютные на основе приближенных моделей адсорбционной фазы [10]. Это особенно сложно делать при адсорбции смесей газов или паров [11].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кузнецова Т.А., Толмачев А.М., Крюченкова Н.Г., Фирсов Д.А., Фомкин А.А.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2013. Т. 49. № 4. С. 339.
2. *Толмачев А.М.* // Адсорбция газов, паров и растворов. 2012. М. Изд. “Граница”. 239 с.
3. *Толмачев А.М., Анучин К.М., Фоменков П.Е., Гумеров М.Р.* // ЖСХ. 2018. Т. 59. № 8. С. 2013.
4. *Фоменков П.Е., Гумеров М.Р., Толмачев А.М.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2018. Т. 54. № 4. С. 374.
5. *Dubinin M.M.* // Progress in surface and membrane Sci. New York: Acad. Press. 1975. V. 9. P. 1.
6. *Толмачев А.М., Анучин К.М., Фоменков П.Е., Крюченкова Н.Г., Фирсов Д.А.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. № 2. С. 132.
7. *Анучин К.М.* // Дис. ... канд. хим. наук. Москва. ИФХЭ РАН. 2011 г.
8. *Jorgensen W.L., Maxwell D.S., Tirado-Rives J.* // J. Am. Chem. Soc. 1996. 118, 11225.
9. *Гумеров М.Р., Фоменков П.Е., Крюченкова Н.Г., Толмачев А.М.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 2. С. 115.
10. *Fomkin A.A.* // Adsorption. 2005. V. 11. № 3. P. 425.
11. *Толмачев А.М., Гумеров М.Р., Кузнецова Т.А., Фоменков П.Е.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Т. 56. № 5. С. 459.