

Санкт-Петербургский государственный университет

АЛИФОРЕНКО Данил Владимирович

Выпускная квалификационная работа

Адсорбционное разделение газовых смесей в углеродном мезопористом материале СМК-3: компьютерное моделирование

Уровень образования:

Направление *04.03.01 «Химия»*

Основная образовательная программа *СВ.5014.2017 «Химия»*

Профиль *«Физико-химический»*

Научный руководитель: ст. преп.
Института химии СПбГУ, к.х.н.,
Сизова Анастасия Андреевна

Рецензент: доцент кафедры
коллоидной химии Института
химии СПбГУ, к.х.н.,
Ванин Александр Александрович

Санкт-Петербург
2021

Содержание

| | |
|---|----|
| Введение | 3 |
| Обзор литературы..... | 5 |
| Актуальность улавливания диоксида углерода | 5 |
| Технологии улавливания | 7 |
| Углеродные мезопористые материалы | 10 |
| Молекулярное моделирование | 15 |
| Моделирование адсорбента..... | 19 |
| Построение моделей..... | 19 |
| Структурные параметры моделей..... | 23 |
| Использовавшиеся модификации | 24 |
| Активация поверхности адсорбентов | 26 |
| Методика моделирования..... | 28 |
| Метод Монте-Карло..... | 28 |
| Детали моделирования | 30 |
| Обработка результатов моделирования..... | 32 |
| Результаты..... | 34 |
| Влияние размера мезопор на адсорбцию..... | 34 |
| Влияние микропор на адсорбцию | 37 |
| Влияние активации поверхности адсорбента на адсорбцию CO ₂ | 39 |
| Влияние неровности поверхности на адсорбцию | 39 |
| Сравнение с экспериментальными данными | 41 |
| Оценка возможности разделения смеси CO ₂ /N ₂ | 42 |
| Выводы | 44 |
| Список литературы..... | 45 |

Введение

В связи с постоянно растущими темпами развития промышленности, уровень антропогенной эмиссии CO_2 повышается с каждым годом. Согласно данным Всемирной метеорологической организации, концентрация углекислого газа в атмосфере Земли возросла на 146% по сравнению с доиндустриальным периодом [1], и дальнейшее накопление CO_2 в атмосфере сопряжено с риском неприемлемых последствий для биосферы и человека в частности.

Примеси диоксида углерода и азота нежелательны и в природном газе – виде топлива, которое считается более экологичным по сравнению с бензином или углем. Так, содержание CO_2 и N_2 в природном газе выше 2% и 4% соответственно значительно уменьшает энергетическую ценность природного газа и приводит к коррозии газопроводов и оборудования [2].

Все это приводит к необходимости поиска эффективных методов очистки газовых смесей, как от чистого диоксида углерода, так и в смеси с азотом.

На сегодняшний день разработано множество методов разделения и очистки газовых смесей, таких как криогенная дистилляция, мембранное разделение, адсорбция и абсорбция [3]. Адсорбционный метод является одним из наиболее перспективных методов защиты атмосферного воздуха от загрязнений, при этом использование твердых адсорбентов является более выгодным с точки зрения энергоэффективности, чем применение чисто химических (например, алканоламинов) или физических (ионные жидкости) адсорбентов [4].

В качестве материалов для адсорбции CO_2 и N_2 большой научный интерес привлекают мезопористые углеродные материалы. Они обладают рядом свойств, таких как равномерное распределение пор по размерам, большие значения удельной поверхности пор, регулируемая пористость, устойчивость к высоким температурам, химическая инертность и др. [5], благодаря чему они особенно интересны для применения в области адсорбционного разделения. Помимо применения в качестве адсорбента, активно исследуются возможности их применения в роли подложек для катализаторов, электродных материалов, суперконденсаторов [6,7].

Теоретическое описание реальных систем является очень трудной задачей из-за сложности их состава и структуры. В компьютерном моделировании используются модели более высокой степени детализации для изучения процессов адсорбции газов в

реальных пористых материалах, чем любая классическая теория, что дает возможность варьировать форму, размеры пор и другие свойства материалов, состав адсорбируемой газовой смеси. Это позволяет оценить возможность использования материала как адсорбента в различных условиях, не прибегая к его синтезу, а также получить информацию о поведении системы, изучение которой стандартными методами затруднено (например, исследования адсорбции токсичных веществ при критических значениях и температурах). Для моделирования систем с переменным числом частиц в условиях закрепленного объема, температуры и химического потенциала удобнее всего использовать метод Монте-Карло [9].

СМК-3 является представителем упорядоченных углеродных мезопористых материалов, обладает строгой гексагональной симметрией и высокой степенью структурированности, большой площадью поверхности и другими преимуществами, что делает его перспективным для использования в различных областях науки и промышленности. Результаты компьютерного моделирования напрямую зависят от выбранной модели адсорбента, в частности, от его структурных параметров. При подготовке модели СМК-3 необходимо обратить внимание на ряд особенностей углеродного материала, которые могут существенно сказываться при моделировании адсорбции газов, в частности, на размер пор и стержней, присутствие дефектов структуры (микропоры в стержнях), наличие перемычек между стержнями, степень активации поверхности адсорбента.

Цель работы: изучение процесса разделения смесей CO_2/N_2 в углеродном мезопористом материале СМК-3

Задачи:

- Подготовка программного обеспечения для модификации модели адсорбента.
- Моделирование методом Монте-Карло адсорбции газов в СМК-3 с использованием различных модификаций модели.
- Выявление влияния параметров модели СМК-3 на адсорбционную емкость материала и его селективность к углекислому газу.

Обзор литературы

Актуальность улавливания диоксида углерода

Растущее содержание углекислого газа в атмосфере является одной из наиболее актуальных экологических проблем нашего времени. Ежегодные выбросы CO₂ увеличились на 80% с 1970 по 2004 г [10]. Такой резкий рост объясняется растущей потребностью в энергии, получаемой от сжигания ископаемого топлива (угля, нефти и природного газа). Это вызывает необходимость в разработке стратегии по снижению концентрации парниковых газов в атмосфере, в частности – методов улавливания и хранения углекислого газа.

Схемы улавливания и хранения углекислого газа (CCS, Carbon Capture and Storage) представляют собой группу технологий улавливания CO₂ на электростанциях с последующим сжатием, транспортировкой и постоянным хранением. По оценкам МГИЭК, выбросы диоксида углерода в атмосферу могут быть сокращены на 80-90%, если современные электростанции будут применять технологии CCS. Стоимость электроэнергии при этом увеличится всего на 3,5%. Причиной, по которой коммерческие схемы улавливания и хранения диоксида углерода внедряются так медленно, является значительная стоимость этапа улавливания, которая составляет приблизительно две трети от общей стоимости всей схемы. Одним из существенных факторов, влияющий на эффективность метода улавливания, является максимальная эффективность разделения газов, которая может быть достигнута тем или иным материалом, что приводит к необходимости исследования инновационных материалов для CCS [11]. Учитывая огромные масштабы атмосферных выбросов CO₂, любой материал, применяемый для улавливания диоксида углерода, быстро исчерпает свои глобальные запасы, если он будет использоваться однократно. Значит, необходимо, чтобы материалы для улавливания были регенерируемые, и одним из ключевых факторов, определяющих эффективность и стоимость того или иного материала, будут затраты энергии на его регенерацию.

Считается, что наиболее перспективными направлениями для снижения атмосферной эмиссии диоксида углерода, связанные с разделением газовых смесей, являются следующие:

1. Разделение дымовых потоков электростанций.

2. Разделение природного газа.
3. Очистка топливного газа (например, синтез-газа).

В каждой области используются различные способы разделения газовых смесей, которые накладывают те или иные ограничения на материалы. В таблице 1 представлены типичные параметры газовых смесей до и после сгорания [12].

Таблица 1. Приблизительные составы типичных газовых смесей, участвующих в процессах разделения до и после сжигания, и кинетический диаметр молекул газов [12].

| | Postcombustion | Precombustion ^[a] | Kinetic diameter [Å] |
|--------------------|----------------|------------------------------|----------------------|
| Composition | | | |
| CO ₂ | 15–16% | 35.5% | 3.30 |
| H ₂ O | 5–7% | 0.2% | 2.65 |
| H ₂ | | 61.5% | 2.89 |
| O ₂ | 3–4% | | 3.45 |
| CO | 20 ppm | 1.1% | 3.75 |
| N ₂ | 70–75% | 0.25% | 3.64 |
| SO _x | < 800 ppm | | |
| NO _x | 500 ppm | | |
| H ₂ S | | 1.1% | |
| Conditions | | | |
| Temperature | 50–75°C | 40°C | |
| Pressure | 1 bar | 30 bar | |

[a] After water-gas shift reaction.

Основным препятствием для улавливания топочных газов после сжигания топлива является низкое давление (около 1 атм) и низкая концентрация CO₂ (порядка 15-16%). Процесс сопряжен с отделением диоксида углерода от остальных компонентов газовой смеси (преимущественно, N₂) в большом потоке топочного газа. При этом важно, чтобы технология была достаточно эффективной – так, например, традиционно используемый на угольных электростанциях водный моноэтаноламин увеличивает себестоимость энергии на 25-40% [13].

Природный газ обычно содержит более 40% примесей CO₂ и N₂, и использование таких газовых месторождений возможно только в том случае, если эти примеси будут отделены и поглощены. В этом случае необходимо эффективное отделение CO₂ от компонентов природного газа при высоких давлениях.

Важно обратить внимание, что различия в свойствах газов, которые необходимо разделить, относительно малы, как видно из таблицы 1 (кинетический диаметр является отражением наименьшего эффективного размера данной

молекулы). Существуют различия в электронных свойствах молекул газов: CO_2 имеет большой квадрупольный момент по сравнению с N_2 , CH_4 неполярен; CH_4 адсорбируется предпочтительнее N_2 из-за его более высокой поляризуемости [14].

Еще одна проблема заключается в том, что селективность процесса разделения газовой смеси определяется сочетанием адсорбционной и диффузионной селективности, которые в большинстве материалов взаимосвязаны. Например, введение функциональной группы, которая специфически связывает один вид газов и улучшает селективность адсорбции, одновременно снижает диффузию этих молекул [15].

Технологии улавливания

Технология улавливания CO_2 после сжигания методом химической абсорбции применяется в промышленности уже более 50 лет и основана на применении моноэтаноламина. Процесс включает в себя пропускание топочных газов через адсорбционную колонну, заполненную водным раствором амина. Связывание углекислого газа происходит при температуре около 40 °С по цвиттерийному механизму с образованием карбаматов [16]. Затем смесь подается из адсорбционной колонны в отпарную колонну, где происходит регенерация абсорбента при повышенных температурах (примерно 100-140 °С). Хотя данная технология является коммерчески зрелой, она имеет ряд существенных недостатков. К ней относятся большие энергозатраты на процесс регенерации абсорбента, необходимость применения ингибиторов для борьбы с коррозией и окислительными процессами из-за остаточного кислорода в потоке топочных газов, а также возможная деградация реактивов из-за других побочных продуктов сгорания, в частности, оксидов серы и азота. Возможным вариантом усовершенствования данной технологии является использование вторичных аминов или третичных аминов, для которых характерна меньшая стабильность карбамата, что делает этап регенерации более экономичным. Использование стерически загруженных аминов позволяет достичь более высокой адсорбционной емкости.

Неорганические вещества, такие как карбонат калия и натрия, водные растворы аммиака и щелочи тоже рассматривались для проведения химической абсорбции.

Однако, несмотря на высокую абсорбционную способность, высокие энергозатраты на этапе регенерации делают такую технологию коммерчески невыгодной.

Перспективной альтернативой химической абсорбции является использование физических абсорбентов, которые селективно связывают CO_2 при высоких парциальных давлениях и низких температурах (в соответствии с законом Генри). Физические абсорбенты, такие как Selexol (смесь диметилэфиров полиэтиленгликоля) и Rectisol (метанол, охлажденный до $-40\text{ }^\circ\text{C}$), используются в промышленности уже более 40 лет для очистки природного газа. Преимуществом в данном случае является меньшее потребление тепла на этапе регенерации растворителя, поскольку процесс отгонки может осуществляться за счет снижения давления или нагрева (т.н. «флэш-дистилляция») [17, 18]. Физические абсорбенты подходят для улавливания CO_2 из потоков высокого давления.

Ионные жидкости представляют собой другой класс физических растворителей, селективных к CO_2 . Они представляют собой комбинацию больших органических катионов и меньших неорганических анионов, обычно являются вязкими жидкостями при комнатной температуре. В дополнение к чрезвычайно низкому давлению их паров, они не воспламеняются и считаются экологически безопасными. Хотя вязкость ионных жидкостей минимизирует потери растворителя, это свойство также ограничивает диффузию газов, что приводит к низкой скорости поглощения [19].

Твердые физические адсорбенты обладают значительными преимуществами в плане энергоэффективности по сравнению с подходами, основанными на химической и физической абсорбции газов. Адсорбция CO_2 основана либо на Ван-дер-Ваальсовом взаимодействии молекул газа с поверхностью материала, либо на химическом. Ключевой проблемой является достижение баланса между способностью к удалению компонента из смеси газов и затратами энергии на регенерацию материала. Помимо адсорбционной способности, крайне важна также и селективность к тому или иному компоненту смеси.

Для улавливания CO_2 рассматривались различные твердые физические адсорбенты, например, микропористые и мезопористые материалы (сорбенты на основе углерода, цеолиты), оксиды металлов и гидроталькиты [20].

Оксиды металлов обладают сохраняют высокую адсорбционную емкость при температурах выше $300\text{ }^\circ\text{C}$ [20], восстановление оксидов происходит при температуре

800-850 °С. Однако, после нескольких циклов регенерации часто наблюдается деградация адсорбента и снижение их адсорбционной емкости.

Цеолиты крайне широко представлены в литературе в качестве адсорбента для улавливания CO₂. Они обычно применяются в условиях повышенного давления, их адсорбционная емкость значительно снижается при наличии влаги в газе, а регенерация происходит при высоких температурах (часто более 300 °С), что приводит к дополнительным затратам [20].

Преимуществом пористых твердых материалов является возможность их свойств путем активации поверхности. В литературе широко представлены многочисленные модифицированные аминами силикатные материалы [20, 21]. Модификация поверхности аминами позволяет облегчить адсорбцию за счет образования карбаматов, что напоминает традиционную химическую абсорбцию, но удаление CO₂ с поверхности в этом случае достигается при более низких температурах.

Исследование адсорбции на активированном угле и древесном угле, в основном, направлены на улавливание диоксида углерода при высоких давлениях, поскольку адсорбционная емкость таких материалов увеличивается с ростом давления. Хотя свойства поверхности таких материалов очень непостоянны, их преимуществом является низкая стоимость и нечувствительность к влаге, по сравнению, например, с цеолитами [20].

Большой научный интерес привлекают мезопористые углеродные материалы. Они характеризуются равномерным распределением пор по размерам и большими значениями удельной поверхности пор. Важной особенностью является возможность изменения структуры и адсорбционных свойств путём изменения условий синтеза и способа активации поверхности, что позволяет получить наиболее подходящий материал для конкретного применения.

Непористые органические твердые тела, например, п-tert-бутилкаликс[4]арены, также рассматривались как материалы для улавливания CO₂. Были продемонстрированы высокие значения адсорбционной емкости и селективности к диоксиду углерода [22].

Недавние работы продемонстрировали возможность использования ковалентных органических каркасных структур для улавливания CO₂ из газовых

смесей. [23] Активно исследуются и металлоорганические структуры на предмет их потенциального применения в области разделения и хранения газов. [24]

Углеродные мезопористые материалы

Существуют различные подходы к получению мезопористых углеродных материалов, например, каталитическая активация углеродных прекурсоров с использованием солей металлов или металлоорганических соединений [25], карбонизация полимерных смесей [26] или карбонизация углеродных гелей [27]. Однако, с помощью данных методов трудно получать мезопористые углеродные материалы с контролируемой структурой, вместо этого получают материалы с неоднородным распределением пор по размеру.

В начале 1990-х годов было открыто семейство мезопористых силикатов M41S [28]. Авторы применили новую методику, которая заключалась в использовании органических молекул, формирующих жидкокристаллические структуры, действующих как направляющие агенты в синтезе силикатных материалов, образуя полости, в которых может сформироваться твердое тело. Эта процедура получила название «мягкое темплатирование» (экзотемплатирование) [29].

Метод нанокастинга для синтеза углеродных мезопористых материалов впервые был представлен в 1999 году [5] как продолжение экзотемплатирования. В этом случае вместо органических поверхностно-активных веществ (жидкокристаллических структур) в качестве темплатов (шаблонов, структурообразующих веществ) использовались упорядоченные мезопористые силикатные материалы. Такая методика называется «жестким темплатированием» (эндотемплатированием). В ходе синтеза темплат заполняется органическим углеродным прекурсором. Обычно применяют такие вещества, которые могут формировать связи с поверхностью темплата, что позволяет сохранить структуру исходной матрицы, например, сахароза, полифурфуриловый спирт, пропилен и другие. После формирования структуры выпаривают растворитель, а затем образец карбонизируют в условиях пиролиза. Наконец, удаляют исходный темплат и высушивают полученный материал. Принцип темплатного синтеза представлен на рисунке 1.

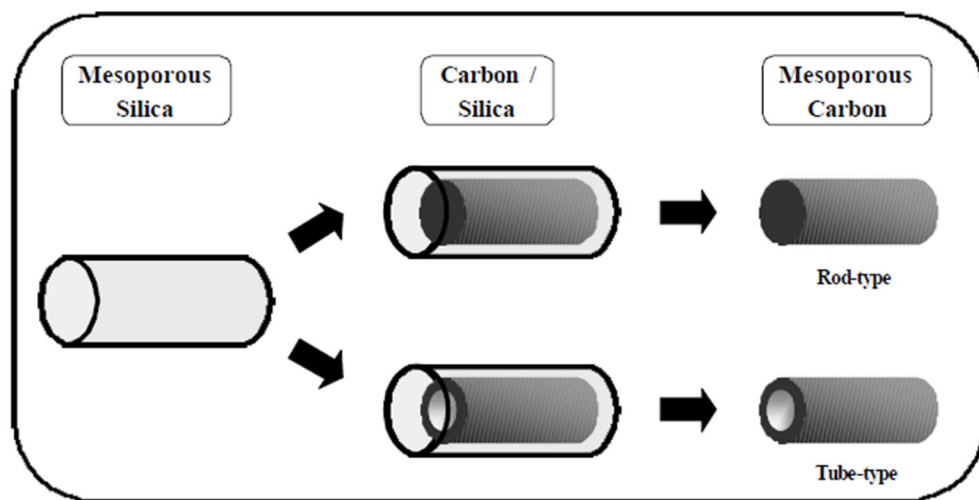


Рисунок 1. Схематическое представление темплатного синтеза с использованием мезопористых силикатов.

Исторически первый представитель упорядоченных мезопористых углеродных материалов, СМК-1, был синтезирован с применением силикатного материала МСМ-48 в качестве темплата. МСМ-48 заполнялся раствором сахарозы в присутствии серной кислоты, полученную смесь сушили при 373 К и затем при 433 К, после чего процедуру повторяли один раз. Полученный образец карбонизировали в вакууме при 1173 К, и, наконец, силикатный темплат растворяли при 373 К в водно-спиртовом растворе NaOH. Однако, полученный материал заметно отличался по структуре от темплата МСМ-48 (см. рентгенограмму на рисунке 2). По-видимому, структурные изменения связаны со стадией растворения темплата: МСМ-48 образован несвязанными между собой порами, следовательно, образованные в этих порах углеродные стержни также не будут связаны друг с другом, а значит способны изменять своё положение при удалении темплата (рисунок 2).

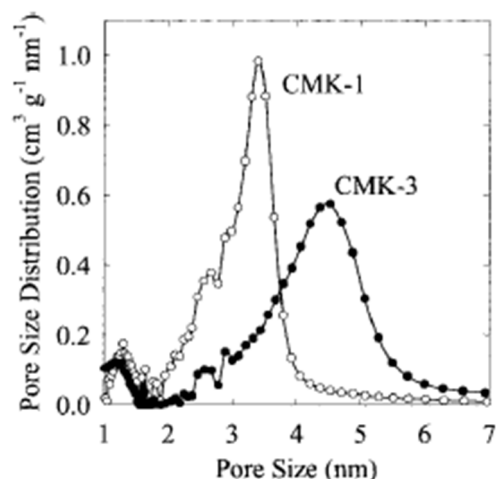


Рисунок 2. Распределение пор по размеру для CMK-1 и CMK-3.

Спустя некоторое время по аналогичной методике был синтезирован новый материал – CMK-3, который не обладает проблемой низкой структурированности, присущей CMK-1. В качестве темплата был использован силикатный материал SBA-15, который отличается важной структурной деталью – существованием соединительных микропор и мелких мезопор в стенках крупнопористых каналов. Так, полученный материал представлял собой точную негативную реплику исходного SBA-15, как видно из рентгенограммы на рисунке 2, а жесткость структуры обеспечивали соединительные микростержни (рисунок 3).

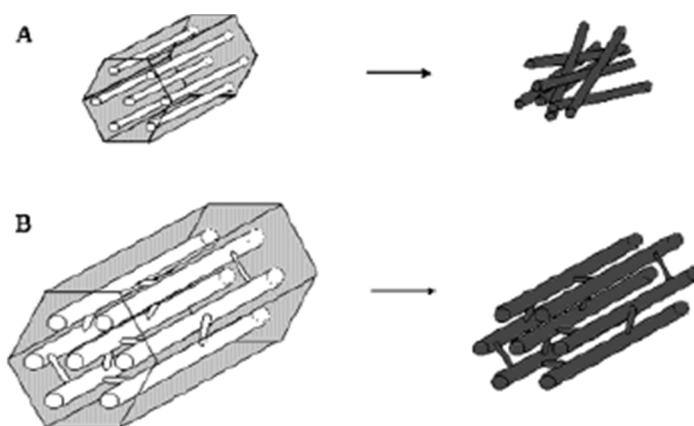


Рисунок 3. А – MCM-48 и CMK-1, В – SBA-15 и CMK-3.

На рисунке 4 представлены изображение CMK-3, полученное методом просвечивающей электронной микроскопии, а также его рентгенограмма. Структура материала представляет собой гексагонально упорядоченные углеродные стержни одинакового размера, соединенные между собой стержнями меньшего диаметра.

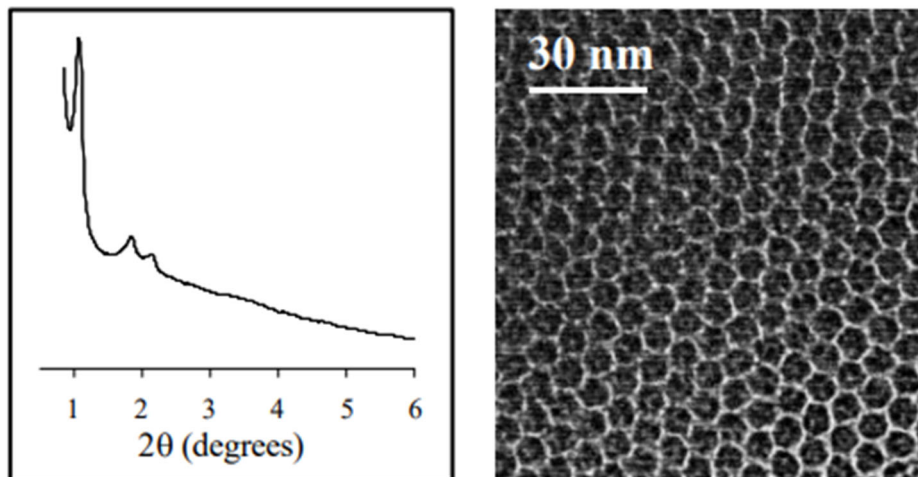


Рисунок 4. Рентгенограмма и ПЭМ для CMK-3 после полного удаления темплата.

Полученный материал обладал высокой адсорбционной емкостью, развитой поверхностью площадью порядка $1500 \text{ м}^2/\text{г}$ и суммарным объемом пор примерно $1.3 \text{ см}^3/\text{г}$ [8]. Исследования показали его высокую механическую стабильность: материал выдерживал механическое давление вплоть до $4740 \text{ кг}/\text{см}^2$.

Термическая стабильность исследовалась методом термогравиметрии (см. рисунок 5). Было показано, что структурные изменения при нагреве на воздухе начинаются в области 550 °C , однако в инертной атмосфере материал демонстрировал большую стабильность: структурные характеристики сохранялись даже при 1600 °C [31].

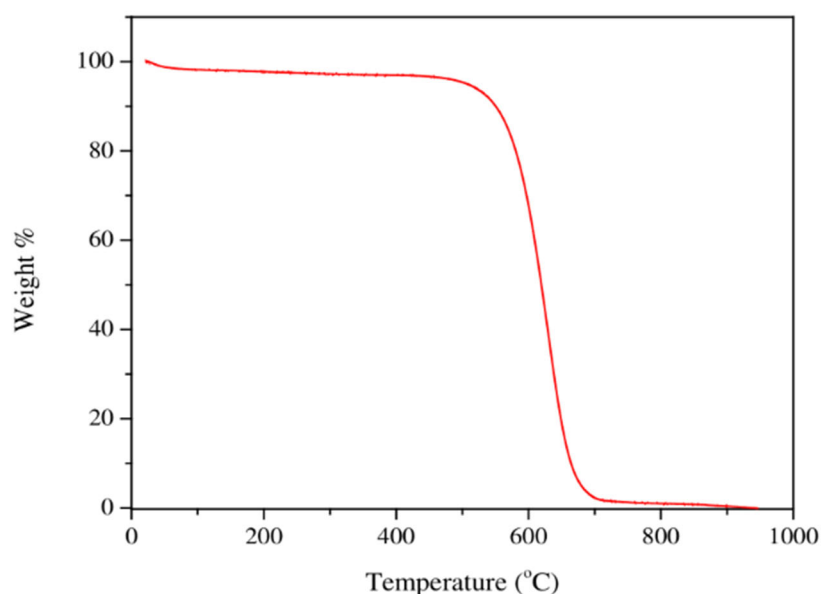


Рисунок 5. Термогравиметрическая кривая CMK-3.

Дальнейшая характеристика проводится методом адсорбции азота при 77 К (как в ходе реального эксперимента, так и методами компьютерного моделирования). Так как структурные характеристики материала варьируются в зависимости от характеристик темплата и условий синтеза, разные источники дают разные данные о площади поверхности, объеме пор и распределении пор по размеру. Было показано, что для СМК-3 свойственно узкое распределение пор по размеру, при этом в структуре есть как мезопоры, так и микропоры, причиной появления которых является недостаток прекурсора углерода в темплате [32].

Возможность использования СМК-3 для разделения газов адсорбционным методом активно исследуется. На рисунке 6 представлена изотермы адсорбции N_2 , O_2 , CH_4 и CO_2 при 298 К [32], на рисунке 7 – температурные зависимости изотерм адсорбции CO_2 [33].

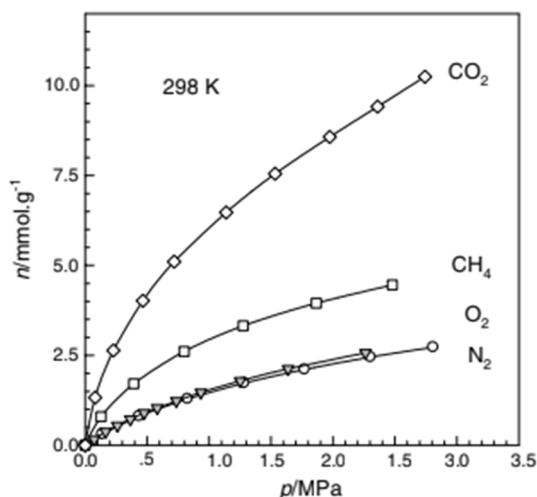


Рисунок 6. Изотермы адсорбции N_2 , O_2 , CH_4 и CO_2 при 298 К.

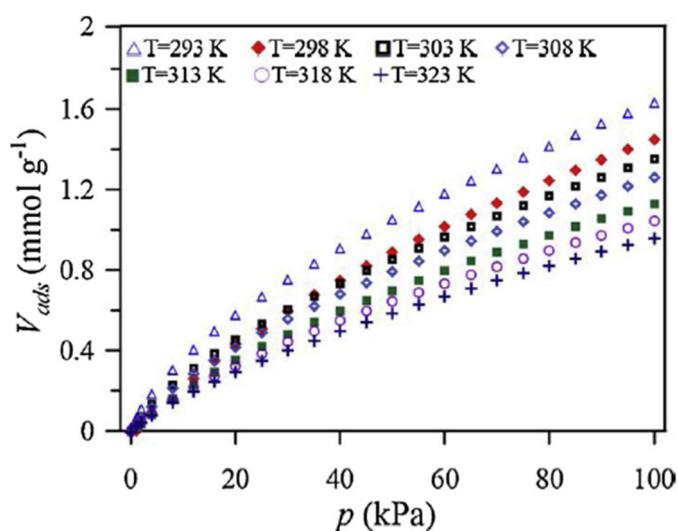


Рисунок 7. Температурные зависимости изотерм адсорбции CO_2 .

На рисунке 8 представлены изотермы адсорбции C_2H_6 , CO , C_2H_4 , CO_2 [34].

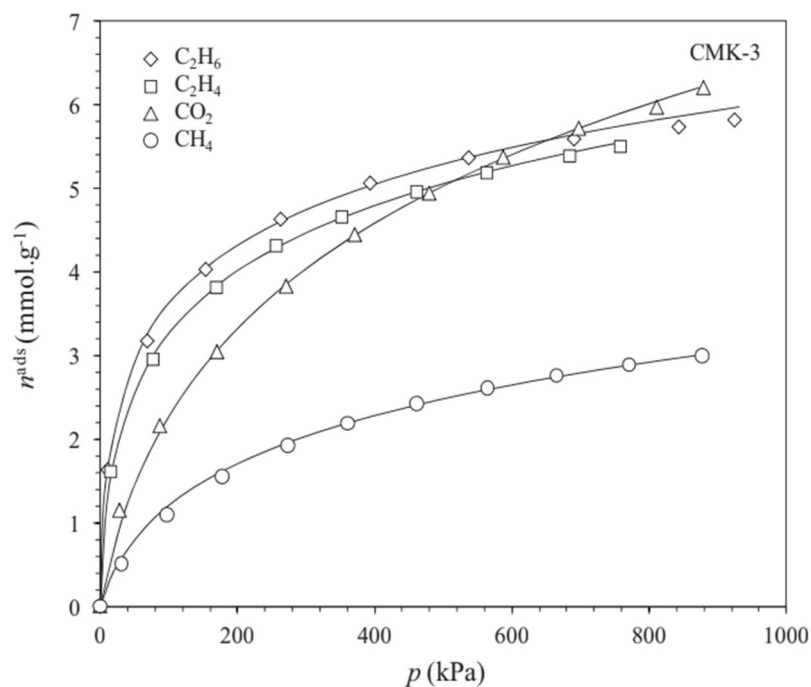


Рисунок 8. Изотермы адсорбции C₂H₆, CO, C₂H₄, CO₂.

Молекулярное моделирование

Важным этапом разработки технологического процесса улавливания CO₂ из промышленных газовых потоков или природного газа является исследование процессов взаимодействия между компонентами газовой смеси и адсорбентом и получение зависимостей характеристик адсорбента, таких как селективность и адсорбционная емкость, от условий разделения (температура, давление, состав газовых смесей). Методы компьютерного моделирования позволяют оценить возможность использования адсорбента для применения в конкретном процессе и получить информацию о поведении системы, исследование которой путём реального эксперимента может быть сложным и дорогостоящим, например, при рассмотрении синтетически сложных материалов, изучении адсорбции токсичных веществ или адсорбции при высоких давлениях и температурах.

Метод Монте-Карло в большом каноническом ансамбле часто применяется для изучения процессов адсорбции на твердых пористых телах. В этом случае моделирование проводится в условиях закрепленного объема, температуры и химического потенциала компонентов, что позволяет исследовать процессы равновесия между объемной газовой фазой и самой системой.

Для достижения согласия с данными традиционного эксперимента, модель адсорбента должна учитывать основные морфологические особенности материала. Модели могут быть разной степени детализации. Узкое распределение пор по размеру в СМК-3 позволяет моделировать адсорбент с фиксированным радиусом пор.

Самой простой моделью, применяемой для описания СМК-3, является модель, в которой пространство между мезо-стержнями описывается набором цилиндрических пор разного размера, представленных в виде углеродных цилиндров. Считается, что адсорбция происходит только внутри этих пор [35].

Развитием данной модели является представление пространства пор в виде комбинации цилиндрических и щелевых пор разного размера [36]. Данная модель является более детальной и более точно описывает морфологию пор СМК-3.

Модель, представляющая собой ячейку из четырех треугольно расположенных нано-стержней фиксированного диаметра и расположенных на фиксированном расстоянии друг от друга, представлена на рисунке 9. [36]

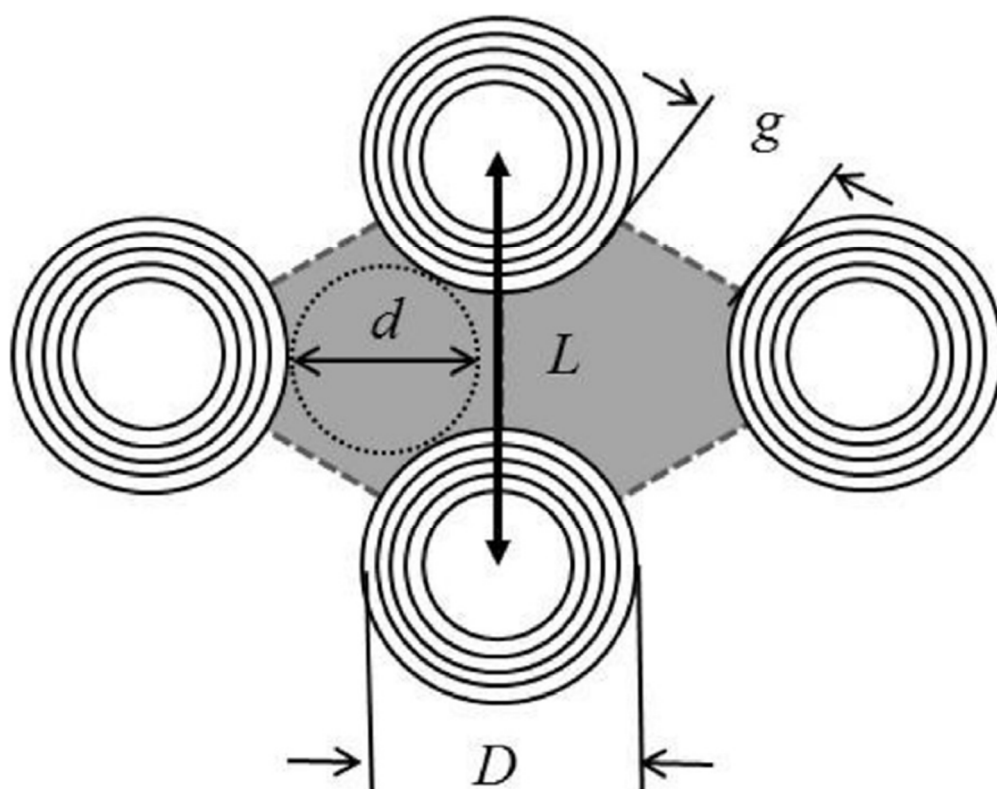


Рисунок 9. Модель СМК-3. Ячейка состоит из четырех углеродных стержней диаметра D , L – расстояние между стержнями, d – диаметр поры.

Так, модели, описывающих поры как пустое пространство между цилиндрическими углеродными стержнями, активно используются исследователями для моделирования различных процессов в СМК-3. Примеры подобных моделей представлены на рисунках 10 и 11 [37].

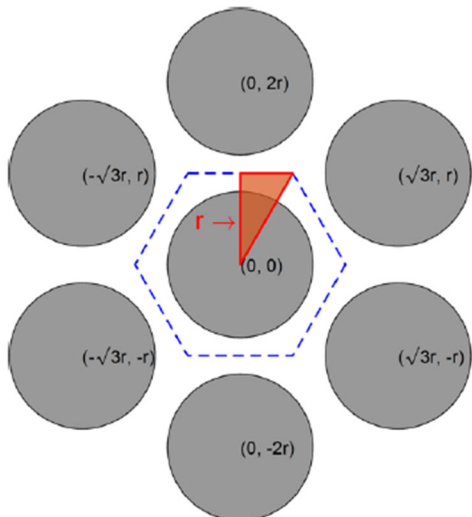


Рисунок 10. Пример модели адсорбента цилиндрической геометрии.

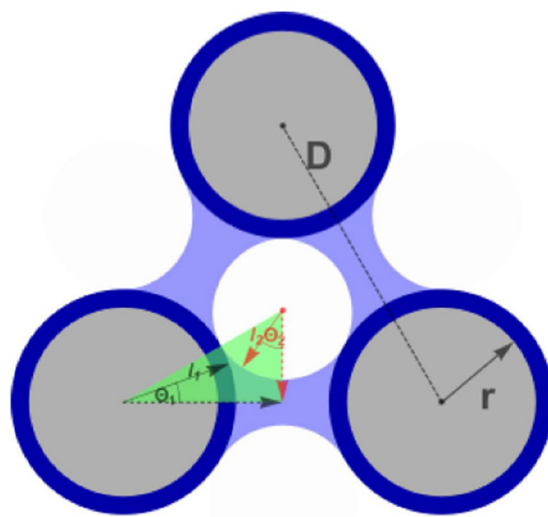


Рисунок 11. Пример модели адсорбента цилиндрической геометрии.

Известно, что в структуру СМК-3 помимо цилиндрических мезо-стержней большего диаметра входят еще и углеродные перемычки меньшего диаметра, соединяющие мезо-стержни и придающие жесткость структуре. Таким образом, следующим этапом развития моделей является добавление к использовавшейся ранее геометрии цилиндрических перемычек из углерода. Пример такой модели представлен на рисунке 12 [38].

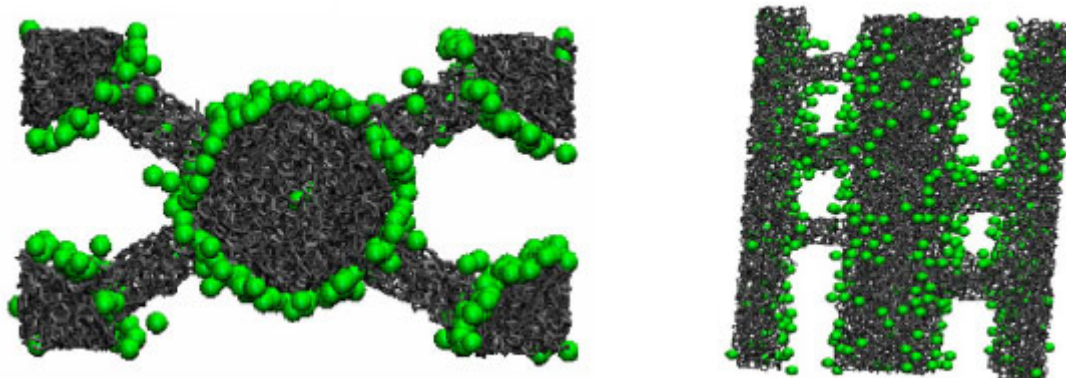


Рисунок 12. Модель СМК-3, состоящая из цилиндрических мезо-стержней и перпендикулярных им стержней меньшего диаметра.

Наконец, в литературе имеются сведения, что нано-стержни в структуре СМК-3 имеют неровную поверхность, что также может влиять на адсорбцию. Для учета этого влияния можно детализировать модель, перейдя от гладких цилиндрических поверхностей к неровным, как показано на рисунке 13 [37].

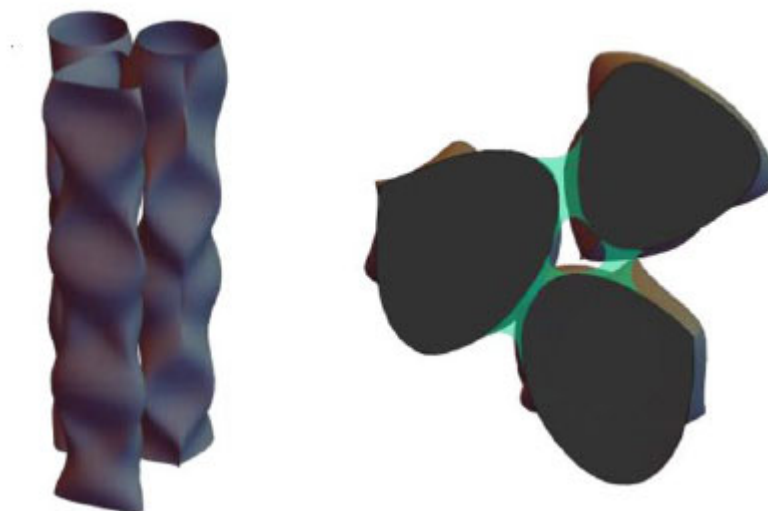


Рисунок 13. Цилиндрическая модель адсорбента с искривленной поверхностью.

Моделирование адсорбента

Построение моделей

Для проведения расчетов было подготовлено несколько моделей адсорбента. Алгоритм построения моделей представлен ниже.

Сначала ячейка заданного размера заполняется атомами углерода случайным образом так, чтобы плотность полученного материала соответствовала плотности аморфного углерода (2 г/см³ [39]) (рисунок 14).

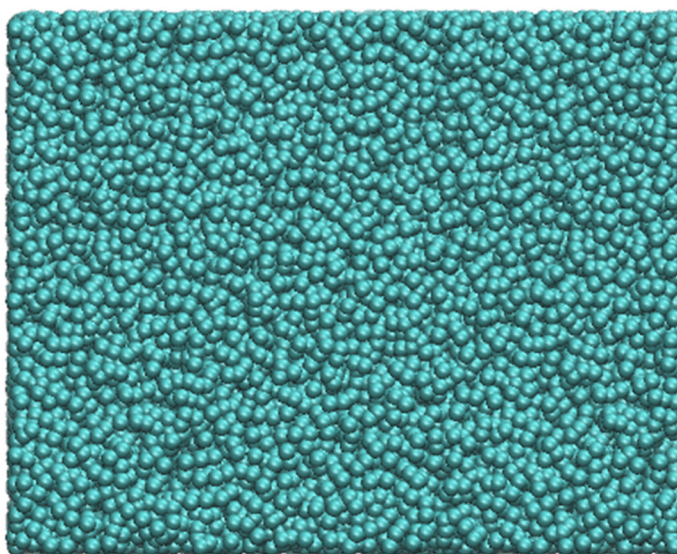


Рисунок 14. Ячейка, заполненная аморфным углеродом.

Затем из матрицы аморфного углерода вырезается основная структура адсорбента СМК-3 (2 мезо-стержня радиуса R_c и 3 цилиндрических микро-стержня (перемычки) радиуса R_r , придающих жесткость структуре) (рисунок 15).

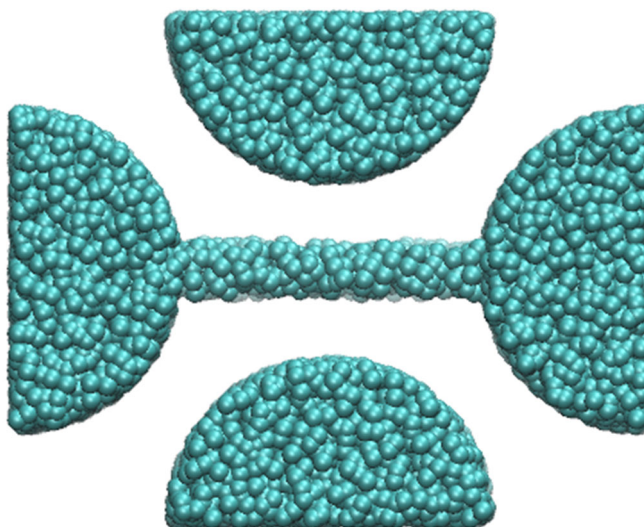


Рисунок 15. Основная структура СМК-3.

На следующем этапе к структуре добавляются цилиндрические микропоры радиуса R_p , направленные параллельно оси O_y . Для этого задавалось количество пор по координатам x и y , и из имеющейся модели удалялись атомы углерода, расположенные на расстояние не больше R_p от вектора, соответствующему центру поры, в областях пространства, занятых мезо-стержнями, таким образом, чтобы центр первой поры оказывался на границе ячейки, а остальные поры находились на равном расстоянии друг от друга (рисунок 16).

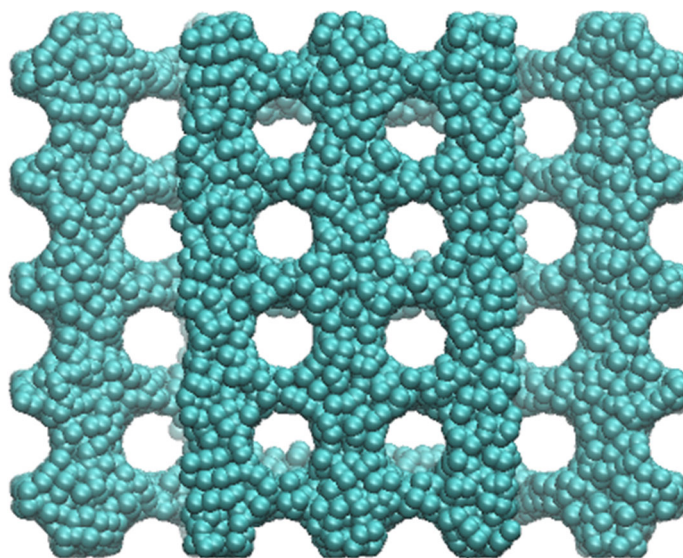


Рисунок 16. Пример структуры CMK-3 с микропорами.

Было показано [40-42], что на поверхности CMK-3 присутствуют активные фенольные, карбоксильные и карбонильные группы даже в том случае, если адсорбент не подвергался дополнительной активации. Присутствие активных групп может существенно влиять на адсорбционные свойства материала. Чтобы это учесть, кислородсодержащие активные группы были случайным образом распределены по поверхности CMK-3. Для активации поверхности необходимо отсортировать атомы адсорбента на поверхностные и внутренние. В данной работе рассматривалось большое число моделей, и ранее применявшийся в научной группе подход определения поверхностных атомов, основанный на геометрии моделей, оказывался слишком трудоемким, поэтому был разработан универсальный способ поиска поверхностных атомов.

Сначала проводилась инверсия структуры путем нахождения разности множеств атомов структуры и атомов исходной матрицы аморфного углерода (рисунок 17.1). Затем проводилась проверка сферического окружения каждого атома структуры

адсорбента на наличие атомов инвертированной структуры. Если в сферическом окружении атома радиуса 2 \AA оказывался хотя бы один атом инвертированной структуры, данный атом признавался поверхностным (рисунок 17.2).

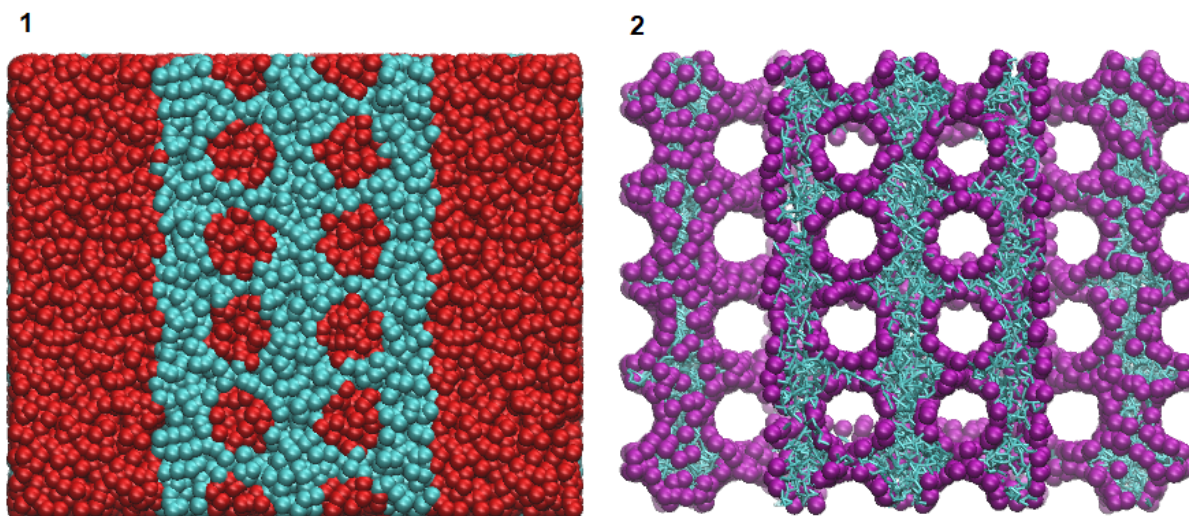


Рисунок 17. 1 – исходная структура (голубой) и инвертированная структура (красный), 2 – структура адсорбента с атомами, отсортированными на поверхностные (фиолетовый) и внутренние (бирюзовый).

Затем реализовывалась активация поверхности адсорбента. Ячейка окружалась 8 такими же ячейками для реализации периодических граничных условий (ПГУ). В начале случайно выбирается поверхностный атом адсорбента в центральной ячейке. Координаты первого атома функциональной группы выбирались таким образом, чтобы он располагался на расстоянии от выбранного поверхностного атома, равном длине связи, и был максимально удален от иных атомов адсорбента в радиусе 4 \AA от выбранного поверхностного атома (рисунок 18.1). В выбранную точку А помещался первый атом функциональной группы. Учет поворота части функциональной группы на случайный угол реализовывался следующим образом: на расстоянии $r = -l \cdot \cos \alpha$ (где l – длина связи, α – угол в функциональной группе) от первого атома функциональной группы на векторе, соединяющем выбранный ранее поверхностный атом и первый атом функциональной группы, ставится точка В. Генерировался случайный вектор, ортонормальный вектору АВ с началом в точке В, и на этом векторе на расстоянии $r_2 = l \cdot \sin \alpha$ от точки В размещался второй атом функциональной группы. Аналогичным

способом был реализован поворот -ОН фрагмента -COOH группы на случайный угол.

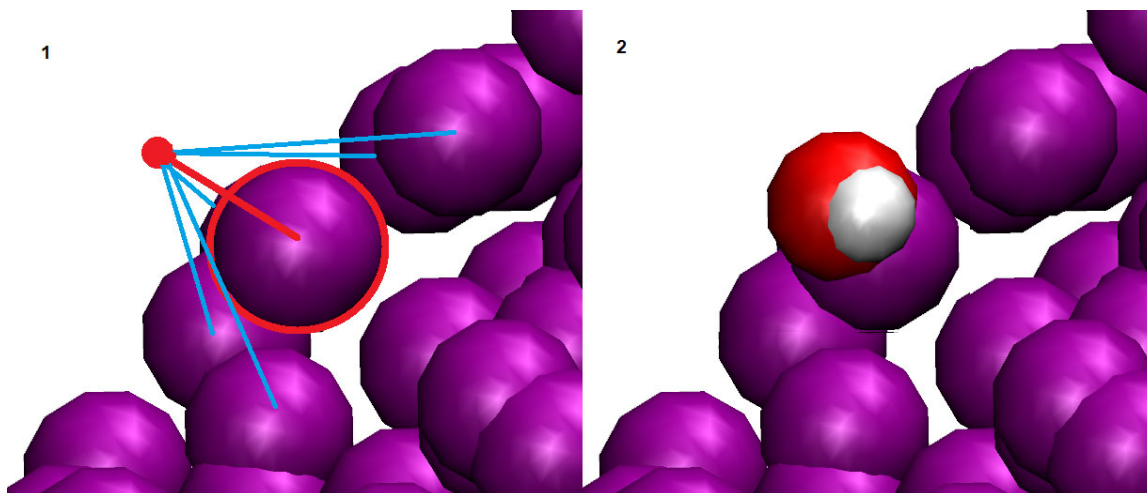


Рисунок 18. 1 – выбор координаты первого атома функциональной группы, 2 – функциональная группа на поверхности адсорбента.

После этого координаты атомов группы проверялись на предмет нахождения за пределами ячейки, если координаты находились за пределами ячейки, то редактировались в соответствии с ПГУ. Затем реализовывалась проверка, не будет ли функциональная группа перекрываться с другими атомами адсорбента или значительно от них отталкиваться. Если на расстоянии меньше $1,2 \text{ \AA}$ от какого-либо из атомов функциональной группы обнаруживался другой атом адсорбента, группа полностью отвергалась. После прохождения проверки программа записывала в выходной файл координаты и типы атомов функциональной группы. Конечный результат представлен на рисунке 21.

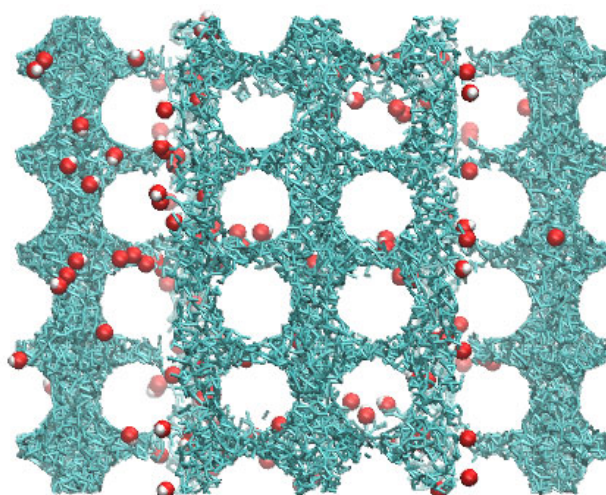


Рисунок 19. Пример адсорбента, активированного функциональными группами.

Для дальнейшего развития модели был реализован алгоритм, добавляющий случайные неровности на поверхность адсорбента. Для этого программой выбирался

случайный атом из списка поверхностных, и его сферическое окружение заданного радиуса либо полностью заполнялось атомами исходной матрицы, либо удалялись все атомы, попавшие в это окружение. Число операций удаления/заполнения соотносилось как 1:1. Близкие к границе ячейки моделирования области адсорбента не подвергались модификации. Пример адсорбента с добавленными неровностями представлен на рисунке 20.

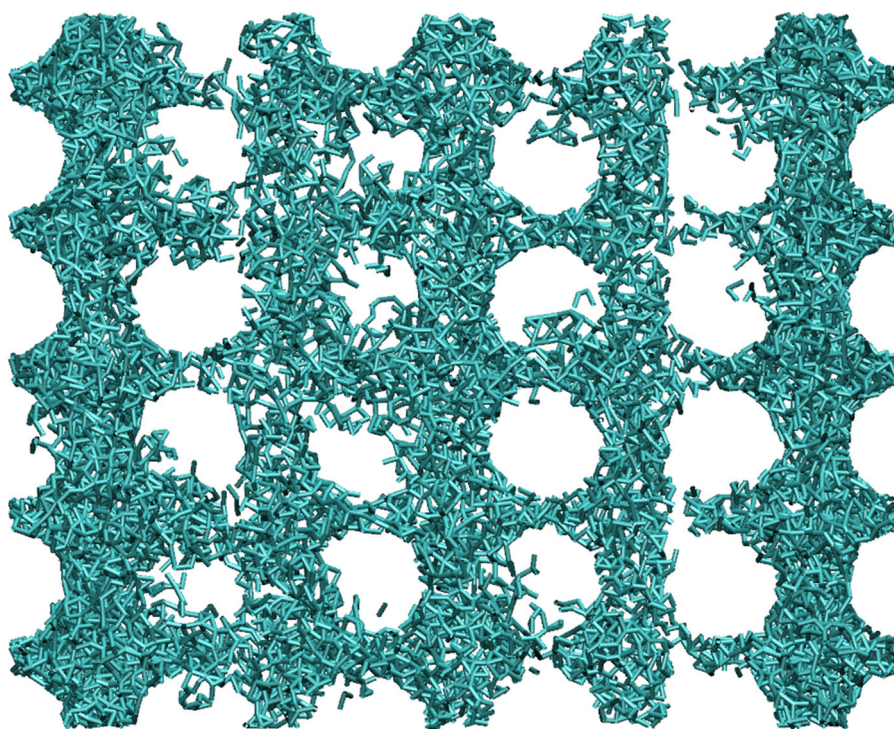


Рисунок 20. Модель адсорбента с добавленными неровностями.

Алгоритмы, использовавшиеся для построения моделей, были написаны на языке программирования Python 3.

Структурные параметры моделей

Объем мезопор определялся по формуле $\frac{1-N_{Ads}}{N_M} \cdot V_{cell}/m_{ads}$, где N_{Ads} – число атомов адсорбента без микропор, N_M – число атомов исходной матрицы аморфного углерода, V_{cell} – объем ячейки моделирования, m_{ads} – масса адсорбента в ячейке.

Объем микропор определялся по формуле $\frac{N_{Ads}-N_{PAds}}{N_M} \cdot V_{cell}/m_{ads}$, где N_{Ads} – число атомов адсорбента без микропор, N_{PAds} – число атомов адсорбента с добавленными микропорами, N_M – число атомов исходной матрицы аморфного углерода, V_{cell} – объем ячейки моделирования, m_{ads} – масса адсорбента в ячейке.

Площадь поверхности для моделей без микропор рассчитывалась по формуле $S = 2 \cdot 2\pi Rz + 3 \cdot 2\pi rl$, где R – радиус мезо-стержня, z – размер ячейки по оси Z , r – радиус перемычки между мезо-стержнями, l – длина перемычки. Для моделей большей степени детализации площадь рассчитывалась как $S = S_p \cdot \frac{N_{prev}}{N_{new}}$, где S_p – площадь поверхности, рассчитанная из геометрических соображений для модели без добавленных микропор и неровностей, N_{prev} – число поверхностных атомов модели без добавленных микропор, N_{new} – число поверхностных атомов модели большей степени детализации. Площадь нормировалась на массу адсорбента в ячейке.

Использовавшиеся модификации

В ходе выполнения работы использовались следующие модификации модели материала СМК-3:

СМК-3-Small (рис. 22) – базовая модель СМК-3, состоящая из двух мезо-стержней диаметра 4.2 нм и трех цилиндрических микро-стержней (перемычек) диаметра 0.8 нм. Размер ячейки моделирования – $71.660 \text{ \AA} \times 57.328 \text{ \AA} \times 64.494 \text{ \AA}$.

СМК-3-Big (рис. 21) – базовая модель СМК-3, состоящая из двух мезо-стержней диаметра 5 нм и трех цилиндрических микро-стержней диаметра 0.8 нм. Размер ячейки моделирования – $100 \text{ \AA} \times 80 \text{ \AA} \times 80 \text{ \AA}$.

Семейство моделей **СМК-3-XXY** (рис. 24), основанных на базовой модели СМК-3-Big с добавленными микропорами диаметра $XX \text{ \AA}$ в количестве Y^2 шт. (Y микропор по координатам x и z). Например, **СМК-3-125**, представляющая собой СМК-3-Big с добавленными микропорами диаметром 12 \AA в количестве 25 шт.

СМК-3-Big-NR (рис. 23) – модель СМК-3, состоящая из двух мезо-стержней диаметра 5 нм (без перемычек). Размер ячейки моделирования – $100 \text{ \AA} \times 80 \text{ \AA} \times 80 \text{ \AA}$.

СМК-3-071A (рис. 26) – модель адсорбента, состоящая из двух мезо-стержней радиуса 0.71 нм. Размер ячейки моделирования – $42 \text{ \AA} \times 38 \text{ \AA} \times 50 \text{ \AA}$.

СМК-3-M (рис. 25) – модель СМК-3, состоящая из двух мезо-стержней диаметра 5 нм и трех цилиндрических микро-стержней диаметра 0.8 нм с добавленными микропорами радиуса 5.85 \AA в количестве 12 шт. Размер ячейки моделирования – $111 \text{ \AA} \times 100 \text{ \AA} \times 80 \text{ \AA}$.

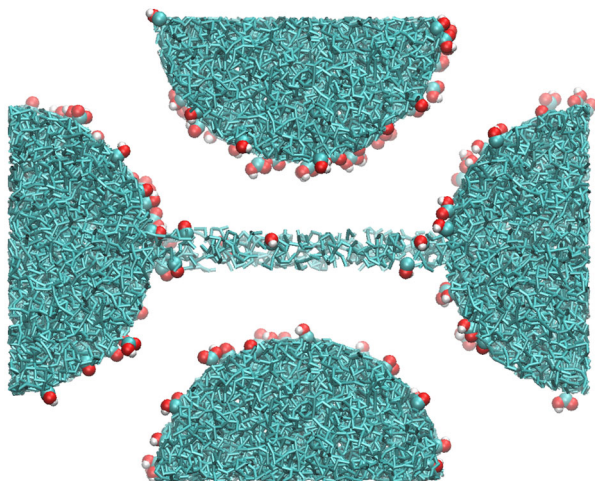


Рисунок 21. CMK-3-Big

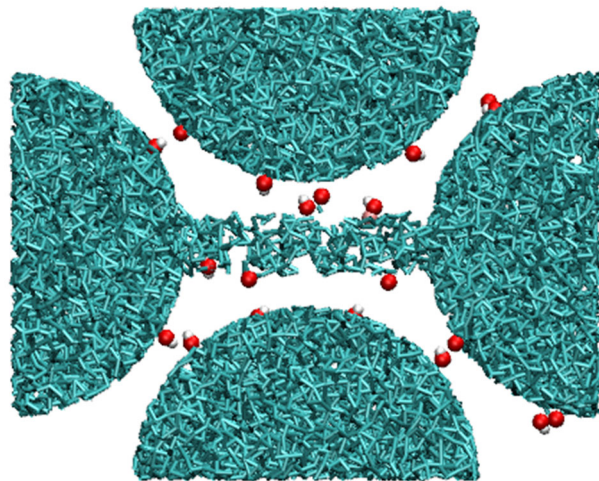


Рисунок 22. CMK-3-Small

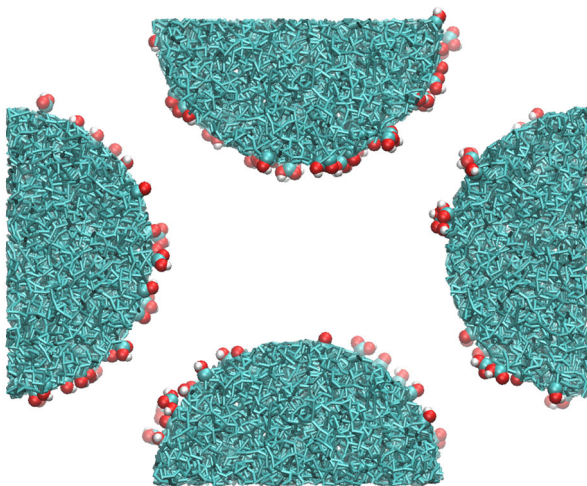


Рисунок 23. CMK-3-Big-NR

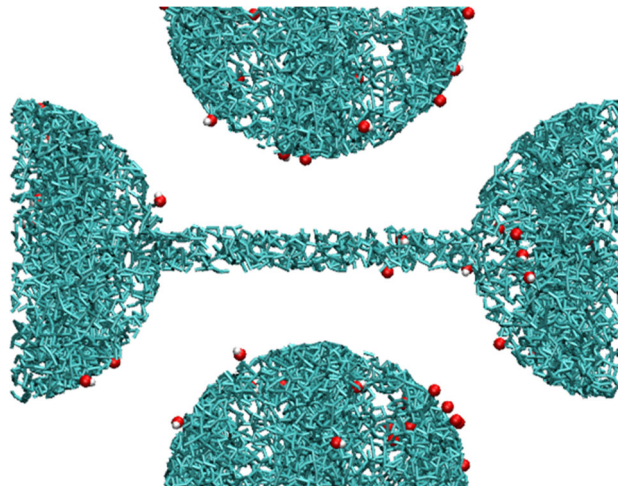


Рисунок 24. CMK-3-XXY
(на примере CMK-3-125)

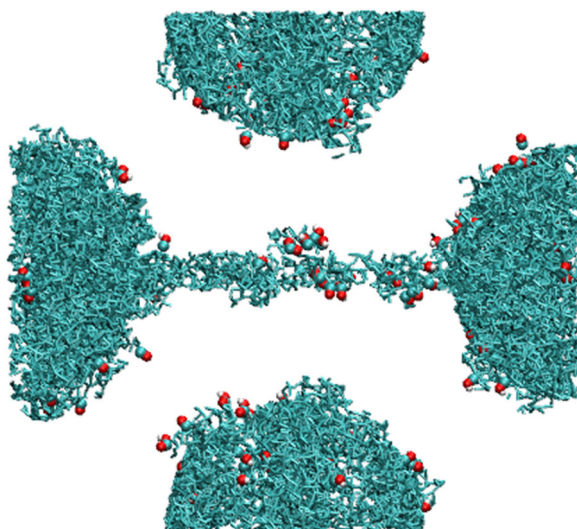


Рисунок 25. CMK-3-M

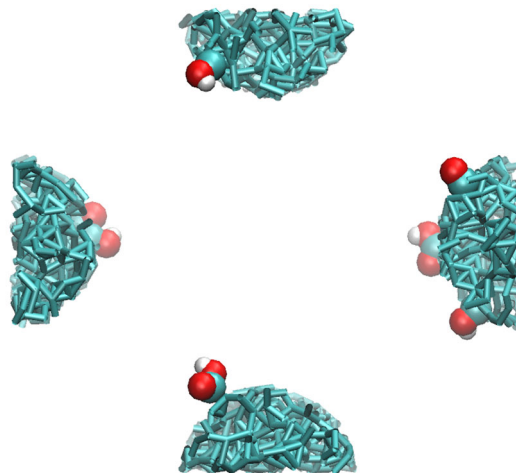


Рисунок 26. CMK-3-071A

Структурные характеристики для всех исследуемых модификаций модели адсорбента представлены в таблице 2.

Таблица 2. Структурные характеристики различных модификаций модели СМК-3 и их экспериментальные значения [34].

| Модель | Площадь поверхности, м ² /г | Объем мезопор, см ³ /г | Объем микропор, см ³ /г |
|-----------------------|--|-----------------------------------|------------------------------------|
| СМК-3-Exp [34] | 1396 | 1.12 | 0.14 |
| СМК-3-Small | 465 | 0.223 | 0 |
| СМК-3-Big | 286 | 0.49 | 0 |
| СМК-3-Big-NR | 261 | 0.52 | 0 |
| СМК-3-125 | 810 | 0.78 | 0.26 |
| СМК-3-105 | 666 | 0.67 | 0.16 |
| СМК-3-103 | 321 | 0.60 | 0.106 |
| СМК-3-071A | 1396 | 1.97 | 0 |
| СМК-3-M | 1446 | 1.11 | 0.15 |

Активация поверхности адсорбентов

Кислородосодержащие активные группы были случайным образом распределены по поверхности адсорбента (0.07 ммоль/г -COOH групп, 0.065 ммоль/г C=O групп и 0.15 -ОН групп). Конфигурации функциональных групп были взяты из силового поля OPLS-AA [43] и представлены в таблице 3.

Таблица 3. Геометрия функциональных групп.

| | Длина связи (нм) | | угол (°) |
|------------------|------------------|------------------|----------|
| -C=O | 0.1229 | -COH | 108.5 |
| -COH | 0.141 | | |
| -COH | 0.0945 | -(C)C=OON | 120.4 |
| -(C)COOH | 0.1522 | | |
| -(C)C=OON | 0.1229 | -(C)COOH | 121 |
| -(C)CO-OH | 0.1364 | | |
| -(C)COOH | 0.0945 | -(C)COOH | 113 |

Так как активация происходит по поверхности адсорбента, с увеличением количества поверхностных атомов должно пропорционально увеличиваться и количество функциональных групп. Так, для некоторых моделей, количество функциональных групп было увеличено в $k = \frac{N_{Prev}}{N_{Surf}}$ раз, где N_{Prev} – число поверхностных атомов базовой модели, N_{Surf} - число поверхностных атомов модели более высокой степени детализации. Такие модели обозначались приставкой **-Enh**. Степени активации поверхности адсорбента в таблице 4.

Таблица 4. Степени активации поверхности адсорбента.

| Модель | CMK-3-Big | CMK-3-125 | CMK-3-125-Enh |
|-----------------|-----------|-----------|---------------|
| -OH (ммоль/г) | 0.15 | 0.15 | 0.44 |
| C=O (ммоль/г) | 0.065 | 0.065 | 0.19 |
| -COOH (ммоль/г) | 0.07 | 0.07 | 0.20 |

Методика моделирования

Метод Монте-Карло

Метод ансамблей Гиббса позволяет определять термодинамические характеристики системы, если известна плотность распределения искомой термодинамической величины по данному ансамблю. В случае неидеальных систем требуется использование приближенных численных методов, так как расчет конфигурационных интегралов аналитическими методами невозможен. Одним из таких методов является метод Монте-Карло. Для вычисления конфигурационных интегралов по методу Монте-Карло моделируется большое количество различных конфигураций системы, которые затем ранжируются по энергиям (а значит, и по вероятностям). Так, системы с большой внутренней энергией будут делать значительно меньший вклад в средние значения рассчитываемых термодинамических характеристик.

Термодинамический ансамбль, в котором рассматривается система, определяет вероятности состояний и переходов из одного состояния в другое.

Для моделирования адсорбции традиционно используется ансамбль открытых систем (большой канонический, μVT -ансамбль), закрепленными параметрами в котором являются объем, температура и химический потенциал, контролирующий обмен веществом между системой и окружающей средой. В общем виде последовательность действий для моделирования каждой конфигурации системы можно описать следующим образом:

1. Выбор случайной молекулы.
2. Смещение молекулы в пространстве или изменение её ориентации.

Смещение по каждому из направлений будет определяться как:

$$\Delta r_i^n = \Delta r_i^m + (2\xi_k - 1)\Delta r_{max}$$

где Δr_{max} – максимально возможное смещение по данному направлению, ξ_k – случайное число от 0 до 1, индивидуальное для k -го направления.

Ориентация в пространстве изменяется аналогичным образом:

$$\Delta \phi_i^n = \Delta \phi_i^m + (2\xi_k - 1)\Delta \phi_{max}$$

где $\Delta \phi_{max}$ – максимально возможное изменение угла, ξ_k – случайное число от 0 до 1, индивидуальное для k -го направления.

3. Вброс-выброс частиц.

Шаги «вброса» и «выброса» вводятся для изменения числа частиц в системе. В случае «вброса» частица добавляется в случайное свободное место в ячейке, в случае «выброса» – случайная частица убирается из системы.

Для того, чтобы выполнялся принцип микроскопической обратимости, необходимо, чтобы вероятности «вброса» и «выброса» частиц были равны. Строго регламентированного соотношения попыток перемещения, вращения и изменения числа частиц нет, но оптимальным считается соотношение 2:2:1. В данной работе тип шага выбирается случайным образом, вероятности смещения, вращения и «вброса»/«выброса» - 0.4, 0.4 и 0.2, соответственно.

4. Оценка вероятности перехода.

Вероятность перехода определяется изменением энергии ΔU_{mn} при этом переходе. Если новая конфигурация имеет более низкую энергию, то вероятность такого состояния выше, чем исходного, и данная конфигурация принимается. Если же конфигурация имеет более высокую энергию относительно предыдущей, то новая конфигурация принимается с вероятностью ρ_n/ρ_m , которая сравнивается со случайным числом ξ , имеющее значение от 0 до 1. Если вероятность перехода больше ξ , то конфигурация принимается, если нет, то система остается в прежнем состоянии.

Использование потенциалов тройных и более высоких порядков взаимодействий редко является оправданным и значительно увеличивает ресурсоемкость расчетов, поэтому чаще ограничиваются парными потенциалами. Справедливо приближение парной аддитивности: потенциальная энергия системы рассчитывается как сумма энергий взаимодействия всех пар частиц, а для вычисления энергии взаимодействия пары частиц используют парные потенциалы.

Наиболее часто используемым парным потенциалом является потенциал Леннарда-Джонса:

$$U_{ij}(r_{ij}) = 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right]$$

где r — расстояние между центрами частиц, ε — глубина потенциальной ямы, σ — расстояние, на котором энергия взаимодействия становится равной нулю.

Электростатические взаимодействия описываются законом Кулона:

$$U_{Coul}(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{4 \pi \epsilon_0 r_{ij}}$$

где q_i, q_j – точечные заряды на частицах i и j соответственно, ϵ_0 – электрическая постоянная (для расчетов в системе СИ). Каждому атому молекулы присваивается эффективный заряд, взаимодействия между которыми подчиняются этому закону.

Детали моделирования

В таком малом объеме свойства системы будут определяться в значительной степени процессами, происходящими на границе, и для их нивелирования применяют ПГУ (периодические граничные условия). Это подразумевает, что ячейка находится в окружении бесконечного количества своих копий. В данной работе моделирование проводилось с наложением трехмерных ПГУ.

При проведении расчетов все атомы адсорбента были заморожены. Параметры взаимодействия для атомов СМК-3 представлены в таблице 5.

Таблица 5. Параметры взаимодействия для атомов СМК-3.

| Группа | Атом | $\epsilon/k, K$ | $\sigma, \text{Å}$ | q, e |
|---------|------|-----------------|--------------------|--------|
| Матрица | C | 28.0 | 3.4 | 0 |
| -COOH | C | 52.79 | 3.75 | 0.52 |
| | O(C) | 105.58 | 2.96 | -0.44 |
| | O(H) | 85.47 | 3.0 | -0.53 |
| | H | 0 | 0 | 0.45 |
| -CON | C | 33.18 | 3.5 | 0.265 |
| | O | 85.47 | 3.12 | -0.683 |
| | H | 0 | 0 | 0.418 |
| -OH | C | 52.79 | 3.75 | 0.47 |
| | O | 105.58 | 2.96 | -0.47 |

Модели молекул диоксида углерода и азота относятся к силовому полю TraPPE. Углекислый газ представляет собой линейную молекулу O-C-O с длиной связи 1.16Å (рис. 27). Модель азота является трехцентровой (рис. 28), в которой центральный атом является так называемым псевдоатомом с нулевой массой и нулевыми параметрами

потенциала Леннард-Джонса, который компенсирует отрицательные заряды на атомах азота, благодаря чему моделируется квадрупольный момент молекулы азота. Параметры взаимодействия для атомов адсорбата представлены в таблице 6.

Таблица 6. Параметры взаимодействия для CO₂ и N₂.

| Молекула | Атом | $\epsilon/k, K$ | $\sigma, \text{Å}$ | q, e | Геометрия |
|-----------------|------|-----------------|--------------------|---------|----------------|
| CO ₂ | C | 27.000 | 2.800 | 0.700 | O-C-O = 180° |
| | O | 79.0 | 3.05 | -0.35 | r(O-C) = 1.16Å |
| N ₂ | N | 35.300 | 3.310 | -0.4820 | N-M-N = 180° |
| | M | 0.000 | 0.000 | 0.9640 | r(N-M) = 0.55Å |

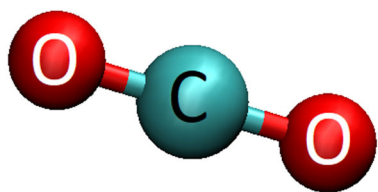


Рисунок 27. Модель CO₂.

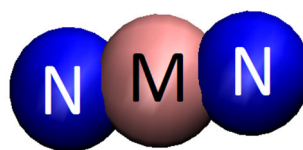


Рисунок 28. Модель N₂.

Связь между химическими потенциалами газов, давлением и составом газовой смеси (в мольных долях) была установлена ранее путем расчетов методом Монте-Карло в системе без адсорбента при заданных химических потенциалах. Давление при этом определялось в процессе расчета через вириал W , определяемый парными потенциалами взаимодействия и расстоянием между частицами:

$$P = \rho k_B T + W/V$$

где ρ – количество частиц в элементарной ячейке, k_B – константа Больцмана, T – температура.

Моделирование адсорбции проводилось методом Монте-Карло в большом каноническом ансамбле, давление задавали косвенно через химические потенциалы. В зависимости от давления задавалось число шагов от 20 до 45 млн, первые 10 млн шагов

отбрасывались при обработке результатов. Расчеты осуществляли с помощью программы LJQ [44], разработанной ранее в группе компьютерного моделирования.

Все расчеты проводились при температуре $T = 298$ К. В таблице 7 указаны модели адсорбента и условия, при которых проводилось моделирование.

Таблица 7. Условия моделирования.

| Модель | Газовая смесь | Интервал давлений |
|---------------|--|-------------------|
| СМК-3-Small | CO ₂ 100% | 1-50 атм |
| | CO ₂ /N ₂ эквимолярная | |
| СМК-3-Big | CO ₂ 100% | 1-70 атм |
| | CO ₂ /N ₂ эквимолярная | |
| | CO ₂ /N ₂ (14% CO ₂) | |
| СМК-3-103 | CO ₂ 100% | 1-15 атм |
| СМК-3-105 | CO ₂ 100% | |
| СМК-3-125 | CO ₂ 100% | |
| | CO ₂ /N ₂ эквимолярная | |
| СМК-3-125-Enh | CO ₂ 100% | 1-15 атм |
| | CO ₂ /N ₂ эквимолярная | 1-50 атм |
| СМК-3-Big-NR | CO ₂ /N ₂ эквимолярная | |
| СМК-3-071A | CO ₂ /N ₂ эквимолярная | |
| СМК-3-M | CO ₂ /N ₂ эквимолярная | |
| | CO ₂ 100% | |

Обработка результатов моделирования

Адсорбционная емкость определялась как число частиц адсорбата в ячейке моделирования, усредненная по равновесному участку. Для удобства анализа результатов и сравнения с экспериментальными данными адсорбционная емкость была пересчитана в единицах ммоль на грамм адсорбента.

Емкость рассчитывалась по формуле $A = N_i \cdot 10^3 / m$, где m г/моль - масса адсорбента в ячейке моделирования, N_i - количество молекул данного сорта.

Важной характеристикой адсорбента является его способность к избирательной адсорбции отдельных компонентов смеси, которая называется адсорбционной

селективностью. В данной работе для описания адсорбционной селективности применялся коэффициент селективности S по отношению к углекислому газу, который рассчитывался по следующей формуле:

$$S = \frac{\left(\frac{\chi_{CO_2}}{\chi_{N_2}}\right)_a}{\left(\frac{\chi_{CO_2}}{\chi_{N_2}}\right)_b},$$

где χ_{CO_2} - мольная доля диоксида углерода, χ_{N_2} - мольная доля азота, числитель с индексом a описывает отношение мольных долей в адсорбированной фазе, знаменатель с индексом b – в объемной смеси газов. Значение $S > 1$ указывает на то, что адсорбент селективен к углекислому газу.

Результаты

Влияние размера мезопор на адсорбцию

Графики зависимостей адсорбционной емкости от давления представлены на рисунке 29 (для СМК-3-Small) и рисунке 30 (для СМК-3-Big).

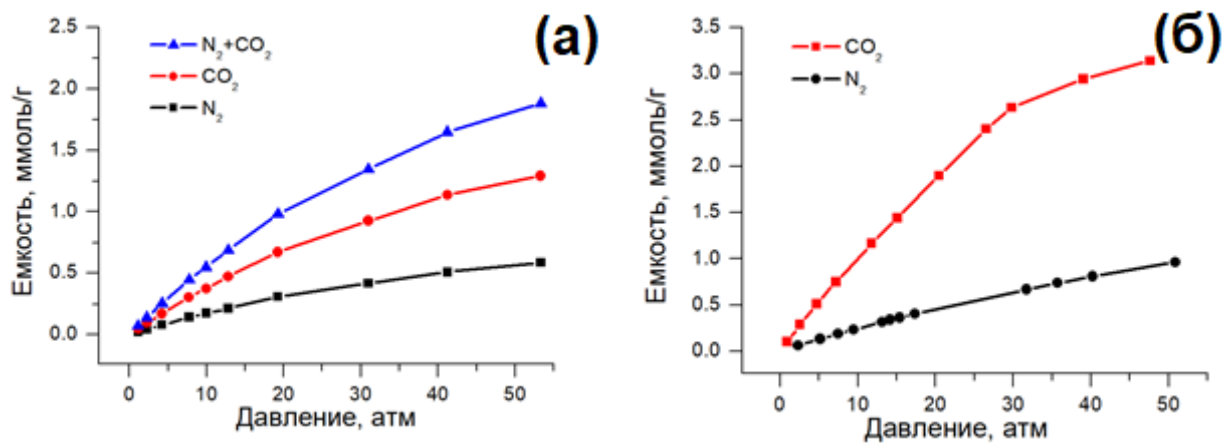


Рисунок 29. Зависимость адсорбционной емкости СМК-3-Small для эквимолярной смеси CO₂/N₂ (а) и для чистых CO₂ и N₂ (б) от давления.

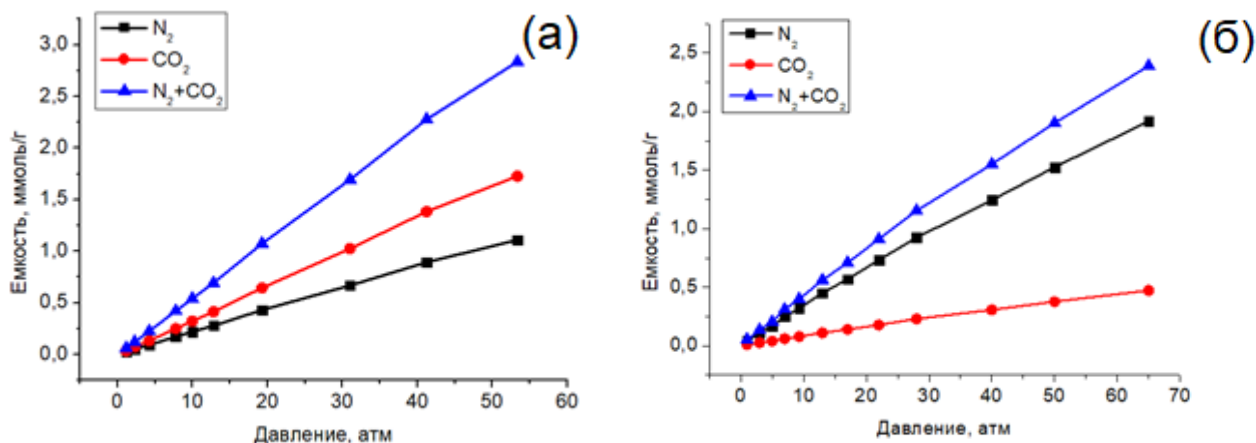


Рисунок 30. Зависимость адсорбционной емкости СМК-3-Big для эквимолярной смеси CO₂/N₂ (а) и смеси CO₂/N₂ (14% N₂) (б) от давления.

Из рисунка 30 видно, что для СМК-3-Small адсорбционная емкость по чистому углекислому газу ощутимо превышает адсорбционную емкость по азоту. Для смеси наблюдается аналогичная ситуация: емкость по углекислому газу примерно в 2 раза больше, чем по азоту. При увеличении давления темпы роста адсорбционной емкости уменьшаются, однако предельного заполнения адсорбента не наблюдается в исследуемом диапазоне давлений. Резкое уменьшение наклона изотермы адсорбции

чистого CO_2 в области 30-40 атм свидетельствует о приближении к состоянию предельного заполнения адсорбента.

Для СМК-3-Big (рисунок 30) в исследуемом диапазоне давлений также не наблюдается предельного заполнения, кроме того, в отличие от СМК-3-Small, изотерма адсорбции близка к линейной зависимости, что указывает на то, что состояние предельного заполнения будет достигнуто при больших давлениях, чем в СМК-3-Small.

Из таблицы 2 видно, что СМК-3-Small обладает более развитой поверхностью по сравнению с СМК-3-Big ($S_{\text{пов}} \sim$ в 3 раза больше), но меньшим объемом мезопор ($V_{\text{meso}} \sim$ в 2.2 раза меньше). График зависимости отношения полных адсорбционных емкостей этих двух адсорбентов от давления (для эквимолярной смеси CO_2/N_2) представлен на рисунке 31.

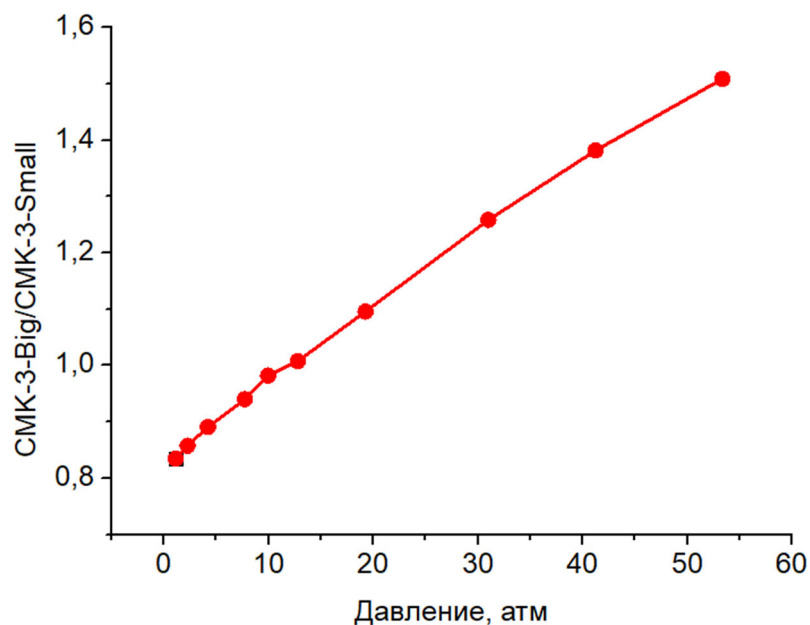


Рисунок 31. Зависимость отношения емкости СМК-3-Big к емкости СМК-3-Small для эквимолярной смеси CO_2/N_2 от давления.

На рисунке 31 отчетливо видно, что при давлениях ниже ~ 13 атм адсорбционная емкость СМК-3-Small превосходит СМК-3-Big, однако при более высоких давлениях СМК-3-Big демонстрирует большую адсорбционную способность. Это может быть объяснено тем, что размер мезопор в СМК-3-Small значительно меньше, а площадь поверхности - выше, чем в СМК-3-Big и, как следствие, СМК-3-Small характеризуется более сильным адсорбционным полем. При низких давлениях энергия взаимодействия

адсорбент-газ вносит наибольший вклад в процесс адсорбции, потому для CMK-3-Small наблюдаются более высокие емкости. При высоких давлениях более важную роль играет объем пор, который способны занимать молекулы газов. В случае CMK-3-Big размер мезопор и их объем значительно выше, что и приводит к более высоким емкостям по сравнению с CMK-3-Small при давлениях выше ~13 атм.

Было также исследовано и влияние микро-стержней (перемычек) между мезо-стержнями в структуре CMK-3 на процесс адсорбции. Получили, что адсорбционная емкость CMK-3-Big-NR не отличается от емкости CMK-3-Big, а значит наличие перемычек не влияет на результат моделирования в случае выбранной модели материала.

Заполнение адсорбента CMK-3-Small газовой смесью проиллюстрировано на рисунке 32, адсорбента CMK-3-Big – на рисунке 33.

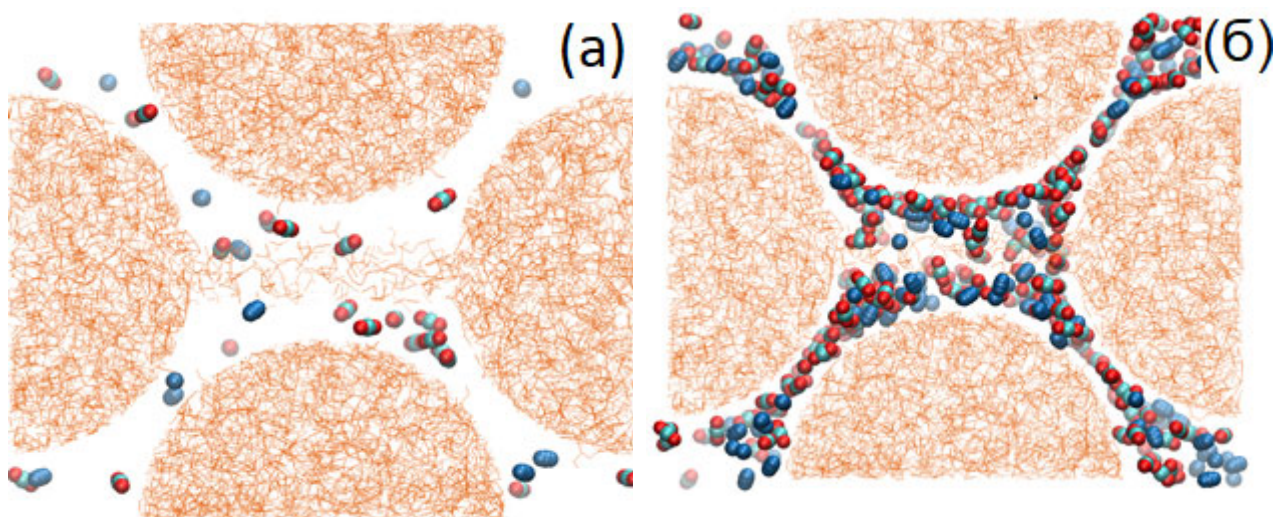


Рисунок 32. Мгновенные конфигурации системы (эквимольная смесь N_2/CO_2 , 1 атм (а), 40 атм (б)). Оранжевый – атомы CMK-3-Small, красный – атомы углерода в CO_2 , бирюзовый – атомы кислорода в CO_2 , синий – атомы в молекуле N_2 .

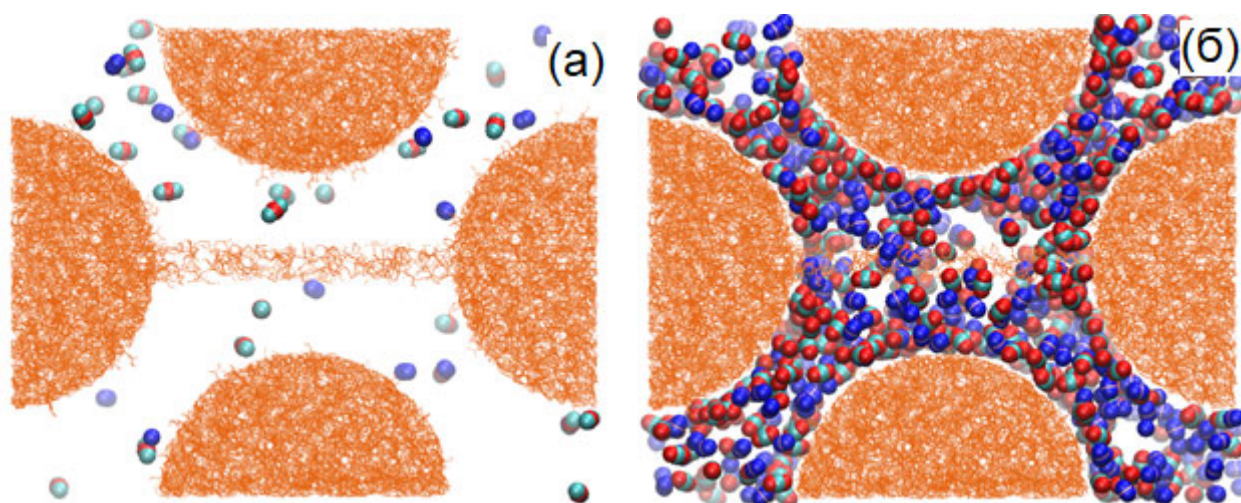


Рисунок 33. Мгновенные конфигурации системы (эквимольная смесь N_2/CO_2 , 1 атм (а), 40 атм (б)). Оранжевый – атомы СМК-3-Big, красный – атомы углерода в CO_2 , бирюзовый – атомы кислорода в CO_2 , синий – атомы в молекуле N_2 .

Влияние микропор на адсорбцию

Расчеты проводились для чистого CO_2 . График зависимости адсорбционной емкости адсорбентов с различным размером и количеством микропор от давления представлен на рисунке 34. Из рисунка 34 видно, что добавление микропор значительно увеличивает адсорбционную ёмкость материала. Так, при увеличении объема микропор в ~ 2.5 раза (при переходе от СМК-3-103 к СМК-3-125), адсорбционная емкость возрастает в ~ 1.9 раз, а при увеличении объема микропор в ~ 1.5 раза (при переходе от СМК-3-103 к СМК-3-105) адсорбционная емкость увеличивается в ~ 1.5 раза. При этом, по сравнению с СМК-3-Big, при добавлении микропор наблюдается резкий скачок адсорбционной емкости, а атомы адсорбата преимущественно локализуются в микропорах (рис. 35).

Увеличение емкости, в первую очередь, объясняется более сильным адсорбционным полем в микропорах по сравнению с мезопорами. Кроме того, увеличение числа микропор неизбежно приводит к увеличению объема, который может занимать адсорбтив, и одновременно уменьшает массу адсорбента в ячейке. Следует подчеркнуть, что при увеличении объема микропор в ~ 2.5 раза не наблюдается пропорционального увеличения емкости, что можно объяснить тем, что, несмотря на локально более сильное адсорбционное поле, присутствие микропор уменьшает среднее адсорбционное поле (атомов адсорбента, с которыми

взаимодействует газ, становится меньше) и снижает адсорбционную способность материала.

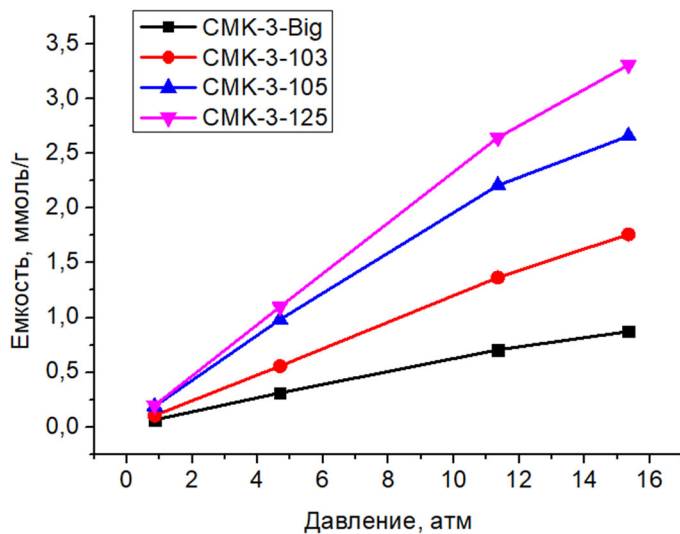


Рисунок 34. Зависимость адсорбционной емкости адсорбентов с различным количеством и размером микропор от давления для чистого CO_2 .

Мгновенные конфигурации системы представлены на рисунке 35.

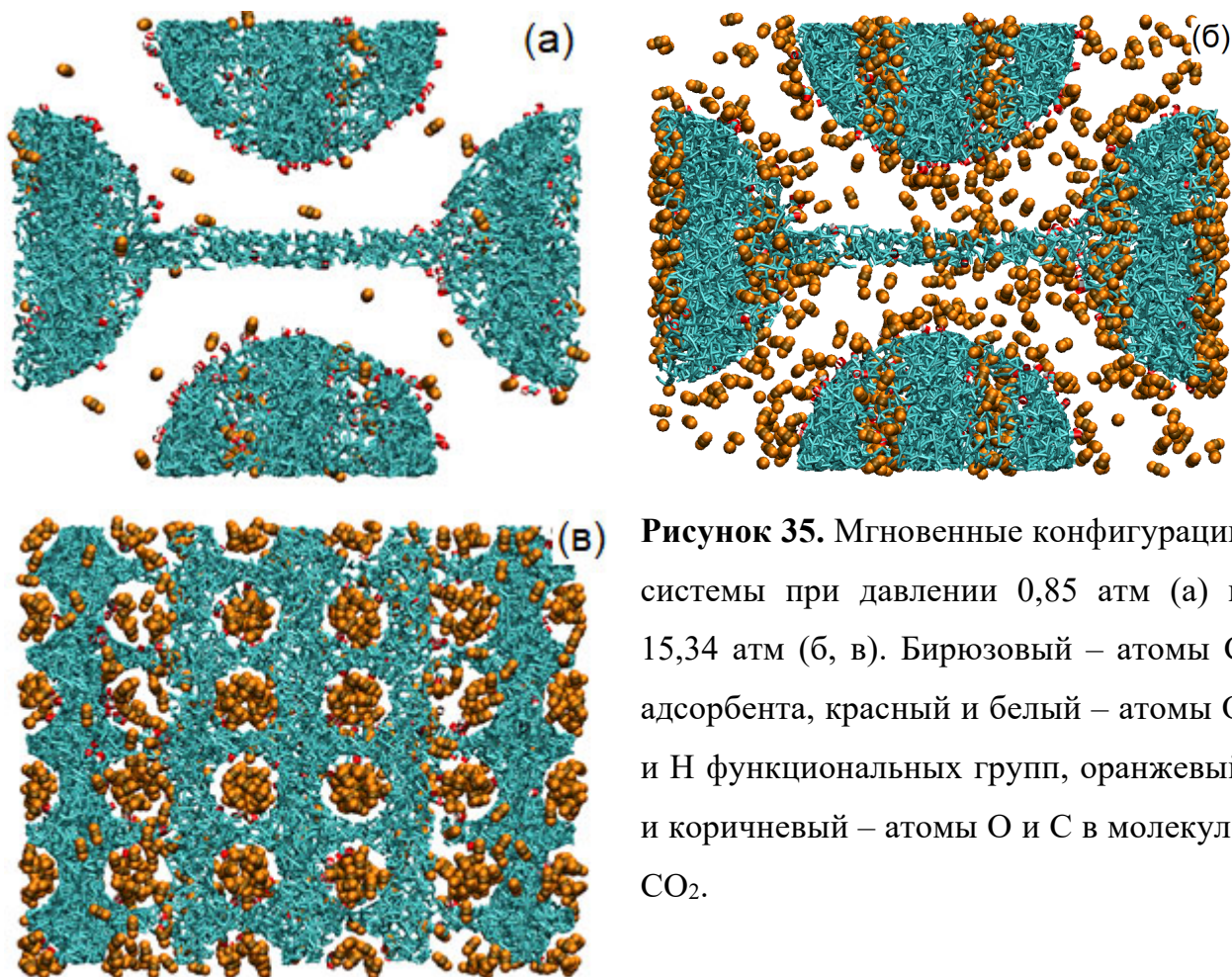


Рисунок 35. Мгновенные конфигурации системы при давлении 0,85 атм (а) и 15,34 атм (б, в). Бирюзовый – атомы С адсорбента, красный и белый – атомы О и Н функциональных групп, оранжевый и коричневый – атомы О и С в молекуле CO_2 .

Влияние активации поверхности адсорбента на адсорбцию CO₂

Расчеты проводились для чистого CO₂. График зависимости адсорбционной емкости материалов с различными параметрами активации от давления представлен на рисунке 36.

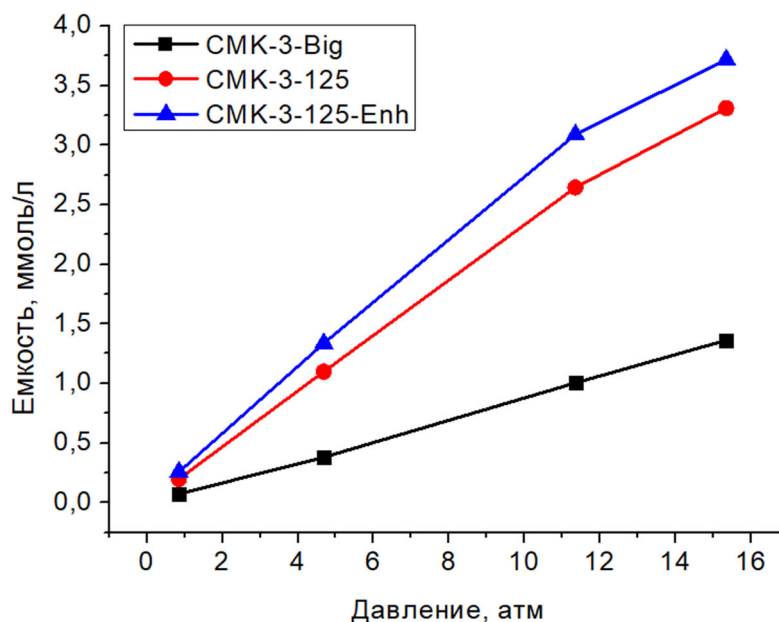


Рисунок 36. Зависимость адсорбционной емкости материалов, активированных различным числом функциональных групп от давления для чистого CO₂.

Из рисунка 36 очевидно, что увеличение числа функциональных групп в 2.9 раз (пропорционально числу поверхностных атомов) приводит к увеличению адсорбционной емкости на 30% при давлении ~1 атм, при этом разница в адсорбционной емкости уменьшается с ростом давления (вплоть до 12% различия при ~15 атм). Это можно объяснить тем, что при низких давлениях у молекул адсорбата не возникает стерических затруднений при подходе к активной группе, а с ростом давления доля свободного пространства в области функциональных групп уменьшается, то есть происходит «экранирование» функциональных групп уже адсорбированными молекулами.

Влияние неровности поверхности на адсорбцию

Расчеты проводились для чистого CO₂. На рисунке 37 представлена зависимость адсорбционной емкости от давления для CMK-3-M в сравнении с другими моделями, представленными в работе.

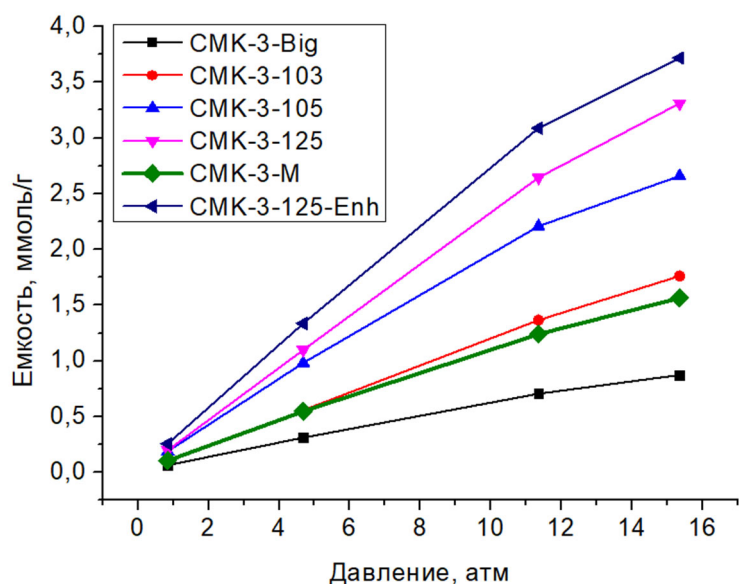


Рисунок 37. Зависимость адсорбционной емкости различных адсорбентов от давления.

На рисунке 38 представлена мгновенная конфигурация системы CMK-3-M при давлении 11 атм.

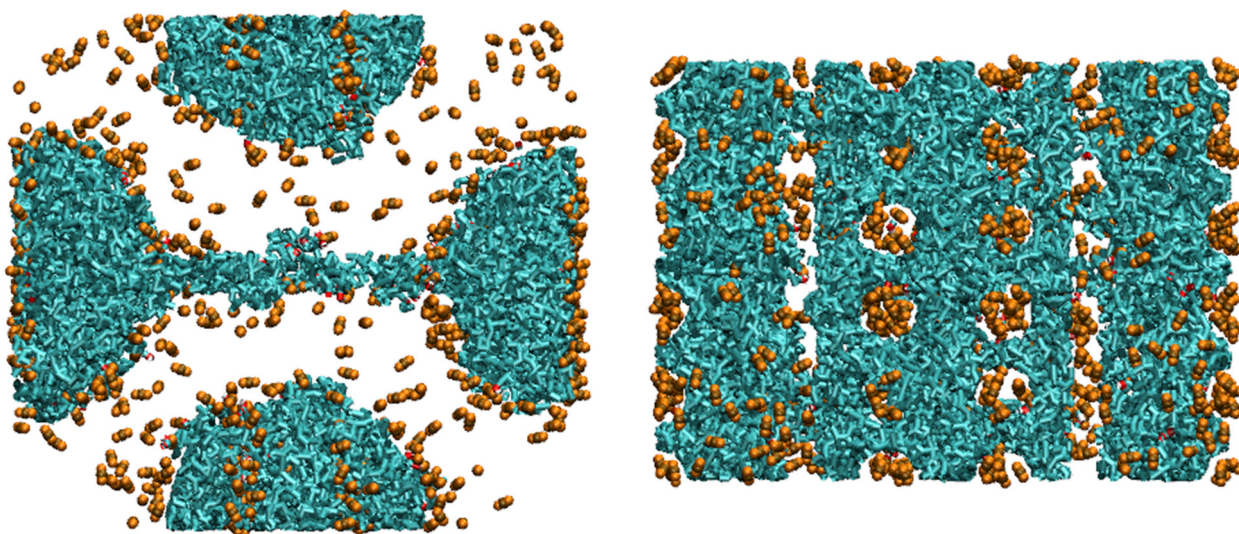


Рисунок 38. Мгновенная конфигурация системы. Бирюзовый – атомы С адсорбента, красный и белый – атомы О и Н функциональных групп, оранжевый и коричневый – атомы О и С в молекуле CO_2 .

На основании рисунков 37 и 38 можно сделать предположить, что добавление неровностей приводит к избыточной сложности модели и создает в микропорах области, в которых молекулы адсорбата не могут поместиться. Таким образом, несмотря на больший фактический объем микропор, чем в CMK-3-103 и

сравнимый с CMK-3-105, полезный объем микропор оказывается значительно меньше.

Сравнение с экспериментальными данными

На рисунке 39 представлена зависимость адсорбционной емкости некоторых моделей по сравнению с реальным экспериментом [34]. Заметно, что развитие моделей путем добавления микропор позволило существенно увеличить адсорбционную емкость и приблизиться к значениям, полученным в ходе реального эксперимента, хотя согласие с экспериментальными данными не было достигнуто.

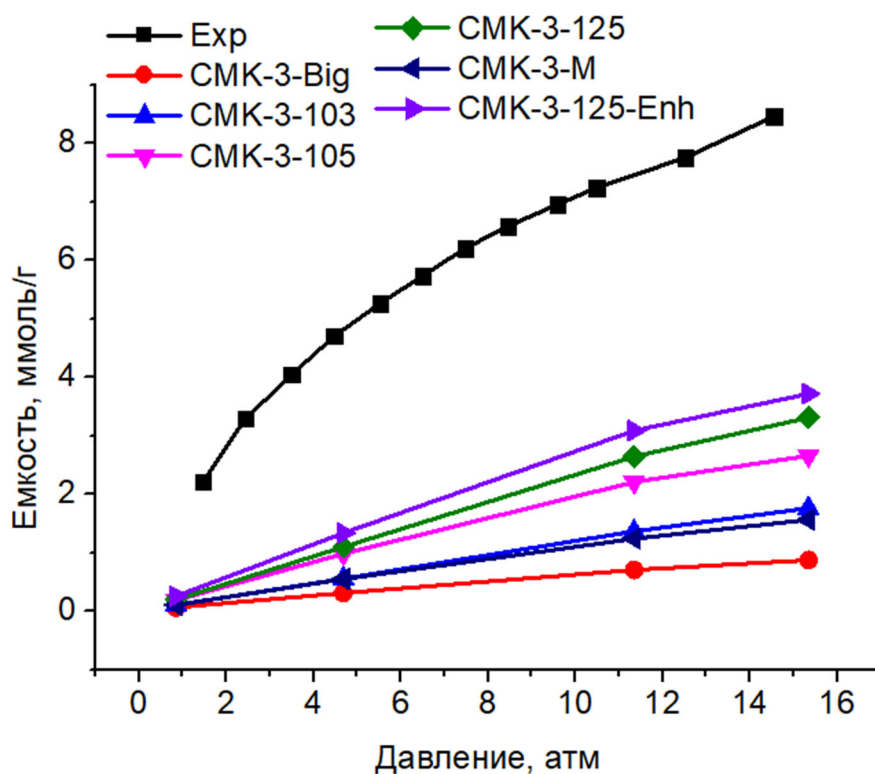


Рисунок 39. Зависимость адсорбционной емкости адсорбентов от давления для чистого CO₂.

Оценка возможности разделения смеси CO_2/N_2

На рисунке 40 представлены изотермы адсорбции для 6 различных адсорбентов, на рисунке 41 – зависимости селективности от давления. Из рисунков видно, что предельного заполнения адсорбента не достигается в рассматриваемом интервале давлений. Емкость по углекислому газу во всех рассмотренных случаях выше, чем емкость по азоту, а коэффициенты селективности больше 1.

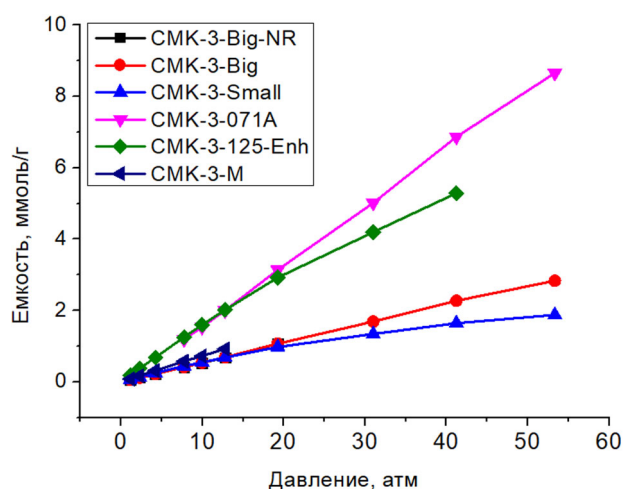


Рисунок 40. Зависимость адсорбционной емкости различных адсорбентов от давления для эквимолярной смеси CO_2/N_2 .

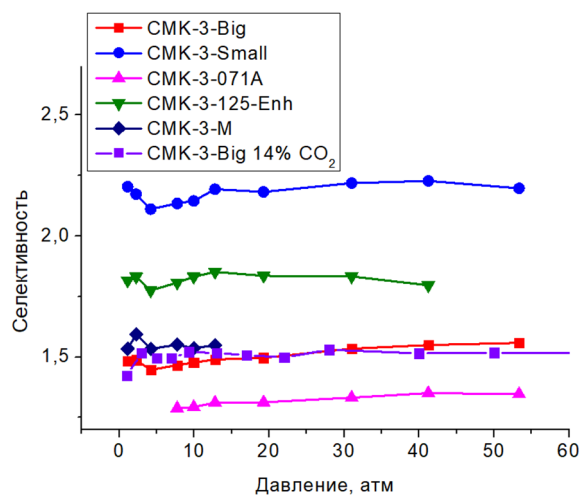


Рисунок 41. Зависимость селективности к CO_2 различных адсорбентов от давления.

При этом наиболее селективным по отношению к углекислому газу оказался адсорбент CMK-3-Small, что может объясняться малым объемом мезопор и, как следствие, наибольшей близости адсорбата к поверхности адсорбента и активным группам, однако по этой же причине в CMK-3-Small быстрее заполняется свободное пространство и достигается предельное заполнение, что приводит к наименьшей адсорбционной емкости.

Адсорбционная емкость CMK-3-071A оказалась значительно больше, чем емкость базового CMK-3, но его селективность к CO_2 , в свою очередь, меньше всех из рассмотренных адсорбентов и близка к 1. Аналогично, слишком большой размер мезопор приводит к уменьшению потенциала взаимодействия адсорбата с поверхностью и снижению селективности. Завышенные значения емкости, вероятно,

обусловлены очень большим объемом пор (в несколько раз выше, чем для других модификаций).

Для CMK-3-Big прослеживаются те же закономерности. Объем мезопор больше, чем в CMK-3-Small, дает ожидаемый результат в виде большей адсорбционной емкости и меньшей селективности. При этом при малых давлениях (см. рисунок 41) емкость CMK-3-Big меньше, чем емкость CMK-3-Small, как и в случае адсорбции чистого углекислого газа. CMK-3-Big отличается от CMK-3-Big-NR не более, чем на 1% как по селективности, так и по адсорбционной емкости. Значения селективности в смеси, содержащей 14% CO₂, близки к значениям в эквимолярной смеси.

CMK-3-M в сравнении с CMK-3-Big характеризуется большей емкостью и большей селективностью из-за наличия микропор и большей площади поверхности.

Самым эффективным из рассмотренных адсорбентов для разделения газов можно назвать адсорбент CMK-3-125-Enh. Наличие микропор в структуре значительно увеличивает адсорбционную ёмкость, а дополнительная активация приводит к увеличению способности к избирательной адсорбции CO₂, так как углекислый газ является полярной молекулой и испытывает более сильное электростатическое притяжение к активным центрам.

Выводы

В результате проведенного моделирования адсорбции газов в углеродном мезопористом адсорбенте СМК-3 с использованием различных модификаций его модели было показано, что:

- Микропоры значительно увеличивают адсорбционную емкость.
- Молекулы адсорбата приоритетно локализуются внутри микропор.
- Увеличение площади поверхности приводит к повышению адсорбционной емкости при малых давлениях.
- Увеличение объема мезопор приводит к увеличению адсорбционной емкости и уменьшению селективности адсорбента.
- Увеличение количества активных групп на поверхности адсорбента приводит к росту селективности. Влияние степени активации поверхности на адсорбционную емкость уменьшается с повышением давления.
- Наличие микро-стержней между мезо-стержнями адсорбента незначительно влияет на адсорбционную емкость и селективность в случае используемой модели СМК-3.
- Эрозия поверхности уменьшает полезный объем микропор и мезопор, что приводит к уменьшению адсорбционной емкости.
- Рассмотренные адсорбенты на основе СМК-3 селективны к углекислому газу при всех рассмотренных условиях и могут использоваться для разделения газовых смесей. Наибольшей эффективностью для выделения углекислого газа из смесей обладает модификация СМК-3-125-Enh, характеризующаяся наибольшим количеством микропор и активных центров на поверхности.

Разработанное программное обеспечение может быть использовано для подготовки различных модификаций моделей материалов семейства темплатных углеродных мезопористых адсорбентов, что позволит оценить влияние структурных особенностей адсорбента на разделение газовых смесей и другие процессы, протекающие в твердых материалах.

Список литературы

1. WMO annual Statements on the State of the Global Climate 2017 (WMO-No. 1212, 2018)
2. Tagliabue M., Farrusseng D., Valencia S., Aguado S., Ravon U., Rizzo C., Corma A., Mirodatos C., Chem. Eng. J. 2009, 155-3, 553.
3. Alessandro D., Smit B., Long J, Chem. International Edition 2009, 49, 6058.
4. Rochelle G. T., Science 2009 (325), 5948, 1652
5. R. Ryoo, S.H. Joo, S. Jun, J. Phys. Chem. B 1999, 103, 7743
6. Wen Z.H., J. Liu, Li J.H., Adv. Mater. 2008, 28, 743
7. Lee J., Chem. Commun. 1999, 17, 2177
8. Ryoo R., Joo S.H., Jun S, Tsubakiyama T., Terasaki O., Stud. Surf. Sci. Catal. 2001, 135, 150.
9. Сизова А.А., Компьютерное моделирование адсорбции и диффузии флюидов в углеродных и силикатных пористых материалах, Дисс. канд. хим. наук, СПб, 2015.
10. N. Stern, Cambridge University Press, Cambridge, 2006.
11. Electric Power Research Institute, Program on Technology Innovation: Post-combustion CO₂ Capture Technology Development, Electric Power Research Institute, Palo Alto, 2008.
12. M. C. Trachtenberg, R. M. Cowan, D. A. Smith in Proceedings of the Sixth Annual Conference on Carbon Capture & Sequestration, Pittsburgh, 2007.
13. G. T. Rochelle, Science 2009, 325, 1652
14. P. Chowdhury, C. Bikkina, S. Gumma, J. Phys. Chem. C 2009, 113, 6616.
15. R. Krishna, J. Phys. Chem. C 2009, 113, 19756.
16. P. D. Vaidya, E. Y. Kenig, Chem. Eng. Technol. 2007, 30, 1467.
17. M. M. Abu-Khader, Energy Sources Part A 2006, 28, 1261.
18. M. Smiglak, A. Metlen, R. D. Rogers, Acc. Chem. Res. 2007, 40, 1182.
19. J. Tang, H. Tang, W. Sun, M. Radosz, Y. Shen, J. Polym. Sci. Part A 2005, 43, 5477.
20. S. Choi, J. H. Drese, C.W. Jones, ChemSusChem 2009, 2, 796.
21. J. C. Hicks, J. H. Drese, D. J. Fauth, M. L. Gray, G. Qi, C. W. Jones, J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 2902.

22. P. K. Thallapally, P. B. McGrail, J. L. Atwood, C. Gaeta, C. Tedesco, P. Neri, *Chem. Mater.* 2007, 19, 3355.
23. H. Furukawa, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 8876.
24. G. Ferey, *Chem. Soc. Rev.* 2008, 37, 191.
25. J. Ozaki, N. Endo, W. Ohizumi, K. Igarashi, M. Nakahara, A. Oya, S. Yoshida, T. Iizuka, *Carbon* 1997, 35, 1031
26. H. Tamai, T. Kakii, Y. Hirota, T. Kumamoto, H. Yasuda, *Chem. Mater.* 1996, 8, 454.
27. C. Moreno-Castilla, F.J. Maldonado-Hodar, *Carbon* 2005, 43, 455.
28. J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 10834.
29. F. Schüth, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2003, 42, 3604
30. D.Y. Zhao, J.L. Feng, Q.S. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science* 279 (1998) 548.
31. M. Kruk, M. Jaroniec, R. Ryoo and S. H. Joo, *J. Phys. Chem. B*, 104 (2000) 7960.
32. Z. Li, L. Xiuwu, J. Li, N. Wang, Z. Wang, Y. Zhou. *Chem. Phys. Lett.* 2005, 413, 6.
33. M. Vorokhta, J. Morávková, D. Řimnáčová, R. Pilař, A. Zhigunov, M. Švábová, P. Sazama, *J. CO2 Utilization*, 31, 124
34. G. Chandrasekar, WJ. Son, WS. Ahn. *J Porous Mater* 2009, 16, 545.
35. W.A. Steele, M.J. Bojan, *Adv. Colloid Interface Sci.* 1998, 76-77, 153.
36. S.H. Joo, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, *J. Phys. Chem.* 2002, 106, 4640
37. Ludescher, L., Braxmeier, S., Balzer, C. *Adsorption* 2020, 26, 563–578.
38. S. K. Jain, R. J.-M. Pellenq, K. E. Gubbins, X. Peng, *Langmuir*, 2017, 33, 2109
39. L. Solovyov, T.W. Kim, F. Kleitz, O. Terasaki, R. Ryoo, *Chemistry of Materials* 2004, 16, 2274
40. G. Zolfaghari, A. Esmaili-Sari, M. Anbia, H. Younesi, M.B. Ghasemian, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 2013, 10, 325.
41. P. Niebrzydowska, R. Janus, P. Kustrowski, S. Jarczewski, A. Wach, A.M. Silvestre-Albero, F. Rodríguez-Reinoso, 2013, 64, 252.
42. M. Lezanska, P. Pietrzyk, A. Dudek, J. Wloch, *Mater. Chem. Phys.* 2015, 149-150, 539.

43. W.L. Jorgensen, D.S. Maxwell, J. Tirado-Rives, J. Am. Chem. Soc. 1996, 118, 11225-11236.
44. Сизов В.В. Адсорбция флюидов и флюидных смесей в микропористых углеродных материалах. Компьютерное моделирование эффектов неоднородности. Дисс.канд.хим.наук, СПб, 2004.