

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

на правах рукописи

Вишняков Алексей Михайлович

УДК 541.183

Молекулярная структура и
термодинамические свойства низших
углеводородов, адсорбированных
в порах углей

Специальность 02.00.04 -
"Физическая химия"

Автореферат диссертации на
соискание ученой степени кандидата химических наук

Санкт-Петербург - 1998

Б ОД
27 ОКТ 1998

Работа выполнена на кафедре физической химии Санкт-Петербургского государственного университета

Научный руководитель :

д. х. н., профессор
Пиотровская Елена Михайловна

Консультант:

д. ф.-м. н., профессор
Бродская Елена Николаевна

Официальные оппоненты:

д. х. н. *Устинов Евгений Александрович,*
Санкт-Петербургский химико-технологический институт

д. ф.-м. н., профессор *Воронцов-Вельяминов Павел Николаевич,*
Санкт-Петербургский государственный университет

Ведущая организация:

НИИ физической химии РАН, г. Москва

Защита состоится **"19" НОЯБРЯ** 1998 г. в **15** ч. на заседании диссертационного совета Д.063.57.06 по защита диссертаций на соискание ученой степени доктора химических наук в Санкт-Петербургском государственном университете по адресу: 199004, С.-Петербург, Средний пр. 41/43, ВХА.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке им. А.М. Горького Санкт-Петербургского государственного университета

Автореферат разослан **"2" СЕНТЯБРЯ** 1998 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор химических наук

Белюстин А.А.

Актуальность работы. Научный интерес к адсорбции в микропорах связан прежде всего с широким применением микропористых адсорбентов для разделения и очистки веществ, в адсорбционной хроматографии, гетерогенном катализе. Кроме того, микропористыми являются многие природные материалы почвы, горные породы, ископаемые угли. Исследование адсорбционных процессов необходимо как для понимания причин многих природных явлений, так и для совершенствования промышленных технологий, включающих применение микропористых адсорбентов. Хотя многочисленные экспериментальные и теоретические исследования последних лет существенно увеличили объем информации об условиях существования адсорбированных жидкостей, понимание ряда явлений, в частности, фазовых переходов в порах, недоступно пока даже на качественном уровне из-за трудностей, связанных с изучением малых адсорбционных систем, то есть систем, размеры которых хотя бы в одном измерении сравнимы с размерами молекул адсорбата. Такие системы сильно неоднородны на всем своем протяжении, что обуславливает особую важность информации о локальной структуре адсорбата, экспериментальное исследование которой — сложная и дорогостоящая, а подчас и неосуществимая задача. Поведение флюидов в микропорах сложным образом зависит от многих факторов — размера поры, ее геометрии, материала адсорбента. Определить влияние каждого из них в отдельности в эксперименте зачастую не удается.

Микропористыми природными материалами являются, в частности, ископаемые угли. Их состав и пористая структура может быть различной в зависимости, например, от возраста и глубины залегания. В ходе процессов метаморфизма постепенно повышается плотность угля, возрастает относительное содержание углерода, поры постепенно приобретают щелевидную геометрию (Еремин и др. Петрографические и физические св-ва углей. М. 1980). Известно, что свойства угля как природного материала зависят существенно от наличия адсорбированных в порах веществ: метана, воды, азота, двуокиси углерода. С наличием адсорбированного метана связана значительная доля трудностей, возникающих при добыче угля (отравление десорбирующимся метаном атмосферы шахты, опасность возникновения взрывоопасной смеси с воздухом, взрывоопасные выбросы метана и угольной пыли). Широкие экспериментальные исследования адсорбции метана и других газов на углях ведутся с конца прошлого века. В основном, однако, исследования сводятся к измерению газосности угольных пластов и получению изотерм адсорбции газов в углях различных типов. Для понимания и предсказания адсорбционных явлений в углях необходимо развитие теоретических подходов, а это является нелегкой задачей из-за трудностей, связанных с изучением малых систем.

В настоящей работе для исследования адсорбции низших углеводородов, прежде всего метана, в порах углей применены методы численного эксперимента (ЧЭ), в котором с помощью ЭВМ воспроизводится модель интересующей нас системы на молекулярном уровне. С помощью ЧЭ можно получить свойства, недоступные прямому экспериментальному наблюдению; при этом точность конечного результата прямо зависит от того, насколько адекватно выбранная модель воспроизводит межмолекулярные взаимодействия в рассматриваемой системе. ЧЭ позволяет легко менять параметры модели и условия

наблюдения, что дает возможность определить влияние каждого из факторов на поведение системы в целом, а также проверить различные приближенные теории.

К методам численного эксперимента относятся прежде всего методы Монте-Карло (МК) и молекулярной динамики (МД). Метод МД основан на численном решении уравнений движения совокупности молекул системы на основе заданного межмолекулярного потенциала. Метод МК предполагает расчет средних характеристик по ансамблю путем генерации большого числа случайных конфигураций. Обе группы методов позволяют получать равновесные свойства системы. Расчеты по методу МД обычно требуют больших затрат машинного времени, но позволяют рассчитывать также кинетические свойства системы, недоступные в методе МК.

Появление быстродействующей вычислительной техники позволило применить методы численного эксперимента для решения ряда практических задач. Так, с помощью метода МК удалось получить распределение пор по ширине для ряда цеолитов и активированных углей, что позволило достаточно точно предсказать изотермы адсорбции, в том числе и в бинарных системах.

Цели работы. Использование вышеупомянутых методов в случае каменных углей все же представляется проблематичным, так как микроскопическая структура адсорбирующей поверхности, как правило, неизвестна, и при расчетах приходится считать ее однородной. Поэтому первой задачей работы является выявление влияния микроструктуры адсорбирующей поверхности на ход изотерм адсорбции метана в щелевидных порах при докритической и за-критической температурах. На основании изотерм адсорбции были рассчитаны условия равновесия жидкость – пар в порах углей. Другой задачей работы является изучение фазовых переходов твердое тело – жидкость, диффузии и расклинивающего давления для метана в щелевидных порах углей в зависимости от ширины поры и структуры адсорбента. Особое внимание уделяется влиянию атомарной структуры поверхности угля на вышеперечисленные характеристики адсорбата.

Следующей задачей работы было подробное изучение адсорбционного поведения этана в щелевидных порах в зависимости от плотности адсорбата, силы адсорбционного поля и температуры, для чего рассчитывались полные молекулярные функции распределения этана. Чтобы выявить влияние геометрии молекулы на преимущественную ориентацию молекул в порах, было также проведено моделирование гипотетического флюида, отличающегося от этана большей длиной молекулы.

Целью последнего этапа работы был расчет методом МК селективности адсорбции бинарных растворов системах метан – этан и метан – двуокись углерода в щелевидных порах углей. Знание селективности углей к подобным системам представляет интерес для разработки технологий извлечения метана из добываемых углей, а также синтеза промышленных углеродных адсорбентов на основе углей, так как последние зачастую предполагают удаление или замещение естественного адсорбата. Были получены данные о плотности и составе адсорбата в зависимости от ширины поры, силы адсорбционного поля, давления и состава равновесной объемной фазы при температуре 296.2К.

Практическая значимость работы состоит в том, что составлены пакеты прикладных программ для расчета условий фазовых равновесий для метана в щелевидных порах углей с учетом реальной структуры адсорбента. Разработаны программы для исследования молекулярной структуры адсорбата и селективности адсорбции в системах, содержащих одноатомные и двухатомные флюиды. Программы обладают дружественным пользовательским интерфейсом и легки в использовании.

Научная новизна. В работе впервые были проведены систематические исследования влияния энергетической гетерогенности адсорбирующей поверхности на условия фазовых переходов жидкость – пар и твердое тело – жидкость для одно- и двухатомного вещества в щелевидных порах. Была подробно изучена молекулярная структура этана в щелевидных порах с гладкими стенками при различных условиях.

Публикации. По теме работы опубликовано 3 статьи, 4 тезисов докладов.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на всероссийских и международных конференциях, в т. ч. на 11 Северном Симпозиуме по численному моделированию в Хиллероде (Дания, 1997г.), Семинаре "Углеродные адсорбенты" в г. Кемерово, 1997г.

Положения, выносимые на защиту.

- Неоднородности адсорбирующей поверхности способны оказывать существенное влияние на условия равновесия жидкость – пар для леннард-джонсовского флюида в щелевидных смачиваемых порах. Это влияние более заметно в тех случаях, когда капиллярной конденсации не предшествует образование на стенках поры адсорбированных монослоев.
- температура затвердевания простой жидкости в щелевидной поре повышается с усилением адсорбционного поля стенок, тогда как неупорядоченные дефекты адсорбирующей поверхности способствуют ее понижению.
- коэффициенты тангенциальной диффузии леннард-джонсовского вещества в щелевидных порах с энергетически гетерогенными стенками значительно ниже, чем в соответствующих гладких порах.
- осцилляции расклинивающего давления метана с изменением ширины щелевидной поры усиливаются при увеличении неоднородности стенок поры, что способствует общему уменьшению стабильности метаново- угольной системы.
- увеличение плотности, усиление адсорбционного поля и понижение температуры способствуют увеличению доли молекул этана в пристеночном слое, ориентированных нормально по отношению к стенкам поры.
- селективность графитовых пор к метану в системах метан – этан и метан – двуокись углерода возрастает с увеличением давления; при этом в системе метан – этан она проходит через минимум в состоянии, соответствующем заполненному монослою.

Таблица 1: Параметры моделей для метана, этана и CO_2

Вещество	группа	σ , Å	ϵ/k , K	L , Å
метан	CH_4	3.7300	148.100	
этан	C_2H_6	3.7750	104.170	1.531
CO_2	$\frac{1}{2}(CO_2)$	3.0354	125.317	2.122

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 7 глав, заключения, списка литературы. Всего 136 страниц, из них 100 страниц текста. Библиография содержит 157 ссылок, 38 рисунков, 8 таблиц.

Содержание работы. В *первой главе* рассматриваются основные подходы к описанию межмолекулярных взаимодействий с помощью эффективных парных потенциалов, а также подходы к описанию взаимодействий молекул с телами макроскопических размеров.

Вторая глава содержит краткое описание методов численного эксперимента (ЧЭ) — методов Монте-Карло (МК) и молекулярной динамики (МД).

Третья глава содержит литературный обзор. В разделе 3.1 описываются задачи, на решение которых направлены основные усилия в области компьютерного моделирования адсорбции в микропорах, и особенности применения методов ЧЭ при исследовании малых адсорбционных систем. Разделы 3.2 – 3.6 содержат обзор работ по численному моделированию адсорбции в микропорах за последнее десятилетие, а также некоторых экспериментальных и теоретических исследований в этой области. Особое внимание уделяется фазовым переходам в порах.

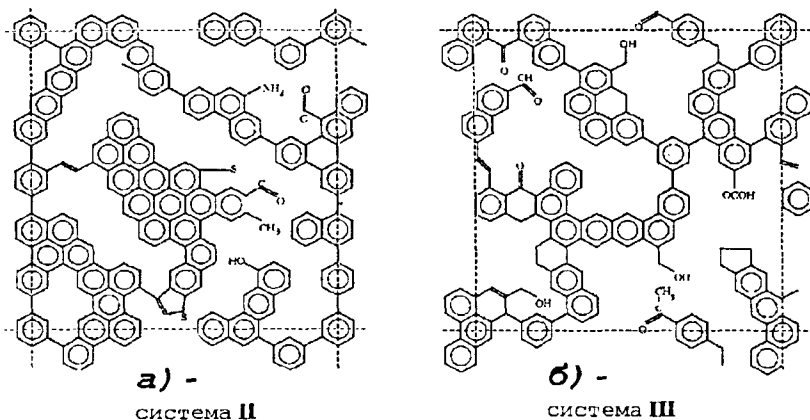
Четвертая глава содержит описание используемых в работе молекулярных моделей для метана, этана и двуокиси углерода. Молекула метана считалась сферической; молекулы C_2H_6 и CO_2 были представлены двухцентровыми “гантелеобразными” моделями с аксиальным квадруполем. Взаимодействие между центрами типов i и j описывалось потенциалом Леннард-Джонса:

$$\Phi_{ij}(r) = 4\epsilon_{ij} \left\{ (\sigma_{ij}/r)^{12} - (\sigma_{ij}/r)^6 \right\}, \quad (1)$$

где r — расстояние между центрами, ϵ и σ — параметры потенциала. Используемые значения параметров даны в табл. 1. Межцентровое расстояние в молекуле этана считалось равным 1.513 Å, в молекуле CO_2 2.122 Å, квадрупольный момент молекулы этана $Q = 3.0 \times 10^{-40} C \times m^2$, молекулы CO_2 — $1.35 \times 10^{-39} C \times m^2$.

В *пятой главе* изучаются свойства метана, адсорбированного в порах углей. Модели углей подробно описываются в разделе 5.1. Рассматриваемые поры образованы двумя бесконечными пластинами твердого тела, параллельными плоскости xy . Считалось, что стенки поры имеют графитоподобную поликристаллическую структуру (группа $P6_3/mmc$), со значительной долей вакансий и включений атомов S , O , N , H , входящих в состав различных функциональных групп. Дефекты делают поверхность адсорбента энергетически и геометрически неоднородной. В направлениях x и y на систему накладывались периодические граничные условия; соответственно, адсорбирующая поверхность состояла из периодически повторяющихся одинаковых фрагментов. Фрагменты двух из рассмотренных моделей углей показаны на рис. 1. Все элементы структу-

Рисунок 1: Модели поверхности углей. Системы II, III.



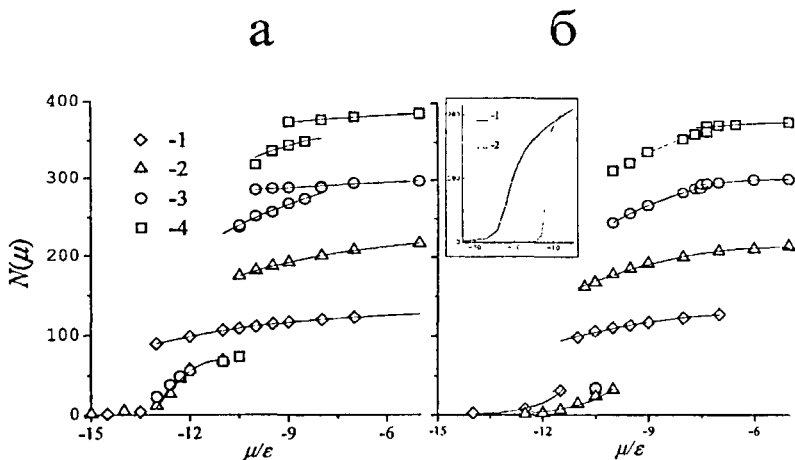
ры адсорбента считались леннард-джонсовскими частицами. Для сравнения проводилось также моделирование в порах с гладкими стенками, где стенки создавали адсорбционное поле типа 10-4-3. Средние характеристики адсорбентов приведены в табл. 2. Ширина поры менялась от 2.0 до 10.0 σ ; размеры элементарной ячейки в направлениях x и y составляли $l_x \times l_y = 6.660\sigma \times 6.405\sigma$.

Задачей раздела 5.2 является определение условий двухфазного равновесия жидкость - пар для метана в целевидных порах углей. Использовался метод МК в большом каноническом ансамбле. Для определения химического потенциала $\mu_{\text{соех}}$ и давления в равновесной объемной фазе $P_{\text{соех}}$, соответствующих равновесию, использовался метод Петерсона и Габбинса (Mol. Phys., 1987, V. 62. P. 215.), основанный на термодинамическом интегрировании изотерм ад-

Таблица 2: Характеристики адсорбентов: средняя энергия адсорбции молекулы метана на поверхности \bar{U}_{ads} , ее среднеквадратичное отклонение ΔU_{ads} , среднее расстояние от положения минимума адсорбционного потенциала от стенки \bar{z}_{ads} , его среднеквадратичное отклонение Δz_{ads} . ϵ , σ — леннард-джонсовские параметры молекулы метана.

система	описание	$\bar{U}_{\text{ads}}/\epsilon$	$\Delta U_{\text{ads}}/\epsilon$	$\bar{z}_{\text{ads}}/\sigma$	$\Delta z_{\text{ads}}/\sigma$
I	кристаллический графит	-8.42	0.08	0.930	0.007
I	графит 10-4-3	-8.42	0	0.930	0
II	антрацит, 86% аромат. углерода	-8.07	0.53	0.932	0.034
III	антрацит, 75% аромат. углерода	-7.58	0.86	0.935	0.056
IV	уголь, 60% аромат. углерода	-4.25	1.17	0.930	0.141
V	уголь 10-4-3	-4.25	0	0.893	0

Рисунок 2: Изотермы адсорбции $N(\mu)$ в системах III (а) и IV (б) при $T = 111\text{K}$: 1 - $H = 4.0\sigma$, 2 - $H = 6.0\sigma$, 3 - $H = 8.0\sigma$, 4 - $H = 10.0\sigma$. б - то же в системах IV ; вставка показывает общий ход изотерм адсорбции для систем III ($H = 6.0\sigma$) при $T = 111\text{K}$ (1) и $T = 296\text{K}$ (2)



сорбции.

Изотермы адсорбции метана в порах углей III, IV при $T = 111\text{K}$ показаны на рис. 2. При такой температуре изотермы состоят из нескольких ветвей, скачкообразные переходы между которыми соответствуют фазовым переходам в поре). Образование адсорбированных монослоев наблюдалось также при однородных стенках менее сильным адсорбционным полем (система V). Однако в системе IV, по средним характеристикам соответствующей системе V, но обладающей неоднородными стенками, образование монослоев не происходит, то есть неоднородности стенки дестабилизируют адсорбированный монослой.

Значения $\mu_{\text{соех}}$ и $P_{\text{соех}}$ для рассмотренных систем представлены в табл. 4. Условия двухфазного равновесия в системах с достаточно ровным и сильным адсорбционным полем (I - III) практически совпадают. Очевидно, образование адсорбированных монослоев, предшествующее капиллярной конденсации, уменьшает влияние структуры адсорбента на условия сосуществования. Если же образования адсорбированных монослоев не наблюдается, молекула адсорбата в процессе капиллярной конденсации "садится" на самую неоднородную поверхность адсорбента. Возможность такого "выбора" изменяет условия фазового перехода. Энергия на одну молекулу в системе IV заметно ниже, чем в системе V; соответственно, равновесие сдвигается в сторону меньших значе-

Таблица 3: Значения $\mu_{\text{соex}}/\epsilon$ и $P_{\text{соex}}/P^{\infty}$ для метана в порах. Прочерки означают отсутствие капиллярной конденсации.

система	$h = 4.0\sigma$		$h = 6.0\sigma$		$h = 8.0\sigma$		$h = 10.0\sigma$	
	$\mu_{\text{соex}}/\epsilon$	$P_{\text{соex}}/P^{\infty}$	$\mu_{\text{соex}}/\epsilon$	$P_{\text{соex}}/P^{\infty}$	$\mu_{\text{соex}}/\epsilon$	$P_{\text{соex}}/P^{\infty}$	$\mu_{\text{соex}}/\epsilon$	$P_{\text{соex}}/P^{\infty}$
I (графит)	—	—	—	—	-10.62	0.23	—	—
II	—	—	—	—	-10.57	0.24	—	—
III	-12.1	0.031	-10.84	0.17	-10.64	0.22	-10.31	0.34
IV	-11.40	0.079	-10.31	0.34	-10.15	0.42	-9.84	0.64
V	—	—	-10.01	0.51	-9.95	0.55	-9.87	0.61

ний μ .

Раздел 5.3 посвящен капиллярной конденсации в порах, поверхность которых состоит из чередующихся сильно- и слабоадсорбирующих полос. Размеры основной ячейки в данном случае составляли $l_x \times l_y = 6.660\sigma \times 19.25\sigma$. Полосы были параллельны оси x ; сильно адсорбирующая полоса была скомпозована из атомов серы, хорошо взаимодействующих с молекулами метана, слабо адсорбирующая полоса — из атомов углерода. Ширина сильно адсорбирующей полосы составляла $l_s = 2.0, 3.6, 4.8\sigma$. Энергия адсорбции на сильно адсорбирующей части стенки составляла $U_{\text{strong}} = -26.3\epsilon$, на слабо адсорбирующей части она менялась от $U_{\text{weak}} = -1.0$ до -5.0ϵ .

Было показано (Gac et. al., Surf. Sci. 1994, V. 306. P. 434.), что в таких порах капиллярная конденсация может происходить в две стадии, на первой из которых наблюдается образование жидкой пленки между сильно адсорбирующими полосами. Эту стадию называют прекоонденсацией. На второй стадии заполняется остальная часть поры. Сразу отметим, что прекоонденсация не наблюдалась, если слабо адсорбирующая часть поры способна удерживать адсорбированный монослой, что соответствует $U_{\text{weak}} = -3.3\epsilon$. При меньших U_{weak} капиллярная конденсация происходит в одну стадию.

При $U_{\text{weak}} = -3.3\epsilon$ и $l_s = 4.8\sigma$ в порах $h = 6.0, 7.2, 8.3\sigma$ между сильно адсорбирующими полосами наблюдалось образование жидкой перемычки. При $h = 6.0$ и 7.2σ прекоонденсация является непрерывным процессом. При $h = 8.3\sigma$ капиллярная конденсация происходит в две скачкообразные стадии, то есть прекоонденсация становится переходом первого рода. Снимок конфигурации молекул непосредственно после прекоонденсации показан на рис. 3. При увеличении ширины поры до 9.6σ капиллярная конденсация происходит в одну стадию, прекоонденсация не наблюдается. При $l_s = 3.0\sigma$ наблюдалось непрерывное образование жидкой пленки в порах $h = 6.0$ и 7.2σ , при $l_s = 2.0\sigma$ — только в поре $h = 6.0\sigma$. Таким образом, ширина поры, при которой возможна прекоонденсация, уменьшается с уменьшением линейных размеров доменов с сильным адсорбционным полем.

Раздел 5.4 посвящен плавлению и затвердеванию метана в щелевидных порах. Рассматривались системы I, III, IV, V. Основное внимание уделяется температуре затвердевания адсорбата T_f , которая определялась по скачкообразным изменениям термодинамических и структурных характеристик путем варьирования температуры системы при постоянном химическом потенци-

Рисунок 3: Снимок конфигурации молекул адсорбата в системе VI при $h = 8.3\sigma$, $\mu = 10.0\epsilon$, $T = 111\text{K}$. Метан образует тонкую пленку жидкости в сильно адсорбирующей части поры.

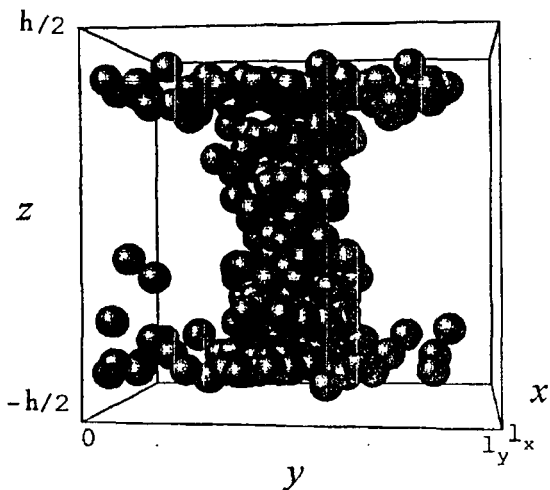
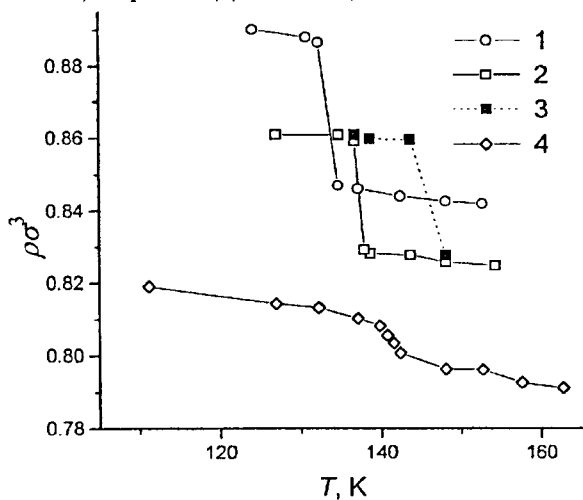


Рисунок 4: Зависимость плотности метана в порах от температуры в системе III при $\mu = -7.0\epsilon$. 1 - $h = 10.0\sigma$, охлаждение; 2 - $h = 8.0\sigma$, охлаждение; 3 - $h = 8.0\sigma$, нагревание; 4 - $h = 6.0\sigma$, охлаждение.



але метана (рассматривались $\mu = -7.0$ и -9.0ϵ). Поскольку в порах со смачиваемыми стенками адсорбат имеет выраженную слоистую структуру, определялось также и фазовое состояние отдельных слоев на основе поверхностной плотности, энергии и двумерной парной корреляционной функции в слое.

Зависимость общей плотности от температуры в системе III при $\mu = -7.0$ показана на рис. 4. Скачкообразные изменения плотности адсорбата при $h = 8.0$ и 10.0σ соответствуют плавлению и затвердеванию метана в поре. При этом кривые нагревания и охлаждения не совпадают, образуя петлю гистерезиса. Изменение плотности сопровождается соответственным изменением энергии и структурных характеристик. Результаты измерения T_f по кривым охлаждения приведены в табл. 4. Из таблицы видно, что T_f и ее зависимость от ширины поры сильно зависят от силы адсорбционного поля. В поре графита I T_f выше температуры равновесия объемных фаз и убывает с увеличением h . В системе V, также обладающей гладкими стенками, но с менее сильным адсорбционным полем, близким к полю стенки из твердого метана, T_f практически не зависит от h и при $\mu = -9.0\epsilon$ близка к объемной. (К подобным выводам пришли также Мияхара и Габбинс (J. Chem. Phys., 1997, V. 106. P. 2865)). Сравнивая зависимость $T_f(h)$ для соответствующих систем с однородными и неоднородными стенками, можно заключить, что неоднородности стенки способствуют понижению температуры затвердевания и способны изменить ее зависимость от ширины поры. Так, в системе III при $\mu = -9.0$ T_f близка к объемной и мало изменяется с изменением h .

Таблица 4: Значения температур кристаллизации метана в порах (К).

h/σ	система			
	III	I	IV	V
$\mu = -9.0\epsilon$				
6.0	97.8 ± 1.0	120.4 ± 2.0	92.8 ± 1.0	101.8 ± 1.0
8.0	99.8 ± 1.0	112.5 ± 2.0	96.8 ± 1.0	100.8 ± 1.0
10.0	99.8 ± 1.0	104.1 ± 2.0	100.8 ± 1.0	102.8 ± 1.0
$\mu = -7.0\epsilon$				
6.0	139.5 ± 2.5	154.0 ± 2.5		
8.0	137.2 ± 0.5	145.5 ± 1.5		
10.0	133.4 ± 1.2	137.1 ± 1.5		

Рассматривая плавление и затвердевания метана по отдельным слоям, отметим, что скачкообразные изменения плотности и энергии происходят за счет изменения фазового состояния внутренних слоев. При этом замерзание происходит одновременно во всех внутренних слоях; пристеночный слой ведет себя практически независимо, замерзая при более высоких температурах.

Диффузии и расклинивающему давлению метана в щелевидных порах посвящен раздел 5.6. В соответствии с симметрией рассматриваемой системы диффузия может характеризоваться коэффициентами самодиффузии в направлениях, параллельном ($D_{\parallel} = (D_x + D_y)/2$) и нормальном ($D_{\perp} = D_z$) стенкам поры. Коэффициенты диффузии определялись с помощью соотношения Эйнштейна:

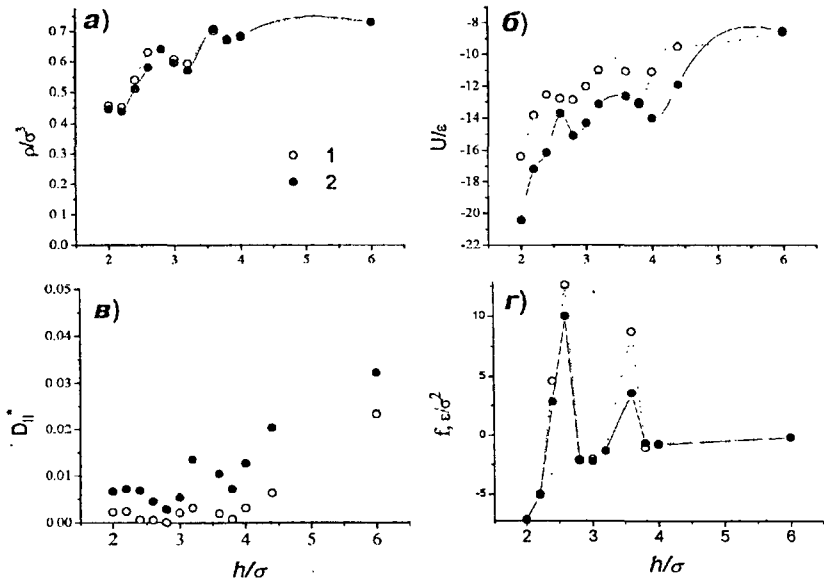
$$D_{\alpha} = \lim_{t \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^N \left\langle \frac{[r_{\alpha}^i(t) - r_{\alpha}^i(0)]^2}{2t} \right\rangle, \quad (2)$$

где N — число молекул в системе, r_{α}^i — α -компонента радиус-вектора i той частицы, t — время наблюдения. Расклинивающее давление определялось как средняя результирующая сила, действующая со стороны адсорбата на единицу поверхности стенки.

Методом МК в большом каноническом ансамбле рассчитывались профили плотности и энергии адсорбата; затем методом МД определялись коэффициенты диффузии и расклинивающее давление в порах. Для интегрирования уравнений движения использовался алгоритм Шефилда с шагом не более 10^{-14} с; общее время наблюдения составило не менее 2×10^{-8} с. Условия моделирования соответствовали равновесию объемных жидкости и пара при $T = 111$ К. Ширина поры изменялась от 2.0 до 6.0σ . Основное внимание уделялось влиянию неоднородности твердой стенки на диффузию адсорбата и расклинивающее давление в поре.

Рассматривались системы I, III, IV, V. Результаты для систем I и III показаны на рис. 5. Зависимость всех свойств адсорбата от ширины поры носит осциллирующий характер, что связано с изменением числа адсорбированных слоев. Коэффициенты продольной диффузии в системе с неоднородными стенками III существенно ниже, чем в соответствующей гладкой поре I. Подобное соотношение наблюдалось и между системами V и IV. Был сделан вывод, что

Рисунок 5: Зависимость средней плотности (а), конфигурационной энергии на одну молекулу (б), коэффициентов диффузии (в) и раскливающего давления (г) от ширины поры H в системах III и I.



неоднородности адсорбирующей стенки оказывают сильное влияние на движение молекул, препятствуя диффузии в параллельном стенке направлении, прежде всего в пристеночных слоях.

Для всех рассмотренных систем зависимость расклинивающего давления от ширины поры носит выраженный осциллирующий характер. Хотя слоистая структура адсорбата в неоднородных порах проявлена в меньшей степени, осцилляции расклинивающего давления в них выражены сильнее. Особенно заметные различия наблюдаются в области второго максимума на зависимости расклинивающего давления от ширины. Это, видимо, обусловлено тем, что неоднородности адсорбирующей поверхности препятствуют согласованию структур соседних адсорбированных слоев в узких порах, тем самым усиливая отталкивание между слоями на стадии их образования.

Задачей *шестой главы* является детальное исследование молекулярной структуры этана в гладкой поре шириной $8.0\sigma_{CH_3}$. Взаимодействие CH_3 группы со стенкой описывалось потенциалом 9-3:

$$U_{sf}(z) = \frac{3\sqrt{3}}{2} \epsilon_{sf} \left(\left(\frac{\sigma_{sf}}{z} \right)^9 - \left(\frac{\sigma_{sf}}{z} \right)^3 \right), \quad (3)$$

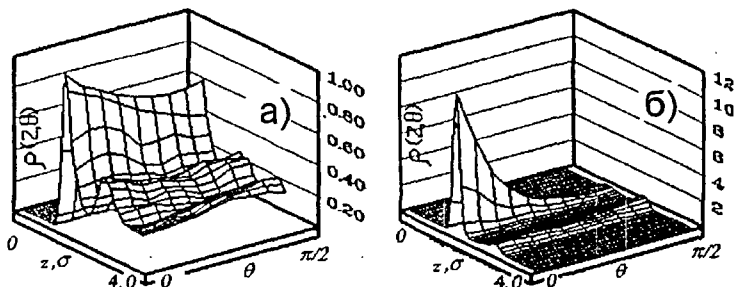
где z — расстояние от стенки, σ_{sf} и ϵ_{sf} — параметры потенциала. Методом МК в каноническом ансамбле рассчитывались полные пространственные функции распределения этана:

$$\rho(z, \theta) = \frac{dN(z, \theta)}{\sin \theta l_x l_y dz d\theta}, \quad (4)$$

где $dN(z, \theta)$ — среднее число молекул, центры масс которых попадают в слой $z \div z + dz$ и ориентированных под углом $\theta \div \theta + d\theta$ по отношению к перпендикулярной стенкам оси z . Рассматривалась зависимость $\rho(z, \theta)$ от средней плотности этана, силы адсорбционного поля и температуры. Плотность этана изменялась от 0.1 до $0.5\sigma_{CH_3}^{-3}$, сила адсорбционного поля варьировалась путем изменения ϵ_{sf} от 2.0 до $8.0\sigma_{CH_3}$, температура менялась от 140 до 200К. Для изучения влияния геометрии молекулы на структуру адсорбата рассматривались аналогичные системы с гипотетическим флюидом (квазиэтаном), отличавшимся вдвое большим межцентровым расстоянием.

Полные пространственные функции распределения этана при $\rho = 0.37\sigma_{CH_3}^{-3}$, $\epsilon_{sf} = 4.0\sigma_{CH_3}$ и $T = 200K$ представлены на рис. 6. В пристеночном слое наблюдается ориентационная упорядоченность: $\rho(z, \theta)$ имеет два максимума, соответствующих нормальной ($\theta = 0$) и параллельной ($\theta = \pi/2$) ориентации молекул. При этом в системах с квазиэтаном максимум, соответствующий параллельной ориентации выражен намного сильнее. Доля молекул с параллельной ориентацией возрастает с уменьшением плотности и силы адсорбционного поля (ср. рис. 6а и 6б). Очевидно, это объясняется тем, что при нормальной преимущественной ориентации молекулы могут образовать более плотный пристеночный слой, чем при параллельной. Понижение температуры способствует увеличению доли молекул, ориентированных нормально стенкам. В системах с этаном при $\rho = 0.20$ и $0.37\sigma_{CH_3}^{-3}$ при повышении температуры в интервале 180 – 160К наблюдались ориентационные переходы, приводящие к резкому увеличению доли молекул, ориентированных нормально стенкам поры.

Рисунок 6: Полные пространственные функции распределения этана $\rho(z, \theta)$ в системе со средней плотностью $\rho = 0.37\sigma_{\text{СН}_3}^{-3}$ $\epsilon_{\theta-3} = 4.0\epsilon_{\text{СН}_3}$ а) — $T = 200\text{K}$, б) — $T = 140\text{K}$.



Ориентационные переходы не наблюдались в системах с квазиэтаном, также как и при повышении плотности до $\rho = 0.50\sigma_{\text{СН}_3}^{-3}$.

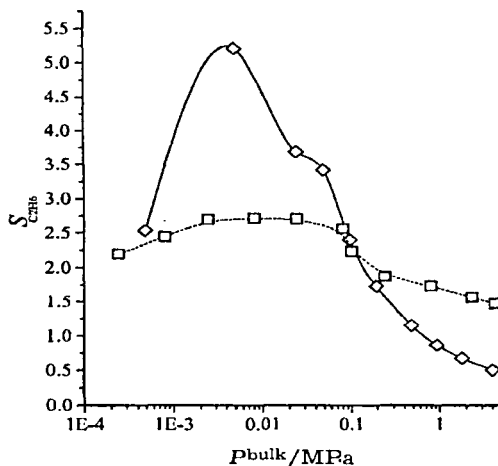
Изотермы селективности в системе метан – этан показаны на рис. 7. Так как этан сильнее взаимодействует со стенкой, при малых давлениях пора проявляет селективность к этану, причем S практически не зависит от состава объемного раствора. С заполнением пристеночного слоя начинается конкуренция за место около стенки, и так как этан лучше притягивается стенкой, на этой стадии селективность к этану растет. Максимум селективности поры к этану соответствует состоянию, в котором пристеночный слой почти заполнен, а в центральной части поры плотность адсорбата невелика. При дальнейшем повышении давления начинается вытеснение этана из поры, что объясняется тем, что метан имеет наименьший молярный объем; соответственно, селективность поры к этану быстро падает. Таким образом, зависимость S от давления проходит через максимум. Высота максимума существенно зависит от состава объемного раствора. Как можно видеть из рис. 7, максимум селективности к этану тем выше, чем больше содержание этана в объемном растворе. При больших давлениях, когда пора заполнена, наименьшая селективность отмечалась в при $y_{\text{СН}_4} = 0.5$.

Существенно иную картину можно наблюдать в системе метан – двуокись углерода. Поскольку энергии адсорбции молекул метана и CO_2 на графитовой поверхности примерно равны, коэффициент селективности в области малых давлений близок к единице. Так как участок поверхности, занимаемый молекулой CO_2 в наиболее энергетически выгодном параллельном стенке положении больше по площади, чем участок, занимаемый молекулой метана, то при близких энергиях адсорбции преобладание метана наблюдается уже при заполнении первого монослоя. Вследствии этого изотермы селективности к двухатомному компоненту для систем метан – двуокись углерода не имеют максимумов и являются монотонно убывающими функциями давления.

Основные результаты и выводы.

1. В настоящей работе поверхность угля моделировалась как гладкая одно-

Рисунок 7: Изотермы селективности поры графита $H = 6.0\sigma_{CH_4}$ при $T = 296.2\text{K}$ к этану системе метан-этан при различных составах равновесной объемной фазы. 1 - $y = 0.50$, 2 - $y = 0.75$, 3 - $y = 0.99$



Задачей завершающей, *седьмой главы* является моделирование адсорбции бинарных растворов метан – этан и метан – двуокись углерода в щелевидной графитовой поре шириной $h = 22.4\text{\AA}$ ($6.0\sigma_{CH_4}$). Методика исследования состояла в расчете зависимости парциальных плотностей компонентов от давления в объемном растворе при закреплённом составе последнего, что соответствует большинству экспериментальных методов. Основное внимание уделяется зависимости селективности адсорбции и молекулярной структуры адсорбата от давления в равновесной объемной фазе и ее состава. Селективность к компоненту i выражается коэффициентом $S_i = (x_i(1-y_i))/(y_i(1-x_i))$, где x_i — мольная доля i того компонента в поре, y_i — в объемном растворе.

родная стенка, а также как грань кристаллической решетки графита, содержащей дефекты типа вакансий и включений атомов кислорода, серы, азота. Были рассчитаны условия равновесия жидкость – пар для метана в порах углей. Показано, что микроструктура адсорбирующей поверхности может оказывать влияние на условия двухфазного равновесия, особенно заметное в тех случаях, когда капиллярной конденсации не предшествует образование адсорбированных на стенках поры монослоев, причем давление насыщенного пара в порах с неоднородными стенками в этом случае оказалось ниже, чем в соответствующих однородных порах. Общее сравнение хода изотерм адсорбции метана в модельных порах углей различной стадии метаморфизма и соответствующих гладких порах дает возможность предположить, что в настоящее время метод МК может быть применен для описания адсорбции в антрацитах, но едва ли будет перспективным в случае более молодых, например, бурых, углей.

2. Были измерены температуры затвердевания метана в порах с однородными и неоднородными стенками. Выделялись три основных фактора, влияющих на изменение температуры затвердевания метана в порах по сравнению с объемной: сила адсорбционного поля, ширина поры, энергетическая гетерогенность стенок поры. Показано, что усиление адсорбционного поля ведет к повышению температуры затвердевания адсорбата, тогда как неупорядоченные дефекты адсорбирующей поверхности способствуют понижению температуры затвердевания и могут качественно изменить зависимость температуры затвердевания от ширины поры. Была проведена оценка влияния давления на температуру затвердевания метана; оказалось, что для метана в порах температура затвердевания быстрее возрастает с повышением давления, чем для объемного метана.

3. Определены коэффициенты диффузии и расклинивающее давление метана в порах углей. Показано, что микроструктура адсорбирующей поверхности оказывает весьма существенное влияние на характер движения молекул в узких порах и определяет характер зависимости коэффициентов диффузии от ширины поры. Коэффициенты продольной диффузии метана в узких порах углей оказались значительно меньше, чем в соответствующих порах с однородными стенками. Напротив, в неоднородных порах отмечалось более интенсивное движение молекул в направлении, нормальном стенкам. Амплитуда изменения расклинивающего давления в зависимости от ширины поры оказалась значительно больше в случае неоднородных пор, в предельных случаях она заведомо превышает предел механической прочности каменных углей.

4. Была подробно исследована молекулярная структура этана в гладких челевидных порах. Ориентационная упорядоченность адсорбата наблюдалась, в основном, в пристеночном адсорбированном слое. Обнаружилось, что увеличение плотности адсорбата, силы адсорбционного поля и понижение температуры способствуют увеличению доли молекул этана в пристеночном слое, ориентированных нормально по отношению к стенкам. При понижении температуры в системах, плотность которых значительно ниже, чем плотность жидкого этана, обнаружилась тенденция к ориентационному переходу в первом слое, в результате которого нормальная по отношению к стенкам ориентация

молекул становится абсолютно предпочтительной. Ориентационные переходы не отмечались при плотности адсорбата, близкой к плотности жидкого этана, а также при замене этана гипотетическим флюидом, отличающемся большей длиной молекулы.

5. Было проведено моделирование адсорбции бинарных растворов метан – этан и метан – двуокись углерода в щелевидной графитовой поре. Было обнаружено, что в системе метан – этан, где двухатомный компонент сильнее взаимодействует со стенкой, зависимость селективности поры к этану от давления в равновесной объемной фазе проходит через максимум, соответствующий состоянию, в котором пристеночный слой практически заполнен, второй слой заполнен примерно наполовину. При этом высота максимума коэффициента селективности поры к этану зависит от состава объемного раствора, возрастающая с увеличением в нем мольной доли этана. В системе метан – двуокись углерода, где энергии адсорбции компонентов близки между собой, селективность монотонно убывает с возрастанием давления и практически не зависит от состава равновесной объемной фазы.

Список публикаций по теме диссертации.

Vishnyakov A., Piotrovskaya E.M., Brodskaya E.N. *Monte Carlo computer simulation of adsorption of diatomic fluids in slit-like pores*. Langmuir, 1996, V. 12, p. 3643–3649.

Вишняков А., Пиотровская Е.М., Бродская Е.Н. *Исследование адсорбции двухатомных флюидов в плоских порах методом Монте-Карло. Профили локальной плотности*. Журнал Физической Химии, 1996, т. 70, N 10, с. 1856–1860.

Вишняков А., Пиотровская Е.М., Бродская Е.Н. *Локальная энергия и ориентация двухатомных молекул, адсорбированных в узких порах*. Журнал Физической Химии, 1996, т. 70, N 11, с. 2056–2060.

Вишняков А. М., Пиотровская Е. М., Бродская Е. Н. Молекулярная структура и термодинамические свойства этана в узких порах. Всероссийская научная конференция по теории массообменных процессов в химической технологии. Тезисы докладов. Уфа, 1996. с. 95.

Vishnyakov A., Piotrovskaya E.M., Brodskaya E.N. *Capillary condensation and molecular structure of methane in anthracite pores*. 9th International Conference on surface and Colloid Science, Sofia, 1996, Poster Paper 147.B1., Book of Abstracts p. 88.

Vishnyakov A., Piotrovskaya E.M., Brodskaya E.N. *Capillary condensation of ethane in coal pores*. 11th Nordic Symposium on Computer Simulation, Hillerod, 1997. Poster paper P22.

Вишняков А. *Плавление и затвердевание метана в щелевидных порах углей*. V Научная сессия УНЦХ, С.-Петербург, 1998.

Диссертационная работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 96-15-97399 по программе "Ведущие научные школы" и INTAS 96-1186, фондов Президента РФ и ISSEP.