

КРАТКАЯ АННОТАЦИЯ РАБОТЫ

Исследование процесса адсорбции H_2 на алюмофосфатных цеолитах AIPO методами Монте-Карло

Грнев Иван Васильевич

Введение

Микропористые цеолиты обладают уникальными адсорбционными и каталитическими свойствами благодаря наличию каналов молекулярного размера, образованных периодической структурой. Особое место занимают семейство синтетических алюмофосфатных цеолитов AIPO, которые обладают постоянным элементным составом решетки при большом разнообразии структур. Алюмофосфатные цеолиты AIPO в последнее время находят все большее применение в гетерогенном катализе в качестве носителя активного компонента. Учитывая тот факт, что предшествующей стадией любой каталитической реакции является этап адсорбции реагентов, исследования посвященные моделированию поведения сорбированной фазы представляют собой важную фундаментальную задачу для гетерогенного катализа. Использование для этих целей адсорбции H_2 при 77 К позволяет сопоставить результаты расчетов с экспериментальными данными, как в широкой области изотермы Генри, так и в области больших давлений.

Численные методы моделирования многопараметровых систем нашли широкое применение в различных областях знаний. Можно полагать, что наиболее эффективными инструментами для моделирования адсорбционных систем (сорбат-сорбент) являются методы Монте-Карло. В основе алгоритма метода Монте-Карло [1,2] для большого канонического ансамбля (ММК БКА) лежит задание правил расчета (или по-другому функционала) полного адсорбционного потенциала взаимодействия изучаемой системы $U(r^n)$. Такой функционал, в простейшем случае, определяется выбранными моделями и константами парного взаимодействия частиц. В случае алюмофосфатных цеолитов, наиболее рационально использовать модельную систему AIPO - H_2 для определения констант парного межмолекулярного взаимодействия, для последующего перехода к изучению реальных более сложных в адсорбционном плане каталитических систем, например разложение N_2O [3]. Кроме того, можно ожидать, что проведенные исследования будут представлять интерес для детализации каталитических гетерогенных процессов гидрирования.

Цель работы

Целью работы является исследование поведения адсорбированного водорода в микропористом пространстве алюмофосфатных цеолитов AIPO с помощью методов Монте-

Карло и детализация межмолекулярного взаимодействия сорбат-сорбент в широком интервале давлений. Сопоставление результатов моделирования с экспериментальными данными по адсорбции H_2 при 77 К позволит уточнить параметры парного взаимодействия.

Основные задачи

Для достижения указанной цели, проект необходимо разбить на следующие последовательно решаемые задачи:

- 1) Формализация алгоритма ММК БКА в виде программного кода.
- 2) Поиск оптимальных параметров ММК БКА, обеспечивающих приемлемую достоверность результатов и скорость расчета.
- 3) Определение функционала для полного потенциала взаимодействия $U(r^n)$, на основе ранее полученного потенциала для области изотермы Генри.
- 4) Расчет изотерм адсорбции H_2 при 77 К для интервала давлений от области Генри (5 мм. рт. ст.) до атмосферного и сопоставление с экспериментальными данными.
- 5) Корректировка параметров используемых парных потенциалов по результатам сопоставления данных, поиск оптимальных параметров.

Предполагаемые подходы к решению задач (этапы исследований)

Этапы исследования предполагают последовательное решение поставленных задач, используя следующие подходы:

- 1) Формализация алгоритма ММК БКА в виде программного кода на языке программирования Wolfram Mathematica.
- 2) Обзор литературы и тестовые вычисления, с последующим выбором оптимальных параметров алгоритма ММК БКА (V и ΔV – объем всей моделируемой ячейки и единичной ячейки, δ – величина смещения, используемая в алгоритме Метрополиса, N и M – количество испытаний и шагов внутри одного испытания).
- 3) Формализация алгоритма расчета полного потенциала взаимодействия $U(r^n)$ и его реализация на языке программирования Wolfram Mathematica, на основе ранее полученного потенциала для области изотермы Генри и парного межмолекулярного потенциала взаимодействия H_2 .
- 4) Расчет изотерм адсорбции H_2 при 77 К для структур исследуемых алюмофосфатов и сопоставление с экспериментальными данными.
- 5) Корректировка параметров используемых парных потенциалов по результатам, возврат к этапу 3.

Имеющийся научный задел; экспериментальное оборудование

К настоящему времени измерены экспериментальные изотермы адсорбции H_2 и N_2 при 77 К на приборе DigiSorb-2600 на образцах цеолитов AIPO-5, -36, -11, -8. Рентгенофазовый анализ цеолитов AIPO проводили на дифрактометре ARL X'TRA с монохроматизированным $CuK\alpha$ – излучением. Получен функционал и формализован в виде программного кода в пакете Wolfram Mathematica для определения потенциала полного адсорбционного взаимодействия AIPO- H_2 для области изотермы Генри. На основе этого функционала определены формы и объемы микроканалов цеолитов, которые могут быть использованы в ходе выполнения проекта для задания ячеек Монте-Карло. По результатам исследований свойств цеолитов в отношении сорбции молекулярного водорода опубликовано 5 статей в рецензируемых изданиях.

Список опубликованных работ.

- 1) Р.А. Шутилов, И.В. Грнев, О.В. Кихтянин, В.Ю. Гаврилов. Исследование адсорбции молекулярного водорода при 77 К на алюмофосфатных цеолитах. // Кинетика и катализ, 2012, Т. 53. №1. С.141-149.
- 2) И.В. Грнев, В.Ю. Гаврилов. Расчет констант Генри адсорбции молекулярного водорода при 77 К на алюмофосфатных цеолитах с различными размерами микроканалов. // Журнал физической химии, 2014. т. 88. № 1. С. 98-105.
- 3) И.В. Грнев, В.Ю. Гаврилов. Адсорбционное взаимодействие в системе молекулярный водород – алюмофосфатный цеолит AIPO-5. Журнал физической химии, 2015, Т. 89. № 3, с. 490-496.
- 4) I.V. Grenev, V.Yu. Gavrilo. Calculation of microchannel parameters in aluminophosphate zeolites. Microporous and mesoporous materials, 2015, V. 208, P. 36-43.
- 5) I.V. Grenev, V.Yu. Gavrilo. Adsorption interaction in H_2 – ZSM-5 system and calculation of the zeolite microchannel parameters. // Microporous and mesoporous materials, 2016, V. 226, P. 146-152.

Цитируемая литература

- 1) М.Р.Аllen, D.J.Tildesley. Computer simulation of liquids. Clarendon Press, Oxford, 1987.
- 2) В.М.Замалин, Г.Э.Норман, В.С.Филинов. Метод Монте Карло в статистической термодинамике. Москва, Наука, 1977. 228 с.
- 3) W. Wei, J. A. Moulijn, G. Mul // Micropor. Mesopor. Mater. 2008. V. 112, № 1-3. P. 193.