

УДК 544.723.2.023.221

М. А. Голубчиков*, А. В. Колнооченко, И. В. Лебедев, Н. В. Меньшутина

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, корп. 1

* e-mail: golubchikov.mihail@gmail.com

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА МОНОМОЛЕКУЛЯРНОЙ АДСОРБЦИИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ В ПОРИСТЫХ ТЕЛАХ КЛЕТОЧНЫМ АВТОМАТОМ МАРГОЛУСА

В ходе данной работы исследовался процесс адсорбции активного вещества на поверхности пористого тела. Представлена модель процесса адсорбции в пористых телах на основе вероятностного клеточного автомата с окрестностью Марголуса. Представлены программная реализация и результаты численного моделирования процесса адсорбции по модели Ленгмюра.

Ключевые слова: клеточный автомат, адсорбция, пористое тело, адсорбционное равновесие

В настоящее время в промышленности широко используются различные пористые материалы в качестве матриц-носителей. Примером такой системы может служить катализатор химической реакции, адсорбированный на поверхности пористой структуры или биоразлагаемый пористый материал с активным веществом в качестве носителя лекарственных средств [1, 2, 3].

Актуальной задачей является моделирование процесса адсорбции активных веществ на поверхности внутри пористого тела с целью определения времени заполнения поверхности пористого тела активным веществом при различных условиях.

Процесс адсорбции на поверхности внутри пористых тел хорошо еще не изучен, так как большое влияние на него оказывают молекулярные взаимодействия, а также структура пористого тела и диффузия веществ внутри. В работе использована модель мономолекулярной адсорбции как первая модель, основанная на простой, физически обоснованной модели процесса адсорбции, и клеточный автомат – простой и эффективный способ моделирования, благодаря своей гибкости он способен довольно точно описывать самые различные процессы в любом размере [4, 5].

Процесс адсорбции смоделирован на основе вероятностного клеточного автомата с окрестностью Марголуса. В статье также рассматривается разработанный кроссплатформенный программный комплекс, который позволяет моделировать процесс адсорбции веществ в зависимости от внешних условий и структуры пористого тела.

Модель мономолекулярной адсорбции Ленгмюра

В основе работы лежит модель физической адсорбции с образованием монослоя. Физическая адсорбция является обратимым процессом, условие равновесия определяется равными скоростями адсорбции молекул адсорбтива А на

вакантных местах поверхности адсорбента S^* и десорбции — освобождения адсорбата из связанного состояния $A-S$:



Уравнение адсорбционного равновесия:

$$K = \frac{[A-S]}{[S^*][A]} = \frac{\theta}{(1-\theta)C}$$

где K – константа адсорбционного равновесия, $[A-S]=\theta$ и $[S^*]=(1-\theta)$ – доли поверхности адсорбента, занятые и незанятые адсорбатом, а $[A]=C$ – концентрация адсорбтива.

Количественно процесс физической мономолекулярной адсорбции описывается уравнением Ленгмюра:

$$\theta = \frac{KC}{1+KC}$$

Принимая допущение о равновесии между фазами, для адсорбции при постоянной температуре можно использовать фундаментальное уравнение, изотерму Вант-Гоффа, которое дает следующее выражение, которое часто используется для определения энтальпии ΔH и энтропии ΔS адсорбции из экспериментальных данных:

$$-RT \ln(K) = \Delta H - T\Delta S$$

Описание клеточного автомата

Для моделирования процессов массопереноса и адсорбции веществ в пористых телах была разработана следующая модель, основанная на вероятностном клеточном автомате с окрестностью Марголуса:

- Система представлена в виде поля с линейным размером N клеток;
- Каждая клетка имеет четыре клетки-соседа (окрестность фон Неймана);
- Расчет идет итеративно, процессы, протекающие на каждой итерации,

принимаются как идущие в один момент времени;

- Каждая клетка может находиться в одном из следующих состояний:
 - E – растворитель, среда;
 - M1...MN – растворенное активное вещество;
 - S – неподвижное вещество (пористое тело);
- Между веществами существует энергия взаимодействия, которая представлена в виде матрицы взаимодействий;
- Система разбивается на блоки размером 2x2 клеток;
- Используется два разбиения системы на блоки от шага к шагу, таким образом организуется частичное перекрывание блоков, используемых на соседних шагах, которые чередуются (рис. 1):
 - четное разбиение;
 - нечетное разбиение;
- Задаются правила для отдельных блоков, по которым каждый блок с определенной вероятностью может (рис. 2):
 - повернуться против часовой стрелки (ccw);
 - повернуться по часовой стрелке (cw);
 - остаться в исходном состоянии (nm);
- Вероятности поворота блока зависят от энергии блока после поворота;
- Клетки с состоянием «неподвижное вещество» при повороте блока не перемещаются, в этом случае в повороте участвуют оставшиеся клетки блока;
- Если при повороте блока клетка с состоянием «растворенное активное вещество» будет занимать пространство клетки с состоянием «неподвижное вещество», то такой поворот считается невозможным;
- Клетка с состоянием «растворенное активное вещество» считается адсорбированной, если соседняя клетка находится в состоянии «неподвижное вещество». Таким образом, модель описывает случай мономолекулярной адсорбции.

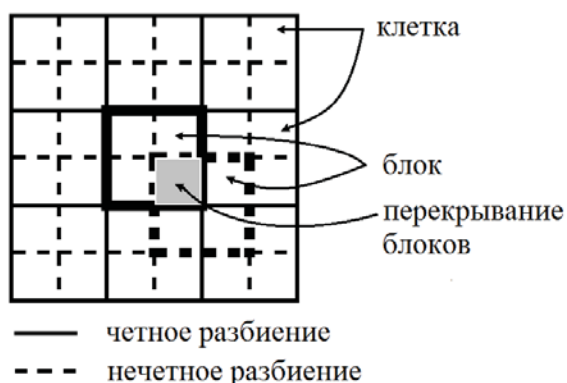


Рис. 1. Перекрывание блоков при четном и нечетном разбиениях решетки автомата

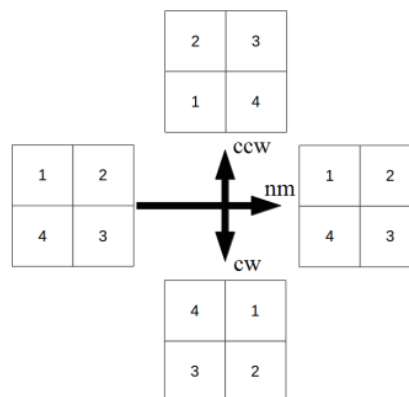


Рис. 2. Блок может повернуться против (ccw), по часовой стрелке (cw), или остаться в исходном состоянии (nm)

Энергии взаимодействия между веществами определяются по справочным данным либо экспериментальными путем.

На каждом шаге разбиения для каждого блока проводится следующий расчет:

Определяются возможности поворота против часовой и по часовой стрелке. Для каждого доступного варианта вычисляется энергия блока как сумма энергий всех возможных связей внутри блока, а также с соседями из смежных блоков. Энергии связи между клетками с различным состоянием постоянны при постоянных условиях и задаются в виде матрицы:

$$\varepsilon_{ij} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{EE} & \varepsilon_{EM} & \varepsilon_{ES} \\ \varepsilon_{EM} & \varepsilon_{MM} & \varepsilon_{MS} \\ \varepsilon_{ES} & \varepsilon_{MS} & \varepsilon_{SS} \end{pmatrix}.$$

Вычисляется статическая сумма Z при всех возможных поворотах и вероятности P_j поворота блока как отношение энергии блока после поворота к статической сумме:

$$Z = \sum_j e^{\frac{-E_j}{RT}}$$

$$P_j = \frac{1}{Z} e^{\frac{-E_j}{RT}}$$

Программная реализация

Такая модель легла в основу программного комплекса, который состоит из нескольких частей: модуль подготовки входных данных, расчетный модуль, модуль обработки расчетных данных и модуль визуализации.

Модуль подготовки входных данных представляет собой интерфейс для задания размеров и пористости твердого тела, количества активного вещества в объеме, матрицы взаимодействия веществ и условий проведения расчета.

Расчетный модуль реализует алгоритм расчета адсорбции в системе до наступления адсорбционного равновесия с помощью вероятностного клеточного автомата с окрестностью Марголуса, сохранение

промежуточных данных, проверку выполнения закона сохранения массы в системе.

Модуль обработки расчетных данных строит кинетику мономолекулярной адсорбции активного вещества на поверхности пористого тела, а также графики Вант-Гоффа в координатах логарифма константы равновесия от обратной температуры.

Модуль визуализации позволяет наглядно проследить за системой в разные моменты времени.

Программный комплекс реализован с помощью кроссплатформенных языков программирования Java, C++ и Python, таким образом нет ограничений по выбору платформы для проведения расчетов.

Результаты расчета, обсуждение и развитие

Был проведен численный расчет и сравнение с экспериментальными данными процесса адсорбции нафталина на поверхности кремниевого аэрогеля в среде сверхкритического диоксида углерода плотностью 403 кг/м^3 и адсорбции бекламетозола в среде сверхкритического диоксида углерода плотностью 807 кг/м^3 .

Размеры поля клеточного автомата 200 на 200 клеток, что соответствует 0.2 на 0.2 мкм или 0.04 мкм². Размеры аэрогеля 100 на 100 клеток, что соответствует 0.1 на 0.1 мкм или 0.01 мкм². Пористость аэрогеля 95%. Энтальпия адсорбции нафталина -12 кДж/мольК, энтропия -18 Дж/моль. Энтальпия адсорбции бекламетозола -85 кДж/мольК, энтропия -4 Дж/моль.

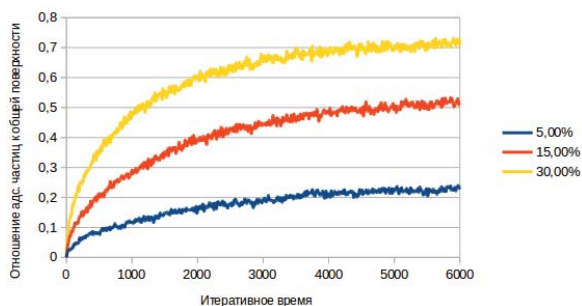


Рис. 3. Кинетика адсорбции нафталина при 60°C и 5%, 15% и 30% начальной объемной доли

Расчеты проводились при температурах 40°, 50°, 60°, 70°, 80°C и с начальными объемными долями растворенного вещества от 2.5 до 50% с шагом 2.5%.

На рис. 3 представлена кинетика адсорбции нафталина при 60° С и 5%, 15% и 30% начальной объемной доли. Можно заметить, что с ростом концентрации увеличивается количество адсорбированных частиц. На рис. 4 представлена кинетика адсорбции нафталина с 15% начальной объемной долей и 40°, 60° и 80°C. Заметно, что повышение температуры негативно сказывается на адсорбции нафталина. На рис. 5 представлена изотерма адсорбции при T=40°, 60° и 80°C. Также, как и в предыдущем случае, с ростом температуры

ухудшается адсорбция. Такой эффект можно объяснить двумя вещами:

- 1) С ростом температуры увеличивается внутренняя и кинетическая энергии молекул.
- 2) Энтропия адсорбции отрицательная, а так как система стремится к минимуму энергии, то с ростом температуры переход вещества в адсорбированное состояние становится все менее выгодным.

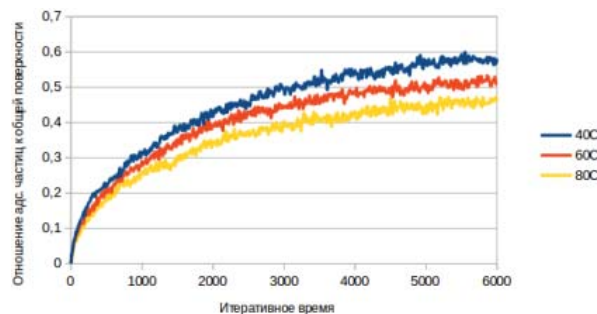


Рис. 4. Кинетика адсорбции нафталина с 15% начальной объемной долей и 40°, 60° и 80°C

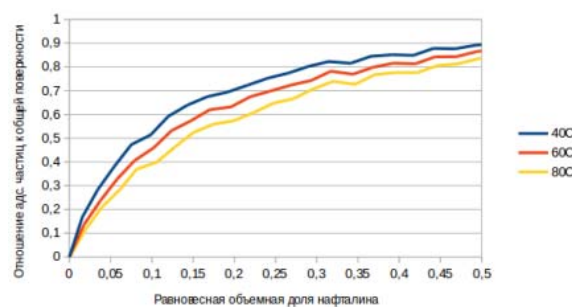


Рис. 5. Изотерма адсорбции нафталина при T = 40°, 60° и 80°C

На рис. 6 представлена кинетика адсорбции бекламетозола при 60° С и 5%, 15% и 30% начальной объемной доли. Можно заметить, что с ростом начальной концентрации увеличивается количество адсорбированных частиц. На рис. 7 представлена кинетика адсорбции бекламетозола с 15% начальной объемной долей и 40°, 60° и 80° С. Заметно, что изменение температуры не влияет на адсорбцию бекламетозола. На рис. 8 представлена изотерма адсорбции при T=40°, 60° и 80°C. Также, как и в предыдущем случае, изменение температуры практически не влияет на адсорбцию. Такой эффект можно объяснить тем, что бекламетозол очень хорошо адсорбируется, энтальпия адсорбции у него очень большая.

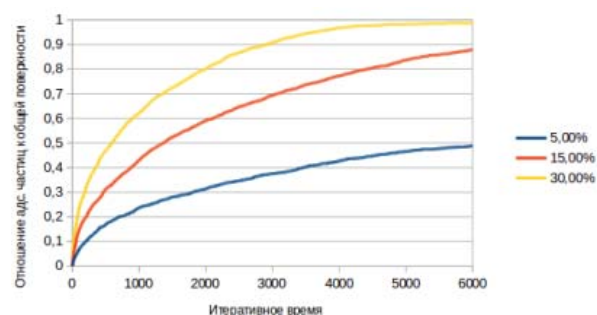


Рис. 6. Кинетика адсорбции бекламетозола при 60°C и 5%, 15% и 30% начальной объемной доли

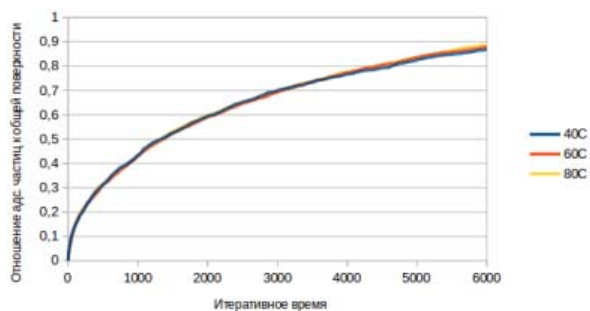


Рис. 7. Кинетика адсорбции бекламетозола с 15% начальной объемной долей и 40°, 60° и 80°C

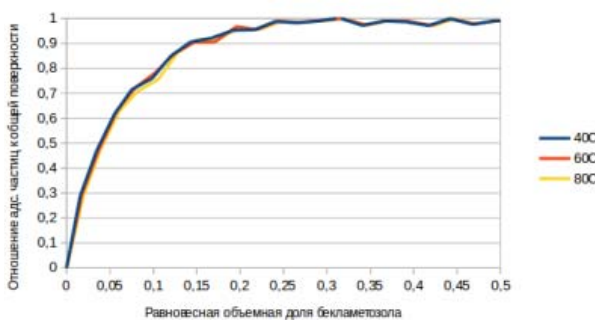


Рис. 8. Изотерма адсорбции бекламетозола при T = 40°, 60° и 80°C

После всех расчетов был построен график Вант-Гоффа, зависимость логарифма константы адсорбционного равновесия от обратной температуры (рис. 9, 10). По полученному графику определены энтальпия и энтропия адсорбции, и они были сравнены с экспериментальными данными (табл. 1).

Полученные данные по адсорбции нафталина с высокой точностью совпадают с экспериментальными, что доказывает работоспособность модели. А данные по адсорбции бекламетозола не совпадают с экспериментальными, значит, для сильно адсорбирующихся активных веществ не стоит ожидать достоверных данных об энергиях адсорбции, так как адсорбция происходит очень сильно, константа равновесия большая и практически не зависит от температуры. График

Вант-Гоффа в этом случае не дает хороших результатов.

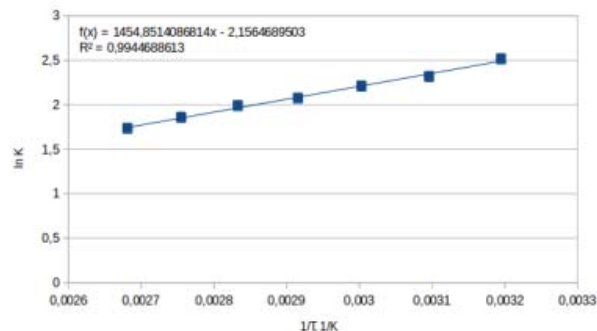


Рис. 9. График Вант-Гоффа для проведенного численного расчета адсорбции нафталина

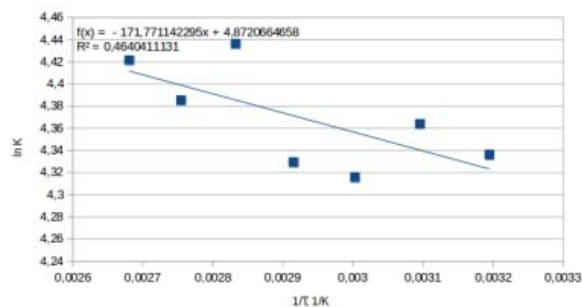


Рис. 10. График Вант-Гоффа для проведенного численного расчета адсорбции бекламетозола

Таблица 1. Сравнение результатов эксперимента и модели

	Нафталин		Бекламетозол	
	$\Delta H/R$, К	$\Delta S/R$	$\Delta H/R$, К	$\Delta S/R$
Эксперимент	-1443	-2.165	-10223	-0.48
Модель	-1455	-2.156	-172	4.872

Предполагается развитие данного программного продукта: оптимизация кода программного модуля отвечающего за процесс расчета с помощью клеточного автомата, усложнение модели адсорбции, создание сервера с базой данных для задания и хранения расчетных данных и результатов обработки расчетов.

Голубчиков Михаил Александрович, аспирант кафедры кибернетики химико-технологических процессов, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва

Колнооченко Андрей Викторович, к. ф.-м. н., н. с. Международного учебно-научного центра фармацевтических и биотехнологий, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва

Лебедев Игорь Витальевич, инженер ОАО "ВНИИХТ", Россия, Москва

Меньшутина Наталья Васильевна, д. т. н., профессор кафедры кибернетики химико-технологических процессов, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва

Литература

1. Anglin E.J., Cheng L., Freeman W.R., Sailor M.J. Porous silicon in drug delivery devices and materials // Adv Drug Deliv Rev. 2008. Vol. 60 №11. P.1266-1277.
2. Trewyn B.G., Slowing I.I., Giri S., Lin V.S.-Y. Mesoporous silica nanoparticle based controlled release, drug delivery, and biosensor systems // Chem. Comm. 2007. P. 3236-3245.

3. Bjorklund R. B., Zangoie S., Arwin H. Adsorption of Surfactants in porous silicon films // *Langmuir*. 1997. Vol. 13. № 6. P. 1440-1445.
4. Csahyk Z., Vicsek T. Lattice gas model for collective biological motion // *Physical Review A*. 1995. Vol. 52. №5. P. 5297-5303.
5. Малинецкий Г.Г., Степанцев М.Е. Моделирование движения толпы при помощи клеточных автоматов // *Известия ВУЗов. Сер. Прикладная нелинейная динамика*. 1997. Т. 5. С. 75-79.

*Golubchikov Mikhail Alexandrovich *, Kolnoochenko Andrey Victorovich, Lebedev Igor Vitalievich, Menshutina Natalia Vasilievna*

D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

* e-mail: golubchikov.mihail@gmail.com

MODELING OF MONOMOLECULAR ADSORPTION OF ACTIVE SUBSTANCES IN POROUS SOLIDS WITH MARGOLUS CELLULAR AUTOMATA

Abstract

In the present study, the adsorption of the active substance on the surface of the porous body was investigated. The model of the adsorption process in porous solids is based on probabilistic cellular automaton with Margolus neighborhood. Presented software implementation and results of numerical simulation of the adsorption process by the Langmuir model.

Key words: cellular automata, adsorption, porous body, adsorption equilibrium