

УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ – НОВЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ СМЕСЕЙ ОТ ИЗОМЕРОВ ПРОПАНОЛА

© И. В. Запороцкова, Н. П. Поликарпова, Д. И. Поликарпов

Волгоградский государственный университет
Россия, 400062, Волгоград, Университетский пр., 100;
e-mail: irinazaporotskova@gmail.com

Обсуждается возможность применения углеродного наноматериала (нанотрубок) для очистки водно-этанольных смесей от нежелательных примесей высших спиртов, в частности от изомеров пропанола. Приводятся результаты расчетов процесса адсорбции молекул этанола, нормального пропанола и изопропанола на поверхность однослойной углеродной нанотрубки типа «armchair». Показана возможность адсорбции молекул изомеров пропанола на внешней поверхности нанотрубки малого диаметра и отсутствие адсорбции молекул этанола на поверхности нанотрубок, что свидетельствует о возможности селективной сорбции углеродными нанотрубками. Определены основные геометрические и электронно-энергетические характеристики полученных адсорбционных комплексов. Сделан вывод о возможности использования углеродных нанотрубок для сверхтонкой очистки водно-этанольных смесей от нежелательных примесей n- и изопропанола.

В этиловом спирте, используемом в фармацевтике, химической, электронной и пищевой промышленности, практически всегда присутствуют различные примеси. Многие из этих примесей присутствуют в малых количествах, однако они оказывают влияние на его органолептические показатели и токсические свойства. Содержание некоторых из них строго регламентируется [1, 2]. Используемый в пищевой промышленности этиловый спирт, независимо от способа его производства, содержит примесь пропилового спирта, который образуется совместно с этиловым спиртом в процессе сбраживания различного растительного сырья. Его невозможно полностью удалить методом ректификации. Он придает спиртосодержащим (например, водочным) изделиям неприятный вкус, относится к 3 классу опасности и негативно влияет на здоровье человека. Известно удаление органических примесей адсорбционным методом. В качестве адсорбентов используются природные минералы, угли и волокна. Однако фильтры на основе природных минералов не обеспечивают эффективной очистки водно-этанольных смесей от сивушных масел, представленных изопропиловым и изоамиловым спиртами. Поэтому наиболее эффективно приме-

ние адсорбентов на основе углерода, что обусловлено их гидрофобностью и позволяет избежать конкурентной адсорбции воды при удалении примесей из этанольных растворов. Для очистки водно-этанольных смесей широко применяются активированные угли, обладающие довольно развитой удельной поверхностью (до 1200 м²/г [3]) и регулируемой пористостью. На сегодняшний день потребителям предлагается несколько сотен угольных сорбентов, различающихся по способу получения, исходному материалу, форме и размерам зерен и др. [4, 5]. Тем не менее, в связи с необходимостью использования высококачественных водно-этанольных смесей существует актуальная потребность в разработке новых эффективных методов очистки спиртосодержащих жидкостей и поиск новых материалов, обладающих лучшими сорбционными качествами по сравнению с известными угольными сорбентами.

В настоящее время особые надежды в развитии многих областей науки и техники связывают с углеродными нанотрубками [6–11]. Нанотрубки – это вытянутые структуры, представляющие собой длинные (до нескольких микрометров) трубки диаметром в несколько нанометров, поверхность кото-

рых выполнена правильными шестичленными углеродными циклами (гексагонами). Их необычные свойства стали основой многих смелых технологических решений. Замечательная особенность углеродных нанотрубок связана с их уникальными сорбционными характеристиками [12]. Поскольку нанотрубка является поверхностной структурой, вся ее масса заключена в поверхности ее слоев. Поэтому углеродные нанотрубки имеют аномально высокую удельную поверхность (до $2600 \text{ м}^2/\text{г}$ [13]), что, в свою очередь, определяет особенности их сорбционных характеристик. Столь высокая удельная поверхность, а также значительно большее количество активных центров адсорбции за счет регулярной структуры, открывают возможность использования углеродных нанотрубок в фильтрах и других аппаратах химических технологий. Кроме того, сильно искривленная поверхность нанотрубки позволяет адсорбировать на ней достаточно сложные молекулы [14]. При этом эффективность углеродных нанотрубок по отношению ко многим атомам и молекулам во много раз превосходит активность самых распространенных на сегодняшний день угольных адсорбентов. Экспериментально доказана большая (по сравнению с графитовыми сорбентами) сорбционная активность углеродных нанотрубок по отношению к целому ряду металлов и их оксидов [15, 16], ряду атомов и молекул газообразных веществ [12], органических молекул [14], в том числе одноатомных спиртов нормального и изо строения [17]. В патенте на изобретение [18] представлен способ извлечения изопропилового спирта из водно-этанольных смесей путем пропускания смеси через адсорбент, в качестве которого используются углеродные нанотрубки, предварительно активированные путем нагрева при температуре $120\text{--}150^\circ\text{C}$. Очищенная водно-этанольная смесь была проанализирована методом газожидкостной хроматографии [19] и рассчитана степень очистки от изопропилового спирта. Представленное изобретение обеспечивает увеличение степени сорбции изопропилового спирта из водно-этанольных смесей при сохранении высокой поглотительной способности нанотрубок после многократной регенерации.

Экспериментальные результаты, доказавшие высокую сорбционную активность углеродных нанотрубок в отношении изомерных пропиловых спиртов, нуждались в теоретическом обосновании, что и стало целью настоящего исследования. Нами было выполнено компьютерное моделирование процессов адсорбционного взаимодействия молекул эта-

нола, нормального пропанола и изопропанола с однослойными углеродными нанотрубками типа «armchair» (6, 6). Выбор нанотрубки малого диаметра и, соответственно, большой кривизны поверхности, определен доказанным ранее влиянием кривизны поверхности на эффективность адсорбционного взаимодействия с большими органическими молекулами за счет одноцентрового нормального взаимодействия, позволяющего реализовать их множественную адсорбцию [14, 20], в отличие от адсорбции на плоских поверхностях графитовых сорбентов. Исследования выполнены в рамках модели молекулярного кластера с использованием полуэмпирического квантовохимического расчетного метода MNDO [21, 22], отлично зарекомендовавшего себя при расчетах молекул и твердых тел. В структуре молекул спиртов можно выделить несколько центров, которые, на наш взгляд, в состоянии обеспечить адсорбционную связь молекулы с поверхностью углеродной нанотрубки. Как известно, предельные одноатомные спирты имеют общую формулу $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$, или в общем радикальном виде R-OH [23, 24]. Кислород в гидроксильной группе, обладая значительной электроотрицательностью, оттягивает электронную плотность связи O-H в свою сторону, обеспечивая поляризацию связи. Поэтому, одним из активных центров молекулы спирта является атом кислорода гидроксильной группы атомы водорода углеводородного радикала также к взаимодействию с поверхностью нанотрубки за счет дисперсных сил, и, следовательно играет роль активных центров. Именно эти центры и были рассмотрены при моделировании процесса адсорбционного взаимодействия молекул спиртов с поверхностью углеродной нанотрубки.

Нами исследованы механизмы адсорбционного взаимодействия молекул нормального пропанола и изопропанола с углеродной нанотрубкой типа (6, 6). Молекулярный кластер нанотрубки содержал 96 атомов углерода, а оборванные связи на границе замыкались псевдоатомами, в качестве которых были выбраны атомы водорода. Процесс моделировали пошаговым приближением (с шагом 0.1 \AA) выбранной молекулы спирта к внешней поверхности углеродной нанотрубки вдоль нормали, проведенной к атому углерода поверхности, находящемуся в центре кластера. Геометрические параметры системы оптимизировали на каждом шаге. Рассмотрено одноцентровое нормальное взаимодействие для следующих вариантов присоединения молекул изомеров пропанола к атому углерода поверхности

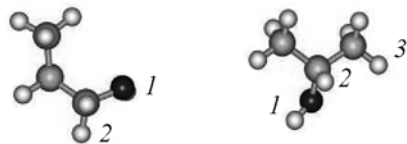


Рис. 1. Модели молекул *n*-пропанола (а) и изопранола (б) с указанием центров адсорбции.

нанотрубки: а) молекула присоединяется по нормали к внешней поверхности углеродной нанотрубки, используя активный центр 1 – атом кислорода; б) молекула присоединяется по нормали к внешней поверхности нанотрубки, используя центры 2 и 3 – атомы водорода углеводородного радикала молекулы спирта (рис. 1). В качестве примера на рис. 2 представлена модель адсорбционного взаимодействия нанотрубки (6, 6) и молекулы нормального пропанола с присоединением через адсорбционный центр 1.

В результате выполненных расчетов были построены профили поверхности потенциальной энергии взаимодействия (рис. 3, 4) и выявлены геометрические и энергетические особенности процесса адсорбции. Анализ результатов установил, что адсорбция возможна для всех вариантов взаимодействия нанотрубки с молекулами изомеров пропанола, что иллюстрируется наличием минимумов на кривых, находящихся в области отрицательных значений. Реализуется так называемая физическая адсорбция, так как расстояния адсорбции довольно велики. Основные параметры адсорбционного взаимодействия представлены в табл. 1.

Анализ геометрии взаимодействующих систем показал, что в процессе адсорбции происходит искажение цилиндрической симметрии углеродного тубулена: межатомные связи С–С нанотрубки в месте адсорбции молекулы спирта удлиняются в среднем на 5%, что приводит к появлению «выпуклости» на поверхности трубки с центром на атоме углерода, на который адсорбируется молекула пропанола.

Сравнение энергий адсорбции для различных вариантов взаимодействия молекул изопранола и нормального пропанола позволило определить наиболее активные адсорбционные центры этих молекул. Ими оказались центр адсорбции 1 для нормального пропанола ($E_{ад} -2.62$ эВ) и центр адсорбции 3 для изопранола ($E_{ад} -3.51$ эВ).

Было выполнено компьютерное моделирование процесса адсорбционного взаимодействия молекулы этанола с однослойной углеродной нанотрубкой типа (6, 6). Проведены MNDO-расчеты одноцентровых механизмов адсорбции молекулы на поверхности нанотрубки для следующих вариантов (рис. 5): а) молекула присоединяется по нормали к внешней поверхности углеродной нанотрубки, используя активный центр 1 – атом кислорода; б) молекула присоединяется по нормали к внешней поверхности нанотрубки, используя центр 2 – атом водорода углеводородного радикала молекулы спирта.

Процесс моделировали следующим образом: молекулу этанола пошагово (с шагом 0.1 Å) приближали к внешней поверхности углеродной нанотрубки вдоль нормали, проведенной к выбранному атому углерода поверхности молекулярного кластера трубки (6, 6). Расчеты позволили построить профи-

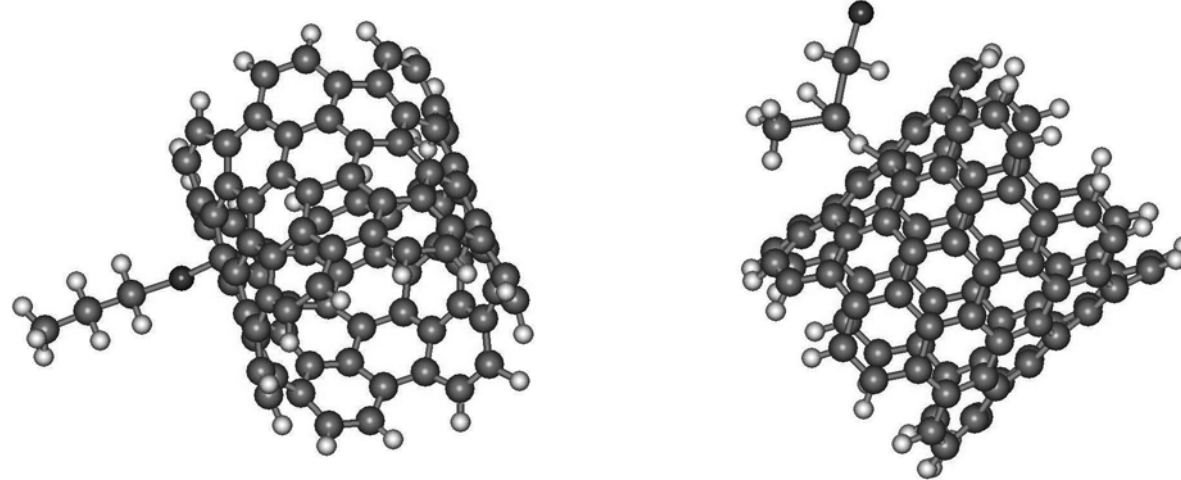


Рис. 2. Модели адсорбционного взаимодействия нанотрубки (6, 6) и молекулы *n*-пропанола с присоединением через адсорбционный центр 1 (а) и через адсорбционный центр 2 (б).

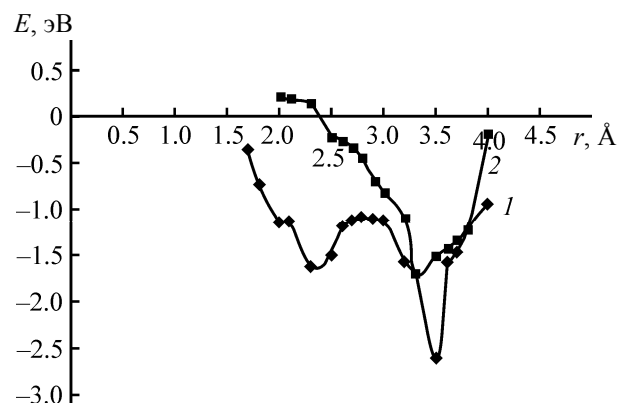


Рис. 3. Профили поверхности потенциальной энергии взаимодействия молекулы нормального пропанола с поверхностью углеродной нанотрубки (6, 6): 1 – присоединение через адсорбционный центр 1 молекулы; 2 – присоединение через адсорбционный центр 2 молекулы.

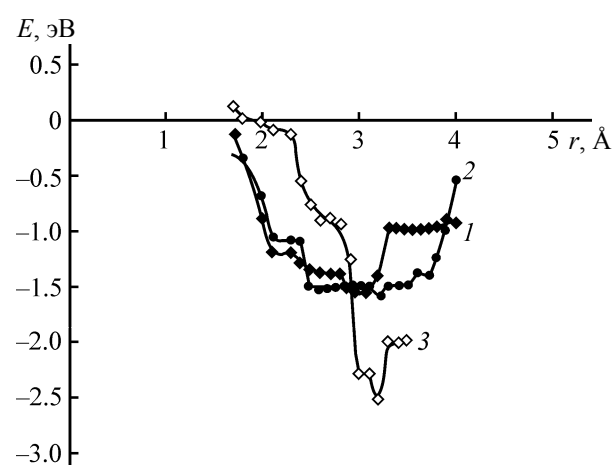


Рис. 4. Профили поверхности потенциальной энергии взаимодействия молекулы изопропанола с поверхностью углеродной нанотрубки (6, 6): 1 – присоединение через адсорбционный центр 1 молекулы; 2 – присоединение через адсорбционный центр 2 молекулы; 3 – присоединение через адсорбционный центр 3 молекулы.

ли потенциальной энергии взаимодействия (рис. 6). Анализ кривых установил факт отсутствия адсорбционного взаимодействия молекулы этанола и углеродной нанотрубки для обоих вариантов (кривые находятся в области положительных значений энергии). Таким образом, был получен важный вывод, доказывающий избирательность адсорбционной активности углеродных нанотрубок, что определяет возможность их использования для селективной сорбции примесей водно-этанольных смесей.

Для доказательства положительного влияния кривизны поверхности на эффективность сорбции

Таблица 1

Основные параметры адсорбционного взаимодействия углеродной нанотрубки (6, 6) с молекулами нормального пропанола и изопропанола для различных вариантов присоединения молекул к поверхности нанотрубки

Вариант адсорбционного взаимодействия	r , Å	$E_{\text{ад}}$, эВ
<i>n</i> -Пропанол: центр адсорбции 1	3.4	-2.62
<i>n</i> -Пропанол: центр адсорбции 2	3.5	-1.71
Изопропанол: центр адсорбции 1	3.2	-1.58
Изопропанол: центр адсорбции 2	3.1	-1.56
Изопропанол: центр адсорбции 3	3.2	-2.51

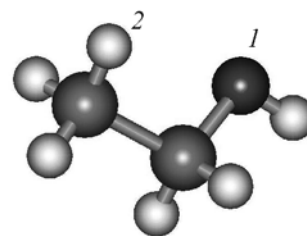


Рис. 5. Молекула этанола с указанием активных адсорбционных центров.

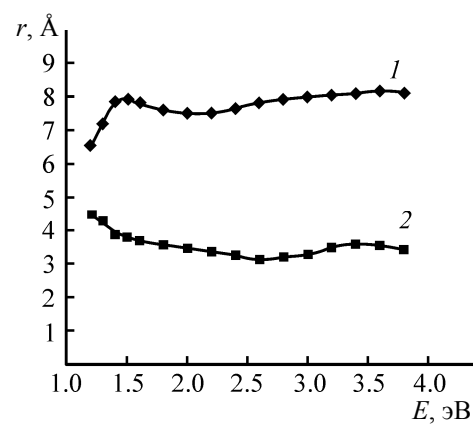


Рис. 6. Профили поверхности потенциальной энергии взаимодействия молекулы этанола с поверхностью углеродной нанотрубки (6, 6): 1 – присоединение через адсорбционный центр 1; 2 – присоединение через адсорбционный центр 2.

спиртов были выполнены MNDO-исследования процесса адсорбции нескольких молекул нормального пропанола на цилиндрической поверхности углеродной нанотрубки (6, 6) и плоской поверхно-



Рис. 7. Модель адсорбционного взаимодействия нанотрубки (6, 6) и двух молекул нормального пропанола.

Таблица 2

Основные параметры множественного адсорбционного взаимодействия молекул *n*-пропанола с углеродной нанотрубкой (6, 6) и графитовой плоскостью^а

Вид сорбента + число адсорбирующихся молекул	$r_{ад}$, Å	$E_{ад}$, эВ	n
Нанотрубка (6, 6) + 1 молекула	3.4	-2.62	–
Нанотрубка (6, 6) + 2 молекулы	2.5	-1.20	3
Графитовая плоскость + 1 молекула	3.3	-1.19	–
Графитовая плоскость + 2 молекулы	5.6	-0.70	8

Примечание. а) $r_{ад}$ – расстояние адсорбции, Å; $E_{ад}$ – энергия адсорбции, эВ; n – число углеродных гексагонов на поверхности сорбента между адсорбирующимися молекулами.

сти графитового сорбента. Были рассмотрены случаи последовательного присоединения двух молекул пропанола к нанотрубке по ее периметру и к графитовой плоскости на одинаковых расстояниях друг от друга, а именно, через три углеродных гексагона, используя адсорбционный центр 1 молекулы – атом кислорода (рис. 7). Анализ полученных результатов установил, что множественная адсорбция на выбранных расстояниях между адсорбирующимися молекулами возможна и эффективна на цилиндрической поверхности углеродной нанотрубки (табл. 2), в отличие от случая планарной графитовой поверхности, где адсорбция не наблюдалась. Выяснено, что молекулы нормального пропа-

нола могут адсорбироваться на атомах углерода графитовой плоскости, расположенных друг от друга на расстояниях не менее восьми гексагонов. Кроме того, сравнение величин энергии адсорбции при взаимодействии молекулы пропанола с нанотрубкой или графитовой плоскостью обнаружило большую сорбционную активность углеродной нанотрубки по отношению к выбранной молекуле спирта. Таким образом, можно утверждать, что большая кривизна поверхности нанотрубки существенно уменьшает влияние соседних молекул пропанола, присоединяющихся к поверхности, и положительно влияет на процесс адсорбции больших органических молекул. Это приводит к появлению более устойчивой многоцентровой системы нанотрубка–молекулы пропанола по сравнению с системой графит–молекулы пропанола.

Результаты выполненного компьютерного моделирования процессов взаимодействия молекул этанола, нормального пропанола и изопропанола, входящих в состав широко применяемых водно-этанольных смесей, показали, что адсорбционное взаимодействие между молекулами *n*- и изопропанола и поверхностью углеродной нанотрубки малого диаметра реализуется по механизму одноцентрового нормального взаимодействия для активных центров, расположенных на краях молекул. Адсорбционное взаимодействие между молекулой этанола и углеродной нанотрубкой отсутствует, что доказывает избирательность адсорбционной активности углеродных нанотрубок и определяет возможность их использования для селективной сорбции примесей водно-этанольных смесей, не затрагивая основного компонента смеси – этанола. Множественная адсорбция молекул изопропилового спирта на цилиндрической поверхности углеродной нанотрубки возможна и эффективна, в отличие от случая планарной графитовой поверхности, что объясняется существенным уменьшением влияния соседних молекул пропанола, присоединяющихся к поверхности, на процесс взаимодействия вследствие большой кривизны поверхности нанотрубки. Факт реализации физической адсорбции молекул изомеров пропанола на поверхности углеродных нанотрубок доказывает возможность эффективной и многократной регенерации сорбента, что обеспечит преимущества использования фильтра на основе нанотрубок в процессах очистки водно-этанольных смесей.

Работа выполнена в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 г.г. (соглашение № 14.В37.21.0080).

Список литературы

- [1] ГОСТ Р 51652–2000. Спирт этиловый ректифицированный из пищевого сырья. Технические условия.
- [2] ГОСТ Р 51723–2001. Спирт этиловый пищевой 95%-ный. Технические условия.
- [3] Крестинин А.В. // Рос. нанотехнол. 2007. Т. 2. № 5–6. С. 18.
- [4] Русьянова Н.Д. Углекислотная химия. М.: Наука, 2003. 316 с.
- [5] Когановский А.М., Клименко Н.А., Левченко Т.М., Рода И.Г. Адсорбция органических веществ из воды. Л.: Химия, 1990. 256 с.
- [6] Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Eklund P.C. Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes. **Город:?** Academic Press Inc., 1996. 965 p.
- [7] Saito R., Dresselhaus M.S., Dresselhaus G. Physical properties of carbon nanotubes. **Город:?** Imperial College Press, 1999. 251 p.
- [8] Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Avouris P. Carbon nanotubes: synthesis, structure, properties, and application. **Город:?** Springer-Verlag, 2000. 264 p.
- [9] Харрис П. Углеродные нанотрубки и родственные структуры. Новые материалы XXI века. М.: Техносфера, 2003. 336 с.
- [10] Дьячков П.Н. Углеродные нанотрубки: структура, свойства и применение. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. 294 с.
- [11] Запороцкова И.В. Углеродные и неуглеродные наноматериалы и композитные структуры на их основе: строение и электронные свойства. Волгоград: Изд. ВолГУ, 2009. 490 с.
- [12] Елецкий А.В. // Усп. физ. наук. 2004. Т. 174. № 11. С. 1191.
- [13] Елецкий А.В. // Рос. нанотехнол. 2007. Т. 2. № 5–6. С. 6.
- [14] Zaporotzkova I.V., Chernozatonskii L.A. // Mendeleev Commun. 2005. С. 227.
- [15] Гражданова С.С., Редькин А.Н., Телегин Г.Ф., Баженков А.В., Фурсова Т.Н. // ЖАХ. 2010. Т. 65. № 7. С. 699.
- [16] Запороцкова И.В., Прокофьева Е.В. // Физика волновых процессов и радиотехнические системы. 2010. Т. 13. № 1. С. 99.
- [17] Шогенов Ю.Х., Кучменко Т.А., Гражданова С.С. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т. 9. Вып. 3. С. 416.
- [18] Усанов Д.А., Сучков С.Г., Запороцкова И.В., Скрипаль А.В., Кузьмина Р.И., Панина Т.Г. Пат. № 2359918 (2009). РФ.
- [19] ГОСТ Р 51786–2001. Водки и спирт этиловый из пищевого сырья. Газохроматографический метод определения подлинности.
- [20] Запороцкова И.В., Чернозатонский Л.А. // Вестн. нов. мед. технол. 2005. Т. 12. № 2. С. 117.
- [21] Войтюк А.А. // ЖСХ. 1988. Т. 29. № 1. С. 138.
- [22] Dewar M.J.S., Thiel W. // J. Am. Chem. Soc. 1977. Vol. 99. P. 4899.
- [23] Зурабян С.Э., Колесник Ю.А., Кост А.А. Органическая химия. М.: Медицина, 1989. 432 с.
- [24] Химическая энциклопедия / Под ред. И.Л. Кнунянца, Н.С. Зефирова. М.: **Советская энциклопедия, год? Том? Стр.?**