

УДК 66.091.2

Е. Р. Бхандари, Э. М. Кольцова*

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

* e-mail: kolts@muctr.ru

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ И РАЗДЕЛЕНИЯ ВЕЩЕСТВ В НАНОПОРЕ МЕМБРАНЫ

Рассматривается модель гетерогенной химической реакции в нанопоре мембраны на примере углекислотной конверсии метана в синтез-газ. Моделирование основано на методах молекулярной динамики. Частицы движутся по законам классической механики, для межмолекулярного взаимодействия используется потенциал Леннарда-Джонса. Для моделирования гетерогенной реакции используется теория активных столкновений. Расчет движения частиц производился с привлечением алгоритмов параллельного вычисления.

Ключевые слова: молекулярная динамика, гетерогенная химическая реакция, степень превращения.

Мембранные технологии играют важную роль во многих технологических процессах, главным образом там, где требуется эффективное, малозатратное и экологически чистое разделение веществ. Большое значение мембраны имеют в таких отраслях, как очистка сточных вод, переработка отходов, очистка и разделение нефтепродуктов, химическая промышленность (разделение, концентрирование и т. д.). Одной из перспективных отраслей этих технологий является мембранный катализ. Он представляет собой процесс мембранного разделения, который совмещен с катализируемым химическим процессом (в качестве катализатора может служить как сама мембрана, так и нанесенное на нее каталитическое вещество).

Естественно, для достижения наибольшей эффективности реализации мембранных процессов необходимо улучшать характеристики существующих, в частности проектирование мембран с высокой селективностью, высокой термической и химической стабильностью.

Намного удобнее подбирать параметра для технологического с помощью моделирования явлений, происходящих в пористых структурах мембран. Благодаря проведению опытов с моделью, можно более эффективно использовать мембранные технологии.

Процесс рассматривается на примере реакции углекислотной конверсии метана в синтез-газ, которая является одной из важнейших химических реакций, пригодных для промышленного получения водорода и дающая начало синтезу углеводородов (жидкое топливо) и других технически ценных продуктов [1].

Данная модель является дополнением уже существующего программного комплекса [2], в котором методами молекулярной динамики реализовано перемещение вещества (одно- или двухкомпонентная смесь) в порах малого диаметра от 3 до 200 нм, длиной от 2 до 200 мкм.

Для начала моделирования необходимо заполнить конфигурационный файл. В него сходят: общие характеристики, информация о свойствах компонентов системы и информация о реакциях, протекающих в нанопоре.

Общие характеристики включают данные о температуре, давлении, диаметре и длине поры – по этой информации определяется количество частиц, участвующих в процессе, в соответствии с законом Менделеева-Клапейрона (1):

$$n = \frac{Na \cdot P \cdot V}{R \cdot T}, \quad (1)$$

где Na – число Авогадро ($Na = 6,022 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹), P – давление (Па), V – объем поры (м³), T – температура (К), R – универсальная газовая постоянная ($R = 8,31$ Дж/(моль·К)).

В качестве модели выбрана цилиндрическая пора, соответственно объем рассчитывается следующим образом (2):

$$V = l \cdot \pi \cdot r^2, \quad (2)$$

где l – длина поры (м), r – радиус поры (м).

Информация о свойствах компонентов системы включает данные о массе и газокинетическом радиусе.

Информация о реакциях должна содержать название исходных компонентов, продуктов реакции, количество моль продуктов, а также энергию активации каждой реакции.

Средняя скорость частиц рассчитывается из распределения Максвелла-Больцмана (3). После вычисления средней скорости каждой частице присваивается определенная скорость с учетом вероятности из распределения Максвелла.

$$v_{cp} = \sqrt{\frac{3k \cdot T}{m}}, \quad (3)$$

где T – температура (К), k – постоянная Больцмана ($k = 1,38 \cdot 10^{23}$ Дж/К), m – масса компонента (кг).

Начальные координаты местоположения частиц в поре задаются генератором случайных чисел. Далее координаты частиц меняются в соответствии с уравнениями (4):

$$\frac{dx}{dt} = v_x, \quad \frac{dy}{dt} = v_y, \quad \frac{dz}{dt} = v_z, \quad (4)$$

где v_x , v_y , v_z – проекции скоростей на координатные оси x , y , z .

Шаг по времени фиксирован и равен $5 \cdot 10^{-13}$ секунды.

В работе использован механизм Кнудсена-Смолуховского для описания взаимодействия со стенкой поры. В этой теории принимается, что частицы могут сталкиваться со стенкой поры двумя разными способами: зеркальным и диффузионным, причем для каждого конкретного соударения способ определяется случайным образом, и соотношение количеств соударений по обоим способам является одним из параметров модели.

При зеркальном рассеянии частиц происходит абсолютно упругий удар, и частица отлетает от стенки под тем же углом, под которым она приближалась к стенке. При диффузном рассеянии новое направление движения частицы определяется с помощью генератора случайных чисел. В обоих случаях модуль вектора скорости остается постоянным.

Для описания движения и взаимодействия молекул рассматривается два варианта. В первом варианте движение и взаимодействие молекул описывается с помощью модели твердых сфер. Во втором варианте взаимодействие молекул друг с другом происходит с учетом сил межмолекулярного взаимодействия на основе потенциала Леннарда-Джонса. И в том, и в другом варианте проверка на столкновение производилась только для тех частиц, которые наиболее близко расположены друг к другу, т.е. те для которых возникает наибольшая вероятность соударения. Стоит отметить, что учет сил межмолекулярного взаимодействия не оказывает значительного влияния на результат моделирования при рассматриваемых в работе физических условиях.

Для каждой частицы хранится следующая информация – пространственные координаты, вектора скорости и ускорения, масса, радиус, коэффициент Леннарда-Джонса, длина свободного пробега, а также счетчик столкновений, по которому в дальнейшем собирается статистика (произошло ли столкновение со стенкой, межмолекулярное или химическое превращение).

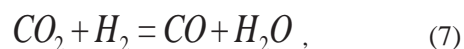
Моделирование химической реакции рассматривалось в рамках теории активного столкновения. Столкновение считалось активным (т.е. такое столкновение, которое привело к химическому превращению), если кинетическая энергия взаимодействующих частиц больше энергетического барьера (5):

$$\frac{m_1 v_1^2}{2} + \frac{m_2 v_2^2}{2} \geq E, \quad (5)$$

где m_1 , m_2 – масса реагирующих частиц, v_1, v_2 – скорость реагирующих частиц, E – энергия активации.

Рассматриваемый процесс углекислотной конверсии метана в синтез газ проводится с использованием катализатора – карбида молибдена (Mo_2C). Поэтому вводится дополнительное условие – соударение считается активным, если частицы столкнулись в зоне, где есть катализатор.

Моделируются следующие реакции:



где (6) – основная реакция, (7) и (8) побочные реакции.

Считается, что превращение происходит мгновенно – образуются продукты реакции, для которых пересчитывается средняя скорость из распределения Максвелла-Больцмана и каждой новой частице присваивается скорость, полученная с учетом вероятности из распределения Максвелла.

Как видно по стехиометрическим коэффициентам из уравнений реакций (6) и (8) – количество исходных частиц меньше, чем количество получаемых в результате химического превращения. В связи с этим необходимо было решить задачу по удержанию постоянного количества частиц в поре. Для этого было введено дополнительное условие в уже существующий программный модуль. Ранее в случае выхода частицы за пределы поры ($x > l$) в начале поры ($x=0$) возникает новая частица, которой присваивается новая начальная скорость и координаты (случайным образом присваиваются только координаты y и z , по оси x начальной координатой будет 0 – вход в пору). Теперь, как только частица покидает пору, происходит сравнение количества частиц внутри поры на данной итерации с количеством частиц, полученным по формуле (1). В случае, когда количество частиц внутри поры превышает исходное количество, новая частица не возникает, в обратном же случае моделирование происходит по ранее описываемому методу. Следует отметить, что процесс стабилизации количества частиц в поре занимает порядка 2 млн. итераций, т.е. при шаге по времени $5 \cdot 10^{-13}$ секунд занимает 1 мкс реального времени.

После каждой итерации считается степень превращения CH_4 и CO_2 , концентрация компонентов на выходе из поры, а также мольное соотношение H_2/CO .

Организация параллельных вычислений осуществляется с применением технологии

CUDA. Прежде всего, это связано с тем при моделировании необходимо выполнять множество однотипных операций (проверка на столкновение со стенкой, проверка на межмолекулярное столкновение, химическое превращение и т.д.). Для такой задачи хорошо подходят решения на основе принципа SIMD (single instruction-stream, multiple data-stream – один поток команд с несколькими потоками данных), когда вычислительное устройство выполняет операции сразу над несколькими элементами данных за один такт [3]. На этом принципе построена и используемая в данной реализации технология CUDA.

Наиболее ресурсоемкой задачей являлась проверка частиц на взаимодействие друг с другом, как в качестве проверки на обычное столкновение, так и в случае протекания реакции. Для системы из N частиц необходимо выполнить $N \cdot (N - 1)$ проверок, чтобы полностью учесть вероятные столкновения. Для ускорения расчета в работе был применен метод сканирования по пространству (проверялись только находящиеся в относительной близости друг к другу частицы). Применение параллельного программирования позволяет проводить во много раз больше таких

проверок по сравнению с однопоточной версией за одно и то же время, и таким образом позволяет получить более точные результаты. Такой же эффект достигается и на других этапах расчета, таких, как решение уравнений движения или сбор статистики о параметрах частиц.

В рамках данной работы рассматривалась цилиндрическая пора: длина – 10 мкм, радиус – 5 нм, давление – от 0,5 до 1 атм, температура от 760 °С до 850 °С. Число частиц варьировалось приблизительно от 2500 до 5000, реальное время моделирования от 3 до 10 мкс.

Поскольку для начала моделирования необходимо задать большой массив данных, была применена технология YAML, позволяющая удобно вносить всю исходную информацию.

В результате выполнения данной работы был разработан программный комплекс для моделирования гетерогенной химической реакции в поре. Рассчитанные степени превращения исходных веществ, а также молярное соотношение продуктов реакции, позволяют оценить эффективность процесса.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта 14-07-00960.

Бхандари Екатерина Рамовна, студентка 5 курса факультета информационных технологий и управления РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Кольцова Элеонора Моисеевна, д.т.н., заведующая кафедрой информационных компьютерных технологий РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Литература

1. Крылов О. В. Углекислотная конверсия метана в синтез-газ // Российский химический журнал. – 2000. – № 44. – С. 19 – 33.
2. Чан Х.К. Метод молекулярной динамики для математического моделирования массопереноса и оптимизации процессов разделения смесей в нанопорах анодного оксида алюминия // дисс. ... канд. техн. наук. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2013. – 232 с.
3. Таненбаум Э. Архитектура компьютера. – 5-е изд. – СПб.: Питер, 2007. – 844 с.
4. Albo S.E., Broadbelt L.J., Snurr R.Q. Multiscale modeling of transport and residence times in nanostructured membranes // AIChE Journal. 2006. V. 52. № 11. P. 3679 – 3687.

*Bkhandari Ekaterina Ramovna, Koltsova Eleonora Moiseevna**

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

* e-mail: kolts@muctr.ru

MATHEMATICAL MODELING OF CHEMICAL PROCESSES AND SEPARATION OF SUBSTANCES IN MEMBRANE NANOPORE

Abstract

Under observation is the model of a heterogeneous chemical reaction in membrane nanopore based on the example of carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas. The simulation is based on the methods of molecular dynamics. Particles move according to the laws of classical mechanics, for the intermolecular interaction is used Lennard-Jones potential. The simulation of the heterogeneous reaction is based on the collision. The calculation of the movement of the molecules was carried out with the assistance of parallel computing algorithms.

Key words: molecular dynamics; heterogeneous chemical reaction; conversion.