

Проектирование аппаратов разделения веществ предполагает их прототипирование в оцифрованном виде вплоть до получения необходимых параметров продуктов, начиная с характеристик молекул реагентов. При этом поскольку комплекс из 10³ частиц, как показывает молекулярная динамика (МД) и метод Монте-Карло (МК) уже демонстрирует устойчивое термодинамическое равновесие при наличии потенциала парного взаимодействия молекул возможно получить термическое уравнение состояния для компонентов. На этой основе возможно промоделировать их парожидкостное равновесие и эффективность в процессах разделения на базе разработанных алгоритмов [1, 2] в рамках сопряженного физического и математического моделирования. Так как выше в статьях по термодинамике [3, 4, 5, 6] предложены модели термического уравнения состояния на базе потенциала межмолекулярного взаимодействия, в данной статье предлагается алгоритм генерации парного потенциала на основе химических характеристик молекул для замыкания алгоритма проектирования аппаратов. В основу теоретического рассмотрения положены следующие положения: а) ищутся параметры ϵ – глубина потенциальной ямы, σ – эффективный диаметр молекулы потенциала ϕ , ϕ_{12} , как наиболее апробированного в теплофизической практике, б) молекула представляется совокупностью локализованных химических связей, стереохимия которых строится качественными методами типа отталкивания электронных пар валентных орбиталей или молекулярных орбиталей [7], в) взаимодействие внутри молекул задается квантово-механическими параметрами: длиной связи и энергией связи, г) длина связи определяется суммой средних радиусов атомов, где радиусы в свою очередь определены в приближении атомных орбиталей [7], д) в стереохимическом случае используется средне-объемный радиус, а в качестве выбирается диаметр молекулы. Нужно сказать, что потенциал взаимодействия молекул является квантовым эффектом, то есть на самом деле должен определяться на основе решения квантово-механической задачи. Однако известно, что потенциал взаимодействия имеет третий порядок малости по сравнению с энергией связи в атоме и ошибка его определения велика. Так характерные значения энергии связи в молекуле лежат в интервале 3-5 электрон-вольт, коллективное взаимодействие в жидкости, связанное с теплотой фазового перехода порядка 0,3 электрон-вольт, то есть на порядок меньше, а вот характерные значения потенциала взаимодействия молекул в точке минимума имеет порядок ϵ , то есть еще на один порядок меньше. Поэтому в квантово-механическое определение необходимо введение некоторого количества эмпирических параметров, что позволяет достичь приемлемой точности, но требует привлечения эксперимента. Тем не менее, ниже показывается, что применение тех положений, о которых мы говорили выше, позволяет довольно просто с необходимой точностью для последующего проектирования решить эту задачу, используя достаточно простые модели.

Сборка модели взаимодействия молекул строится, начиная с базовой модели взаимодействия водород-водород, так как современная химия построена на так называемых водородоподобных атомных орбиталях. Поскольку речь идет о вычислении химической связи, можно использовать строгий квантово-механический результат о том, что химическая связь притяжения пишется 6-ой обратной степенью расстояния между атомами [7]. Эта связь может быть также выражена классической моделью взаимодействия осциллирующих диполей (дисперсионная теория взаимодействия). Тогда взаимодействие молекул водорода может быть определено на основе взаимодействия атомов при образовании молекулы. Для молекулы водород-водород энергия связи известная величина и энергетически, и геометрически. Когда длина связи мала это взаимодействие внутри молекулы, а когда расстояние между молекулами значительно больше, то это то, что мы называем потенциалом межмолекулярного взаимодействия. Поскольку и в том и в другом случае закон взаимодействия определяется 6-ой степенью расстояния можно установить зависимость между энергией связи в молекуле и значением энергетического параметра потенциала межмолекулярного взаимодействия. Что касается геометрического параметра r , где r – радиус молекулы, то он определяется на основе принципа атомных орбиталей Слетэра-Зенера [7] через средний радиус атома r_0 , который хорошо апробирован в химии при вычислении химических связей (где r_0 – радиус Бора). Вообще говоря, приближение Слетэра-Зенера успешно апробировано на всех атомах таблицы Менделеева, поскольку этот алгоритм содержит процедуру полуэмпирических поправок, обеспечивающих нужную точность. В итоге можно записать следующее выражение для энергии притяжения в точке минимума: (1) Появление связано со следующим. Если взять потенциал взаимодействия Леннарда-Джонса, то минимум потенциала притяжения находится в точке, которая определяется из равенства нулю производной в точке минимума. И таким образом параметр положения минимума равен [8]. Поскольку энергия связи задается, как правило, в электрон-вольтах, а параметр потенциала взаимодействия принято задавать в температурах, нужно энергию перевести в соответствующие единицы, используя константу Больцмана и заряд электрона. Тогда вычисление результата для потенциала взаимодействия молекул водорода по уравнению (1) демонстрирует очень хороший результат [8] с ошибкой меньше 1%. Есть обстоятельство, которое нужно учитывать. Мы говорим об энергии притяжения, а в потенциале Леннарда-Джонса используется перед энергетическим параметром множитель 4 и этот множитель необходимо учитывать. Дело в том, что когда мы рассматриваем взаимодействие атом-атом водорода, речь идет о ковалентной связи, где связь обеспечивается двумя электронами. Но как только мы переходим к взаимодействию молекул водорода, то естественно заряд меняется до двух и поскольку энергия пропорциональна квадрату заряда, появляется

множитель 4. Вычисление параметра для молекулы водорода требует пояснения. Длина связи в молекуле меньше и ее можно приближенно оценить через энергию связи: (2) Тогда , при табличном значении 2,915 [8]. Определения характеристик потенциала Леннард-Джонса на веществах более сложной природы осуществляется по сформулированному выше алгоритму с учетом следующих обстоятельств. Структура любой молекулы квантово-механически представлена совокупностью парных связей – орбиталей, локализованных на фиксированных атомах (так называемая гибридизация орбиталей), которые слабо взаимодействуют друг с другом. Поэтому возмущать движение внутри молекул при их сближении могут только возмущением связей попарно. Это определяет принцип аддитивности при вычислении энергетического параметра межмолекулярного взаимодействия (3) где – межмолекулярное взаимодействие связи фиксированного типа, например, или вместо у водорода. Поскольку параметр межмолекулярного взаимодействия определяется значением энергии связи, его можно определить в виде , (4) где [8]. Значение энергии связи в молекуле зависит от типа молекулы. Так справочные данные различают энергию связи алканов, парафинов, циклических соединений [9]. При вычислении геометрического параметра также предлагается в типовом ряду веществ вычислять по алгоритму, приведенному выше для молекулы водорода для первого члена ряда, а для остальных пользоваться среднеобъемным радиусом через отношение объемов молекул в ряду. Ниже предлагается демонстрация метода на углеводородах. Причем мы выбрали последние исходя из наличия экспериментальных данных по и потребностей нефтеперерабатывающей промышленности. Важно отметить, что, как правило, справочные данные по потенциалу Леннард-Джонса даются в двух вариантах: либо они определяются при экспериментальном рассмотрении кинетических задач, то есть задач неравновесных, либо из экспериментов по равновесию из второго вариального коэффициента. Формально можно определять параметры из равновесных данных и из кинетических. С точки зрения квантовой механики эти значения не могут различаться просто потому, что их определяет один и тот же потенциал. Но точность кинетического эксперимента, тем не менее, как правило, выше и мы будем использовать кинетические справочные данные [8]. В качестве примера рассмотрим первый член ряда углеводородов – метан (CH_4). Из рассмотрения структурной формулы молекулы видно, что у углерода 4 валентных связи. Радиус молекулы определяется просто суммированием радиусов углерода и водорода. Причем радиус углерода вычисляется по соответствующей формуле на основе водородоподобных атомных орбиталей [9]. (5) где n – главное квантовое число, l – орбитальное квантовое число, Z – эффективный заряд ядра. В рассмотренном выражении необходимо определять эффективный заряд ядра в атоме. Он определяется, как это делается в химии и зависит от структуры атома. Но, как известно, в образовании связи в основном принимают участие электроны

внешнего уровня, то есть на последней орбитали. Все внутренние электроны экранируют заряд ядра, уменьшая его значение. Полуэмпирическая процедура, связанная с определением экранирования, хорошо отработана в химии [7]. Таким образом, по (5) определяется радиус и можно вычислить для метана его значение, которое оказывается в хорошем соответствии со справочными данными (ошибка меньше 2%). Определение энергетического параметра метана строится на уравнении (3) (экспериментальное значение 137 К). Нами также рассмотрены вещества: ацетилен, этилен, этан, пропан, бензол. Поскольку последняя молекула имеет циклическую структуру в отличие от предыдущих, нам хотелось увидеть влияние структуры на предлагаемый алгоритм. Однако этого влияния выявлено не было. Предлагаемый алгоритм позволяет получать приемлемую точность до 7% по энергетическому параметру и до 2% по геометрическому. Поскольку предлагаемые алгоритмы определения параметров потенциала межмолекулярного взаимодействия по данным о молекуле вещества приемлемы по точности появляется возможность построения замкнутого алгоритма определения эффективности ступеней разделения веществ. Этот алгоритм формулируется следующим образом: – по данным о структуре молекулы рассчитывается потенциал межмолекулярного взаимодействия; – по потенциалу и алгоритмам статей [3, 4, 5, 6] формулируется термическое уравнение состояния, причем как на основе использования потенциала вида Леннард-Джонса, так и на любом другом потенциале, если это алгоритм, который фигурирует в статье [5]; – на основе термического уравнения состояния определяются характеристики чистых веществ, которые участвуют в смеси при ее разделении, и на базе алгоритма Холпанова-Барсука рассчитывается парожидкостное равновесие [10]. Для определения параметров в критической точке можно либо решить систему из трех уравнений, либо использовать алгоритм, представленный в статье [3]. Этот алгоритм был проверен на следующих бинарных смесях: метан-пропан, этан-пропан и пропан-бутан. Результаты расчетов можно увидеть в таблице 1. В таблице x – мольная доля первого вещества в жидкости, y – мольная доля первого вещества в газе, № – номер источника в списке литературы, из которой были взяты экспериментальные данные. Таблица 1 – Результаты расчета мольных долей в жидкости и газе T, K P, MPa $x, [№]$ x (расчет) $y, [№]$ y (расчет) №

Смесь	T, K	P, MPa	$x, [№]$	x (расчет)	$y, [№]$	y (расчет)	№
Метан-Пропан	194,85	0,70	0,14	0,15	0,98	0,96	11
	194,85	1,41	0,28	0,30	0,99	0,99	194,85
	2,11	0,42	0,43	0,99	0,99		
Этан-Пропан	255,35	0,70	0,37	0,39	0,74	0,75	11
	255,35	1,05	0,65	0,62	0,89	0,82	255,35
	1,41	0,90	0,80	0,97	0,84	255,37	0,90
	0,60	0,53	0,84	0,80	12	255,37	1,10
	0,75	0,64	0,90	0,83	255,37	1,41	0,95
	0,80	0,98	0,84	283,15	1,05	0,20	0,19
	0,45	0,42	11	283,15	1,41	0,36	0,36
	0,65	0,62	283,15	1,76	0,51	0,51	0,76
	0,74	283,15	2,11	0,65	0,65	0,85	0,81
	283,15	2,46	0,78	0,78	0,91	0,88	Пропан-Бутан
	303,15	0,78	0,64	0,55	0,83	0,76	13
	303,15	0,86	0,74	0,63	0,88	0,79	303,15
	0,91	0,80	0,67	0,92	0,81	303,15	0,97
	0,87	0,72	0,95	0,83	303,15	1,20	0,92
	0,76	0,97	0,84				

303,15 1,05 0,96 0,80 0,99 0,85 313,15 0,78 0,43 0,39 0,67 0,64 313,15 0,88 0,54
0,48 0,75 0,71 313,15 0,99 0,64 0,57 0,82 0,76 313,15 1,08 0,73 0,64 0,87 0,79
313,15 1,15 0,80 0,69 0,91 0,82 313,15 1,21 0,86 0,74 0,94 0,84 313,15 1,27 0,91
0,79 0,96 0,86 313,15 1,32 0,96 0,84 0,98 0,89 323,15 0,74 0,23 0,20 0,43 0,41
323,15 0,88 0,33 0,31 0,56 0,54 323,15 0,97 0,43 0,39 0,65 0,61 323,15 1,10 0,54
0,48 0,73 0,69 323,15 1,22 0,63 0,57 0,80 0,75 323,15 1,32 0,71 0,64 0,85 0,79
323,15 1,45 0,81 0,72 0,91 0,83 323,15 1,56 0,90 0,81 0,95 0,88 323,15 1,60 0,92
0,84 0,96 0,90 323,15 1,64 0,95 0,87 0,98 0,92 Этот алгоритм входит как составная
часть алгоритма определения эффективности контактной ступени разделения,
на основе сопряженного физического и математического моделирования и этот
алгоритм проверен на углеводородах. Общность разработанного подхода
позволяет надеяться на возможность его применения и для других классов
веществ.