

Мембранное разделение является одним из перспективных направлений при разделении многокомпонентных газовых и жидких смесей. К достоинствам данной группы процессов можно отнести то, что большинство из них проводится при сравнительно невысоких температурах. Это позволяет избежать дополнительных энергозатрат на нагревание, а также разделять термически нестабильные вещества. Первапорация относится к одним из развивающихся процессов, позволяющих добиться высокой энергетической эффективности разделения. В ходе данного процесса жидкость проходя через мембрану испаряется и удаляется в виде пара [1]. Процесс первапорации используется при обезвоживании органических растворителей, разделении смесей органических компонентов и азеотропных смесей [2]. Одним из достоинств процессов мембранного разделения является возможность разделения азеотропных смесей. По сравнению с другими методами разделения азеотропных веществ – экстрактивной ректификации, экстракции – мембранное разделение менее энергозатратно. В связи с этим широко исследуется вопрос внедрения и проектирования таких систем. В качестве примера можно привести процесс получения биоэтанола как замены традиционным топливам. Работы в данной области ведутся во всех технологических стадиях, начиная с процесса брожения, заканчивая процессами разделения. Для использования этанола в качестве топлива или добавки к углеводородному топливу необходимо достижение высоких концентраций этанола. Использование мембранного разделения является одним из способов увеличения энергетической эффективности процесса разделения, а следовательно, уменьшения себестоимости получаемого топлива. В качестве мембран для разделения водно-спиртовых смесей нашли применения мембраны различного типа [3–6]. Для описания транспорта через мембрану разработано множество моделей [7], однако для определения параметров модели зачастую необходимы экспериментальные данные, требующие сложного и дорогого оборудования. По этой причине широко рассматривается применение молекулярных методов моделирования процессов мембранного разделения [8–12]. Для первапорации используются непористые мембраны, разделение в которых основано на разнице взаимодействия молекул мембраны и разделяемых веществ. В данной работе исследовалось влияние межмолекулярного взаимодействия компонентов смеси с мембраной на процесс разделения. Моделирование процесса первапорации производилось с использованием молекулярно-статистического метода, разработанного в предыдущей статье [13]. Физико-химические свойства определялись в безразмерном виде: температура, давление, плотность, поток; состав смеси определялся мольной долей компонентов x . Исследования производились для смеси Леннард-Джонсовских флюидов, для удобства обозначенных как А и В. Параметры межмолекулярного взаимодействия и массы для двух веществ принимались равными ($\epsilon_{AA}=\epsilon_{AB}=\epsilon_{BB}$ и $\sigma_{AA}=\sigma_{AB}=\sigma_{BB}$).

Формально данная смесь ведет себя как чистое вещество и ее невозможно разделить ректификацией. Различие между веществами А и В заключалось в различном взаимодействии с атомами мембраны М. Мембрана представляла из себя Леннард-Джонсовские центры взаимодействия, жестко закрепленные в узлах кубической кристаллической решетки. Расстояние между атомами в решетке равнялось 2σ . Толщина моделируемого слоя мембраны составляла 8 атомных слоев, ширина и высота мембраны 5 слоев. Параметры потенциала взаимодействия молекул вещества А и мембраны М принимались такими же, как между молекулами вещества А ($\epsilon_{AM}=\epsilon_{AA}$ и $\sigma_{AM}=\sigma_{AA}$). Параметр взаимодействия мембраны М и вещества В варьировался. Все численные эксперименты были проведены при $T^*=1,0$. При моделировании использовался термостат Нозе-Гувера, шаг интегрирования уравнений движения составлял 0,001. Внедрение молекул в контрольные объемы производилось через 10000 шагов интегрирования. Суммарное время расчета составляло 5000. В данной работе было исследовано влияние на поток и селективность нескольких факторов: давления, концентрации веществ, параметров межмолекулярного взаимодействия. Используемый метод не позволяет напрямую изменять давление в сырьевом объеме, поэтому моделирование проводилось в два этапа. На первом этапе определялась плотность смеси, обеспечивающая требуемое давление. Для этого проводилось моделирование системы, содержащей 1000 частиц, с использованием термостата Нозе-Гувера и баростата Паринелло-Рамана. Рассчитанные значения плотностей представлены в таблице. В связи с тем, что свойства данной смеси не зависят от концентрации компонентов, в таблице представлена суммарная плотность компонентов смеси. Таблица 1 - Рассчитанное значение плотности в зависимости от давления $p^* \cdot n^*$

0,2	0,709545
0,3	0,723030
0,4	0,734573
0,5	0,745214

На втором этапе рассчитанное значение плотности использовалось при моделировании перапарации согласно методу [13]. На рисунке 1 представлены зависимости потоков компонентов А и В от давления и концентрации в сырьевой части. На представленных расчетных данных видна слабая зависимость потоков компонентов от давления в сырьевой части, что соответствует экспериментальным данным [1]. Рис. 1 - Зависимость потока от давления в сырьевом объеме при $T^*=1,0$ $\epsilon_{BM}/\epsilon_{AM}=2,0$. Круги - $x_B=0,75$ квадраты - $x_B=0,5$, ромбы - $x_B=0,25$; закрашенные геометрические фигуры - вещество А; незакрашенные геометрические фигуры - вещество В. Было проверено влияние параметра потенциала взаимодействия вещества В с мембраной (ϵ_{BM}). Моделирование проводилось при плотности в контрольном объеме, соответствующему давлению $p^*=0,2$. Вычисление селективности производилось по формуле: (1) Результаты моделирования представлены на рис. 2. Рис. 2 - Зависимость потока компонентов и селективности от значения параметра ϵ_{BM} при $T^*=1,0$, $p^*=0,2$, $x_B=0,5$; закрашенные круги - вещество А, незакрашенные - вещество В, ромбы - селективность С увеличением различия

взаимодействия молекул А и В с мембраной увеличивается селективность, однако уменьшается поток компонентов. Указанные эффекты позволяют постановку задачи оптимизации, в качестве параметра которой выступает отношение $\epsilon_{BM}/\epsilon_{AM}$. Для реальных систем варьирование этих параметров означает смену материала мембраны. На рисунке 3 представлено распределение плотности компонентов вдоль моделируемой ячейки. Область, где находится мембрана, ограничена пунктирной линией. Из рисунка видно, что концентрация вещества В в мембране значительно больше концентрации вещества А. Таким образом, вещество В создает в мембране барьер для вещества А. Распределение концентрации также показывает, что на поверхности мембраны со стороны жидкости увеличивается концентрация вещества с низкой проницаемостью, то есть наблюдается эффект обратной поляризации [14].

Рис. 3 - Распределение концентраций компонентов вдоль моделируемой ячейки при $T^*=1,0$, $p^*=0,2$, $x_B=0,5$, $\epsilon_{BM}/\epsilon_{AM}=1,5$; сплошная линия – вещество А, штриховая линия – вещество В. На рисунке 3 также более подробно рассмотрена область, прилегающая к мембране со стороны пермеата. Наблюдается пик вещества А и большая в несколько раз концентрация вещества В. Пленка вещества В мешает испарению молекул А с поверхности мембраны.

На рисунке 4 представлена зависимость потоков компонентов и селективности в зависимости от концентрации. С увеличением концентрации какого либо из компонентов в сырьевом объеме, его поток увеличивается.

Рис. 4 - Зависимость потока компонентов и селективности от концентрации вещества В при $T^*=1,0$; $p^*=0,2$, $\epsilon_{BM}/\epsilon_{AM}=2,0$; закрашенные круги — вещество А, незакрашенные — вещество В, ромбы - селективность. Статистическая ошибка вычислений не позволят с высокой точностью определить селективность. Однако можно сделать вывод, что концентрация в исходной смеси слабо влияет на селективность. Для реальных мембран данное свойство не всегда справедливо в связи с тем, что полимерные мембраны склонны к набуханию. Для учета набухания методами молекулярного моделирования, необходимо использовать силовые поля, позволяющие трансформацию молекул полимера. Следует заметить, что для проведенных численных экспериментов селективность в первом приближении можно описать как отношение параметров ϵ .

Выводы. Было проведено численное моделирование процесса первапорации смеси веществ, отличающихся силой взаимодействия с молекулами мембраны. Показано, что для исследуемых мембран компонент с большим взаимодействием с молекулами мембраны имеет большую проницаемость. Причиной является большая концентрация данного вещества в мембране, что создает барьер для прохождения веществ с меньшим взаимодействием. Потоки и селективности исследуемых систем слабо зависят от давления, что находится в соответствии с экспериментальными данными. Показано, что для исследуемой системы селективность можно определить как отношение параметров ϵ потенциала взаимодействия вещества и мембраны.