

На правах рукописи



ЧАН ХЫУ КУЕ

**МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ ДЛЯ
МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ
МАССОПЕРЕНОСА И ОПТИМИЗАЦИИ ПРОЦЕССОВ
РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСЕЙ В НАНОПОРАХ АНОДНОГО
ОКСИДА АЛЮМИНИЯ**

05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Москва – 2013

Работа выполнена на кафедре информационных компьютерных технологий в Российском химико-технологическом университете им. Д. И. Менделеева.

Научный руководитель: Доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой информационных компьютерных технологий РХТУ им. Д. И. Менделеева
Кольцова Элеонора Моисеевна

Официальные оппоненты: Доктор технических наук, профессор кафедры процессов и аппаратов химической технологии, декан Инженерного факультета Московского государственного университета тонких химических технологий им. М. В. Ломоносова
Таран Александр Леонидович

Кандидат технических наук, доцент кафедры химической технологии углеродных материалов РХТУ им. Д. И. Менделеева
Скудин Валерий Всеволодович

Ведущая организация: Башкирский государственный университет

Защита состоится «02» июля 2013 г. в 11:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.204.03 в РХТУ им. Д. И. Менделеева по адресу: 125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9, в конференц-зале.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д. И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан

«27» мая 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.204.03,
кандидат технических наук



Женса А. В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В настоящее время активно развивающейся областью мембранного материаловедения является создание неорганических мембранных материалов, которые обладают высокой термической и химической стабильностью, а также большим сроком службы. Мембраны, получаемые методом анодного окисления, имеют все эти свойства, к тому же они обладают уникальной микроструктурой, плотной системой цилиндрических каналов, проходящих сквозь всю мембрану, с узким распределением по размерам и малой извилистостью. Важной особенностью мембран на основе анодного оксида алюминия является возможность варьировать параметры структуры мембраны: расстояние между порами, диаметр пор, толщину мембраны в зависимости от условий анодирования. Поэтому создание математического описания массопереноса газов в порах анодного оксида алюминия является важным подходом в проектировании структуры мембраны. Проводя вычислительный эксперимент, основанный на математической модели массопереноса в поре, можно будет уметь подбирать оптимальные параметры структуры мембраны: диаметр, длину поры, пористость для ее высокой селективности, а также оптимальные условия для проведения массопереноса (температуру, перепад давления) для любых однокомпонентных и двухкомпонентных газов.

Работа выполнялась в соответствии с заданием Министерства образования и науки РФ в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 гг.» ГК № 11.519.11.5005.

Цель работы. Проектирование структуры мембраны пористого анодного оксида алюминия на основе математического моделирования с высокой селективностью для разделения отходящих газов состава H_2/CH_4 (H_2 – 80%, CH_4 – 20%) процесса каталитического пиролиза метана.

Для выполнения цели работы были решены следующие **задачи**:

1. Разработка математической модели на основе метода молекулярной динамики для описания механизмов диффузии газов: кнудсеновский механизм диффузии, механизм молекулярной диффузии, совместных механизмов, с учетом столкновений

молекул друг с другом (с учетом потенциала взаимодействия Леннарда-Джонса и без него) и столкновения молекул со стенкой (с учетом стохастического или зеркального отражения молекул от стенки);

2. Разработка алгоритмов: для хранения и сортировки молекул, для организации параллельных вычислений при сортировке молекул в трехмерном массиве, для проверки соударений молекул со стенкой, друг с другом и программного комплекса для моделирования массопереноса в нанопорах методом молекулярной динамики.

3. Проверка адекватности математической модели, основанной на методе молекулярной динамики, в условиях Кнудсена.

4. Проверка адекватности математической модели, основанной на методе молекулярной динамики, в условиях, отличных от механизма кнудсеновской диффузии, на результатах экспериментальных исследований, как собственных, так и приведенных в мировой практике в области определения проницаемости широкого класса газов и факторов разделения ряда смесей на мембранах анодного оксида алюминия;

5. Определение вида зависимостей проницаемости широкого класса газов для мембран анодного оксида алюминия от $M^{-0,5}$ (M – молекулярная масса газа), от $T^{-0,5}$ (T – температура).

6. Получение аналитической зависимости для проницаемости и коэффициентов диффузии газов в условиях, отличных от условий Кнудсена;

7. Разработка принципиальной технологической схемы каталитического пиролиза метана с получением двух целевых продуктов: углеродных нанотрубок, водорода (H_2 – 95%, CH_4 – 5%).

8. Определение на основе математической модели оптимальных параметров структуры мембраны анодного оксида алюминия (длина поры, диаметр поры; пористость), условий проведения процесса для разделения смеси состава H_2/CH_4 (H_2 – 80%, CH_4 – 20 %) с фактором разделения ~ 5 для получения водорода с содержанием примеси CH_4 не более 5%.

9. Выбор мембранного ректора для проведения процесса разделения водородсодержащих газов состава H_2/CH_4 (H_2 – 80%, CH_4 – 20 %).

Научная новизна. Впервые разработаны алгоритмы организации параллельных вычислений для сортировки молекул в трехмерном массиве, проверки соударений

молекул со стенкой, друг с другом, расчета сил взаимодействия, позволившие моделировать явления массопереноса в нанопорах с реальными размерами, с реальными условиями проведения массопереноса при высоких давлениях (более 1 атм), с числом молекул в поре более двух миллионов. На основе метода молекулярной динамики разработана математическая модель массопереноса широкого спектра газов в нанопорах мембраны, которая при высоких числах Кнудсена описывает механизм кнудсеновской диффузии, является адекватной вне условий действия механизма Кнудсена при описании явлений диффузии, проницаемости, разделения для пор с размерами: диаметр в интервале (3-110 нм), длина в интервале (3-140 мкм); при условиях: изменения температуры от 298 до 1073 К, изменения перепада давления от 0,002 до 15 атм. Впервые показано, что коэффициент диффузии и проницаемость могут иметь линейную зависимость от параметров: $M^{-0,5}$, $T^{-0,5}$ и вне условий действия механизма кнудсеновской диффузии (при малых числах Кнудсена). Впервые получена аналитическая зависимость для коэффициентов диффузии газов: аргона, водорода, метана для пор с размерами: радиус от 20 до 60 нм, длиной от 2 до 16 мкм, при перепаде давления от 0,02 до 0,2 атм, имеющая линейный характер зависимости от $M^{-0,5}$, $T^{-0,5}$. Впервые из нелинейных соотношений между потоками и движущими силами вдали от равновесия (для высоких перепадов давления) получена взаимосвязь между проницаемостью и перепадом давления. Рассчитано, что для поры мембраны с размерами: диаметр 4 нм, длина 3 мкм при изменении перепада давления от 2 до 15 атм параметр нелинейности движущей силы массопереноса (перепада давления) в соотношении Онзагера превышает значение 1 и равен $n = 1,3$.

Практическая значимость. Предложен вариант технологической схемы процесса получения двух целевых продуктов: углеродных нанотрубок, водорода методом каталитического пиролиза метана. Рассчитаны параметры мембраны анодного оксида алюминия: диаметр поры – 40 нм, толщина мембраны 50 мкм для разделения смеси состава H_2/CH_4 (H_2 – 80%, CH_4 – 20 %) с получением водорода с содержанием примеси метана менее 5% при условиях перепад давления 0,1 атм, температура процесса 973 К. Проведен инженерный расчет конструктивных параметров мембранного реактора для разделения смеси H_2/CH_4 . Разработан программно-информационный комплекс для моделирования и расчета массопереноса в нанопорах мембран с размерами: диаметр

поры от 3 до 110 нм, длина поры от 2 до 200 мкм, при условиях массопереноса: температура от 298 до 1073 К, давления от 0,002 атм до 15 атм.

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы были представлены на XXV Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2011», Москва, 2011 г.; XXIV Международной научной конференции «Математические методы в технике и технологиях ММТТ-24», Пенза, 2011 г.; VIII Европейской конференции в химической технологии «ЕССЕ», Берлин, 2011 г.; XX Международной конференции в химии и химической технологии «CHISA», Прага, 2012 г.; XXV Международной научной конференции «Математические методы в технике и технологиях ММТТ-25», Саратов, 2012 г.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 8 печатных работ, в том числе 2 работы в ведущих рецензируемых журналах, утвержденных Высшей аттестационной комиссией, 1 авторское свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы (120 наименований) и приложений. Общий объем составляет 232 страниц печатного текста, включая 115 рисунков и 30 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, представлены цели и задачи работ, методы исследования и обоснованы научные положения работы.

В **первой главе** представлен обзор работ в области получения мембран на основе анодного оксида алюминия, в области механизмов переноса газов через пористые мембраны (кнудсеновская диффузия, молекулярная диффузия, вязкостный поток, поверхностная диффузия, капиллярная конденсация, конфигурационная диффузия). Особое внимание уделено методу молекулярной динамики для описания массопереноса в поре мембраны. Показано, что в основном расчеты по методу молекулярной динамики ограничиваются числом атомов в поре не более 100 000, размеры поры не превышают значений диаметра 70 нм, длины 5-10 мкм, что связано с большими затратами времени счета на современных вычислительных устройствах. Уделено внимание

экспериментальным исследованиям по изучению массопереноса (газопроницаемости, факторам разделения) широкого спектра газов и смесей в пористых мембранах анодного оксида алюминия. В соответствии с целью работы и на основании результатов анализа литературы была сформулирована постановка задачи исследования.

Во **второй главе** представлены результаты как собственные, так и полученные исследовательской группой Факультета наук о материалах МГУ им. М. В. Ломоносова в области исследования по разделению и проницаемости широкого спектра газов на пористых мембранах анодного оксида алюминия (с параметрами мембраны: диаметр пор (35-168 нм), толщина (23-200 мкм), пористость (11-40 %)). Показано, что для всех типов мембран анодного оксида алюминия наблюдался линейный характер зависимости проницаемости от $M^{-0,5}$, $T^{-0,5}$, причем значения проницаемости существенно отличались от значений проницаемости, рассчитанных на основе формулы Кнудсена. Отмечено, что с увеличением диаметра поры и уменьшением длины поры проницаемость газов через мембрану увеличивается. Представлены факторы разделения смесей CH_4/CO_2 , H_2/CO_2 в зависимости от содержания тяжелого компонента в смеси.

В **третьей главе** представлено математическое описание моделирования массопереноса в поре на основе метода молекулярной динамики, позволяющее рассчитать: скорости всех молекул; их местонахождение в поре; число столкновений молекул со стенкой и друг с другом; среднюю тепловую скорость всех молекул; среднюю длину свободного пробега всех молекул, находящихся в поре; силы взаимодействия для всех пар молекул, определяемые потенциалом Леннарда-Джонса; коэффициент диффузии, концентрации компонентов для многокомпонентных газов, фактор разделения смесей. Сначала находится средняя тепловая скорость молекул:

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}, \quad (1)$$

где R – универсальная газовая постоянная, M – молярная масса молекулы, T – температура.

Затем для каждой молекулы происходит генерация случайного числа с распределением Максвелла $R_m = \sqrt{R_{n1}^2 + R_{n2}^2 + R_{n3}^2}$, где R_n – случайные числа с нормальным распределением. Модуль скорости молекулы определяется по формуле $|v| = \langle v \rangle \cdot R_m$, а направление вектора скорости определяется генератором случайных

чисел. В начальном условии координаты присваиваются молекулам случайным образом с учетом того, что их количество из-за разности давлений на входе и выходе линейно убывает. Рассматривается движение молекул в трехмерном декартовом пространстве в соответствии с законами ньютоновской механики:

$$\begin{aligned}
 ma = F, \quad \bar{v}(t + \delta t) \approx \bar{v}(t) + \delta t \bar{F}/m, \\
 x(t + \delta t) = x(t) + \delta t v_x, \quad y(t + \delta t) = y(t) + \delta t v_y, \quad z(t + \delta t) = z(t) + \delta t v_z,
 \end{aligned}
 \tag{2}$$

где m – масса молекулы, F – сила взаимодействия, определяемая потенциалом Леннарда-Джонса, a – ускорение, x, y, z – координаты молекулы, v_x, v_y, v_z – проекции скорости молекулы на соответствующие оси Ox, Oy, Oz .

Столкновения молекул друг с другом рассчитываются в приближении гипотезы абсолютно упругого удара, при котором сохраняется полная кинетическая энергия системы. При расчете столкновения молекулы со стенкой принимается, что частицы могут сталкиваться двумя разными способами: зеркальным и диффузным, причем для каждого конкретного соударения способ определяется случайным образом, и соотношение количеств соударений по обоим способам является одним из параметров модели.

Коэффициент диффузии и фактор разделения определяются по следующим соотношениям:

$$\begin{aligned}
 D = \frac{\langle v \rangle \langle l \rangle}{6}, \\
 \alpha = \frac{X_a^{вых}}{X_a^{вх}} \bigg/ \frac{X_b^{вых}}{X_b^{вх}},
 \end{aligned}
 \tag{3}$$

где D – коэффициент диффузии, α – фактор разделения, $\langle v \rangle$ – среднее значение скорости всех молекул, $\langle l \rangle$ – среднее значение длины свободного пробега всех молекул; X – мольная доля; индексы: a – легколетучий компонент, b – тяжелолетучий компонент, $вх, вых$ – значение параметра на входе и выходе из поры.

В этой главе описываются алгоритмы для моделирования массопереноса в поре с организацией параллельных расчетов, а именно: алгоритм для хранилища и сортировки молекул; проверки соударений молекул со стенкой, друг с другом, расчета сил взаимодействия; проверки молекул на выход молекул из поры и организации входа молекул в пору; расчета параметров математической модели. Например, на рис. 1 представлена блок-схема расчета столкновений молекул друг с другом.

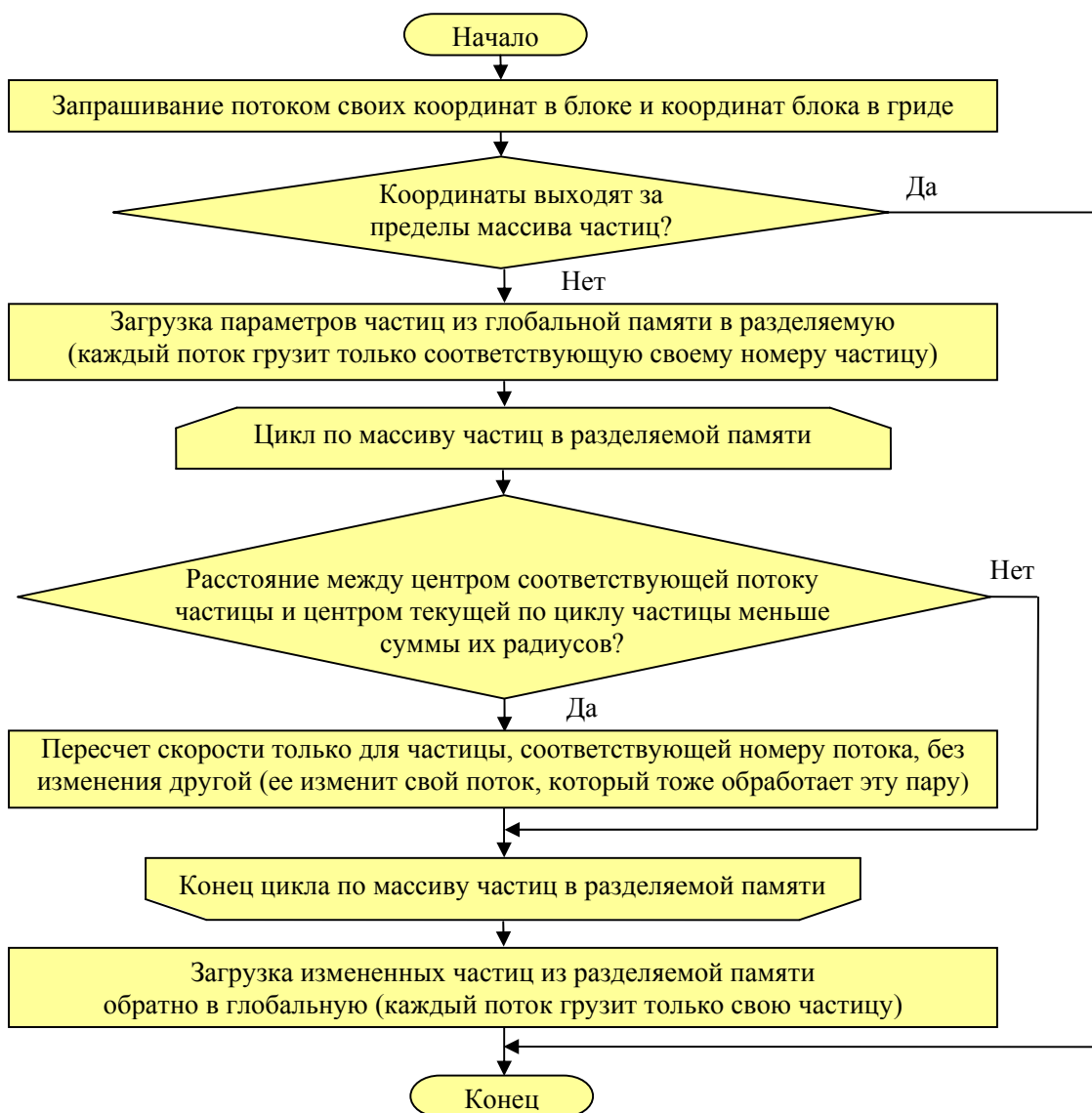


Рис. 1. Блок-схема алгоритма расчета столкновений молекул друг с другом

В четвертой главе приведены все результаты сопоставления по коэффициенту диффузии, проницаемости, фактору разделения расчетных и экспериментальных данных, как собственных, так и приведенных в главах 1 и 2 для широкого спектра газов и смесей при их массопереносе через поры мембраны анодного оксида алюминия. Было проведено математическое моделирование массопереноса в поре для газов: аргон, водород, метан на основе метода молекулярной динамики и рассчитаны коэффициенты диффузии по соотношению (3) при варьировании параметров: диаметра и длины поры, температуры, перепада давления. Эти расчетные значения сравнивались со значением коэффициента диффузии D_{K+M} , определенного по аддитивному соотношению:

$$\frac{1}{D_{K+M}} = \frac{1}{D_K} + \frac{1}{D_M}, \quad (4)$$

где $D_K = \frac{2}{3} r \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$ – коэффициент кнудсеновской диффузии; $D_M = \frac{3}{8\sqrt{2}\sigma^2} \left(\frac{kT}{P}\right) \left(\frac{kT}{m^* \pi}\right)^{0.5}$ – коэффициент молекулярной диффузии, σ – средний размер молекулы, P – давление, k – константа Больцмана.

Результаты расчетов показали (см. рис. 2), что учет потенциала взаимодействия Леннарда-Джонса при столкновении молекул друг с другом практически не влияет на итоговый результат в математической модели определения коэффициентов диффузии.

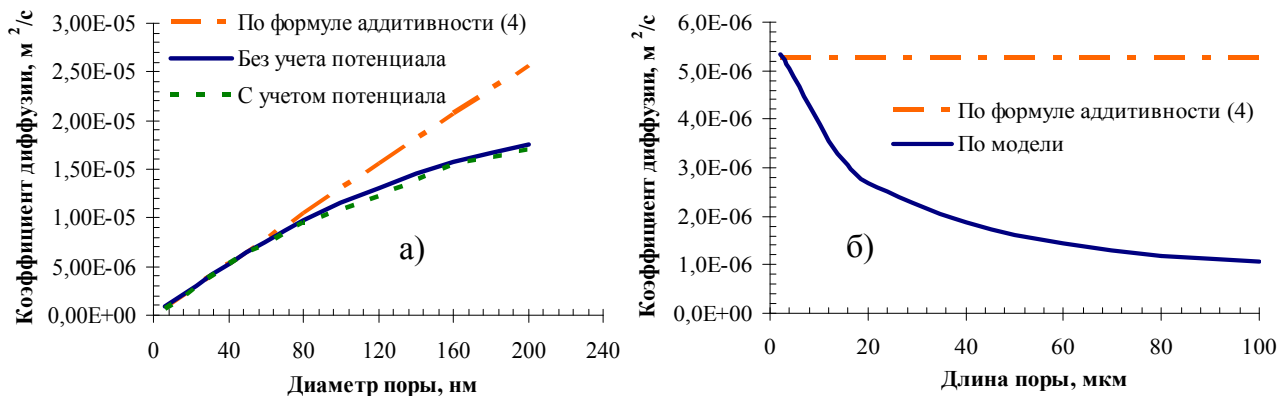


Рис. 2. Зависимость коэффициента диффузии аргона от а) диаметра поры, б) длины поры

Различие в значениях коэффициентов диффузии, определенных по соотношениям (3) и (4) наблюдается за счет того, что соотношение (4) недостаточно учитывает механизм и количество столкновений молекул друг с другом (приводящее к уменьшению средней длины свободного пробега молекулы) с увеличением диаметра и длины поры. Лучшее совпадение значений коэффициентов диффузии, рассчитанных с помощью метода молекулярной динамики (3) и по соотношению (4) наблюдается для газов: аргон, водород, метан в области кнудсеновского режима (с числами Кнудсена в диапазоне 54-1500) при низких давлениях 0,002-0,02 атм, диаметре пор 6-80 нм, длине поры 2 мкм, температурах 280-640 К.

Из соотношения Онзагера взаимосвязи потока массопереноса и движущей силы определено соотношение для феноменологического коэффициента – проницаемости в виде:

$$F = D_* / RTL_x, \quad (5)$$

где L_x – характерный размер поры мембраны (размер той части поры, где происходит наибольшее изменение численности молекул в поре, концентрации).

Рассчитаны коэффициент диффузии, проницаемость газов H_2 , N_2 при числах Кнудсена (30-50) по соотношениям (3) и (5) в порах мембран анодного оксида алюминия с размерами: диаметр 110 нм, длина 140 мкм, в интервале изменения температур 296-516 К, давлении 0,2 атм, имеющие линейный характер зависимости от $T^{-0,5}$, находящиеся в хорошем соответствии с экспериментальными данными рис. 3. Показано, что средняя скорость молекул газов H_2 , N_2 в порах, в приведенных условиях имеет линейный характер зависимости от $T^{-0,5}$, что и определило вид зависимости проницаемости и коэффициента диффузии.

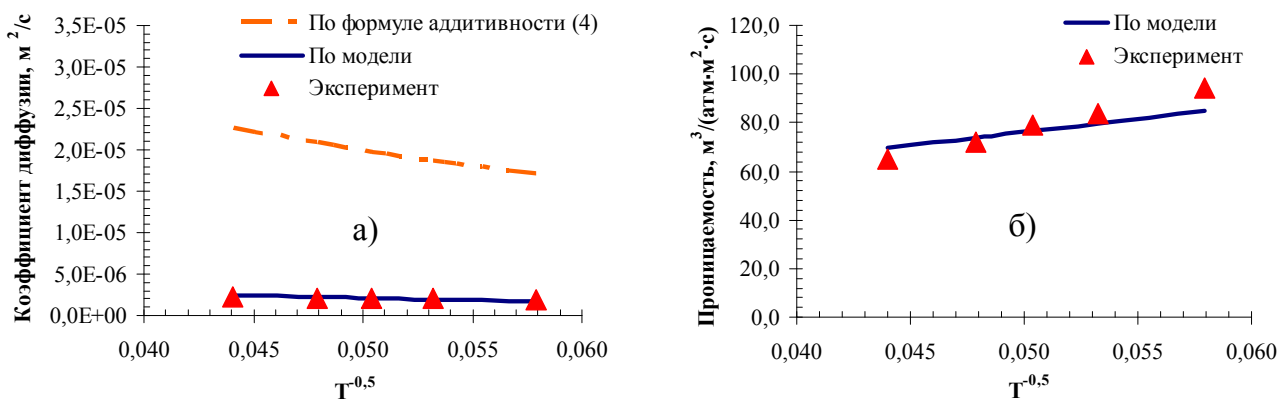


Рис. 3. Зависимость а) коэффициента диффузии, б) проницаемости от $1/\sqrt{T}$ для газа N_2

На основе математического моделирования методом молекулярной динамики получены расчетные зависимости проницаемости и коэффициентов диффузии газов CO_2 , Ar, N_2 , He, H_2 при числах Кнудсена (10-30) в порах мембраны анодного оксида алюминия с размерами: диаметр 64 нм, длина 23 мкм, при температуре 298 К, давлении 0,1 атм, имеющие вид линейной зависимости от $M^{-0,5}$ и находящиеся в хорошем соответствии с экспериментальными данными, полученными в [1] (см. рис. 4). Показано, что средняя тепловая скорость молекул этих газов имеет линейный характер зависимости от $M^{-0,5}$, что и определило вид зависимости проницаемости и коэффициента диффузии от $M^{-0,5}$.

Также в главе 4 получены расчетные зависимости (методом молекулярной динамики) проницаемости и коэффициентов диффузии газов CO_2 , Ar, N_2 , CH_4 , He, H_2 в порах мембраны оксида алюминия с размерами: диаметр 3 нм, длина поры 100 мкм, при давлении 0,04 атм, имеющие линейный характер зависимости от $M^{-0,5}$ и находящиеся в хорошем соответствии с экспериментальными данными, полученными в работе [2].

Показано, что средняя скорость в поре молекул газов CO₂, Ar, N₂, CH₄, He, H₂ имеет вид линейной зависимости от $M^{-0,5}$, что и определило вид зависимости коэффициента диффузии и проницаемости.

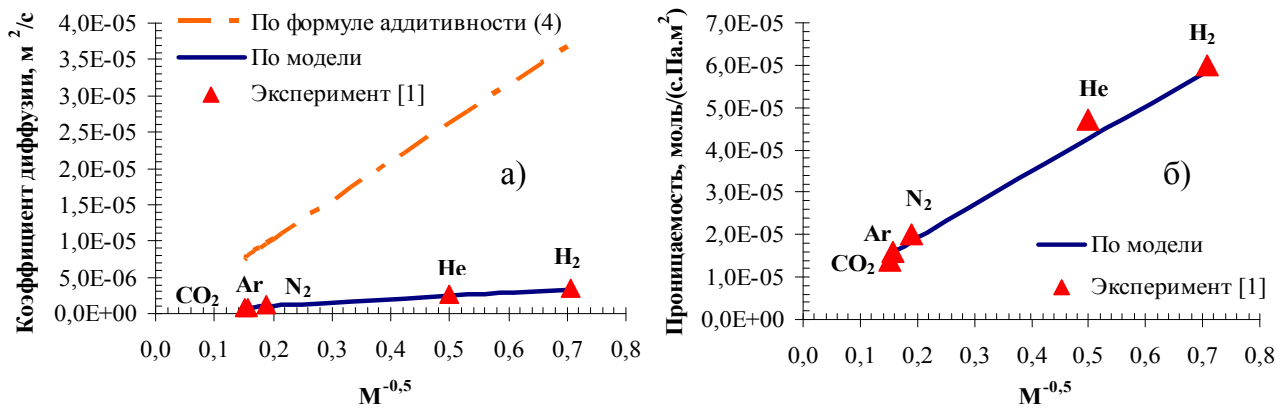


Рис. 4. Зависимость а) коэффициента диффузии, б) проницаемости от $1/\sqrt{M}$ для газов CO₂, Ar, N₂, He, H₂ при давлении 0,1 атм

В условиях, отличных от условий выполнения механизма кнудсеновской диффузии, получена аналитическая зависимость для коэффициентов диффузии газов: водорода, аргона, метана для пор с размерами: радиус от 20 до 60 нм, длиной от 2 до 16 мкм, перепада давления от 0,02 до 0,2 атм, имеющая линейный характер зависимости от $M^{-0,5}$, $T^{-0,5}$ в виде:

$$D(r, P, L) = a_1 \cdot r^{a_2} \cdot e^{-a_3 \cdot (P-0,02)} \cdot e^{-a_4 \cdot (L-0,000002)} \cdot (8RT/\pi M)^{1/2}, \quad (6)$$

где r – радиус поры (м), P – давление (атм), L – длина поры (м), a_1, a_2, a_3, a_4 – параметры (например, для Ar они равны: $a_1=3,7 \cdot 10^{-4}$, $a_2=5,8 \cdot 10^{-1}$, $a_3=7,7$, $a_4=8,2 \cdot 10^4$).

Для массопереноса, протекающего существенно вдали от равновесия при высоких перепадах давления по мембране, из нелинейных соотношений Онзагера между потоками и движущими силами получена взаимосвязь между проницаемостью и коэффициентом диффузии, и перепадом давления в виде:

$$F = \frac{D_*}{RTL_x} \kappa \Delta P^{n-1} \quad (7)$$

где $n > 1$ – параметр, характеризующий меру нелинейности (отклонения системы от равновесия), κ – параметр, имеющий размерность $[1/P^{n-1}]$.

На основе математического моделирования с использованием метода молекулярной динамики рассчитаны значения проницаемости газа N₂ при числах

Кнудсена (4-30), при $T = 815$ К в порах мембраны оксида алюминия с размерами: диаметр 4 нм, длина 3 мкм, при изменении перепада давления от 2 до 15 атм, находящиеся в хорошем соответствии (рис. 5) с экспериментальными данными, полученными в работе [3]. Показано, что в интервале давлений от 2 до 15 атм, параметр нелинейности движущей силы массопереноса (перепада давления) имеет значение $n = 1,3$.

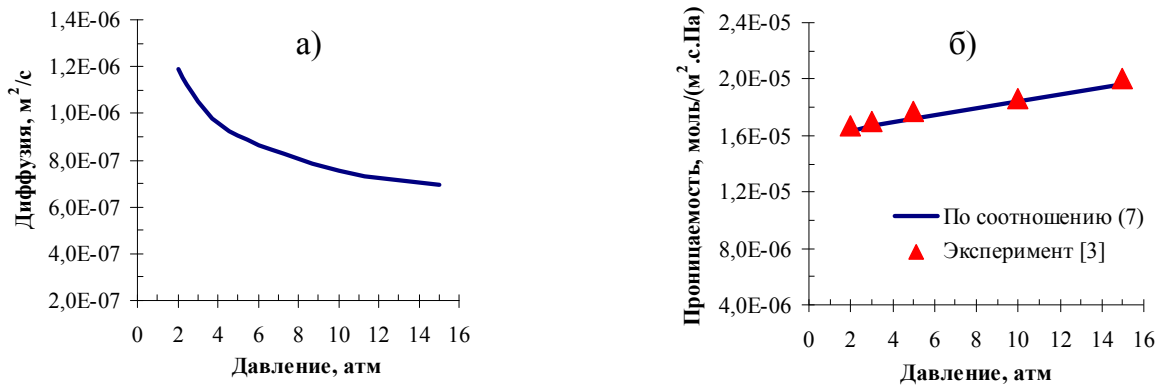


Рис. 5. Зависимость а) диффузии, б) проницаемости для газа N_2 от давления

В этой же главе приведены результаты вычислительных экспериментов по определению факторов разделения смесей CH_4/CO_2 , H_2/CO_2 в зависимости от содержания тяжелого компонента, находящиеся в хорошем соответствии с экспериментальными результатами, полученными в работе [4], что свидетельствует о применимости разработанной математической модели для моделирования массопереноса двухкомпонентных смесей в нанопорах мембран. Результаты математического моделирования и экспериментальных исследований [4] по разделению смеси H_2/Ar показали (см. табл. 1), что с увеличением длины поры мембраны анодного оксида алюминия происходит увеличение фактора разделения.

Таблица 1

Фактор разделения смеси H_2/Ar для анодного оксида алюминия (диаметр поры 37 нм)

Длина поры, мкм	70	100
Фактор разделения $\alpha_{\text{эксп.}}$	1,90	2,40
Фактор разделения $\alpha_{\text{расчетн.}}$	2,00	2,45
Относительная ошибка, %	5,3	2,3

В пятой главе рассмотрен процесс каталитического пиролиза метана с получением углеродных нанотрубок (УНТ) производительностью ~ 30 г/ч и отходящих газов ~ 100 л/ч состава ($H_2 - 80\%$, $CH_4 - 20\%$) и ставилась задача создания

технологической схемы, по которой бы получали одновременно два целевых продукта: углеродные нанотрубки, водород ($H_2 > 95\%$, примесь $CH_4 < 5\%$). Вариант технологической схемы представлен на рис. 6.

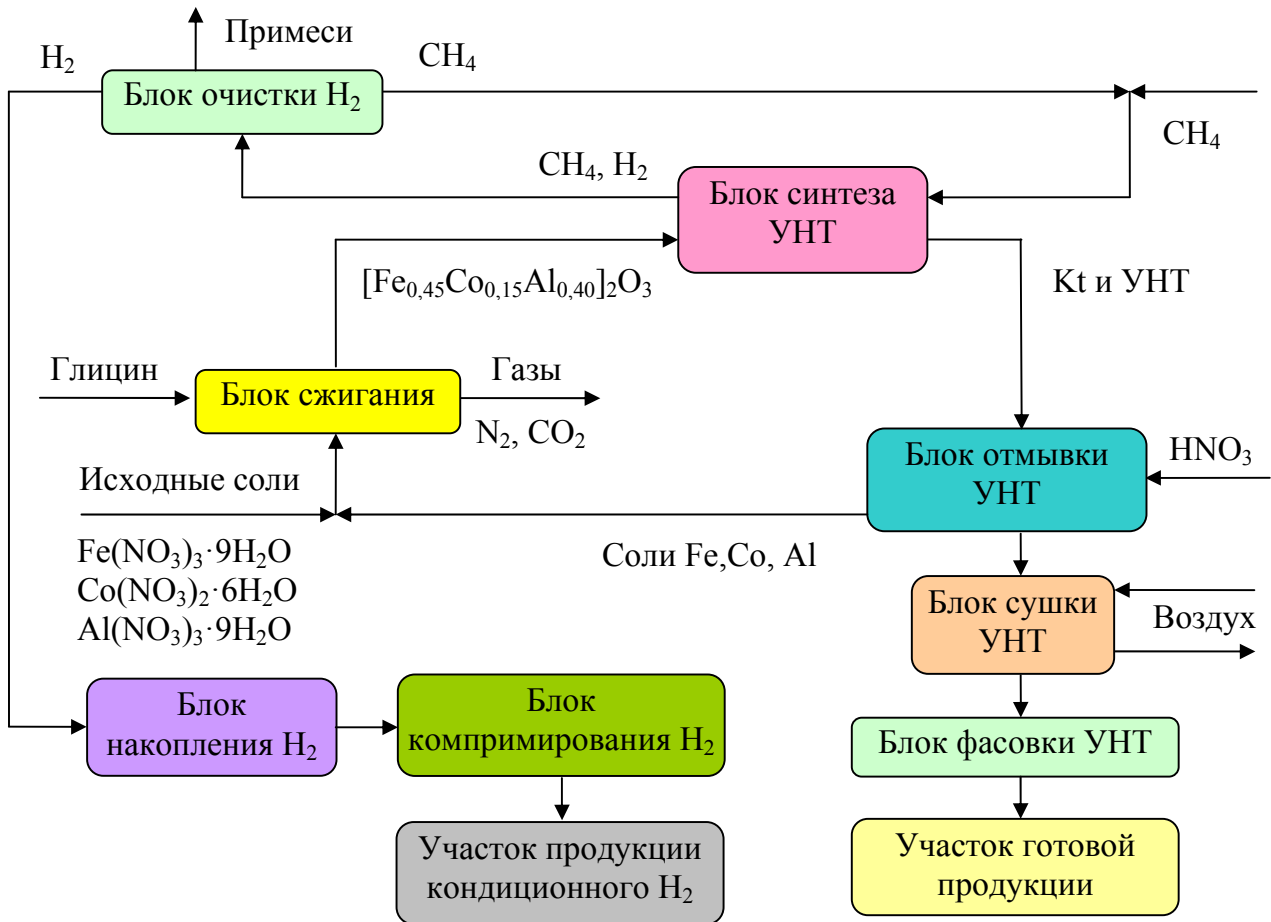


Рис. 6. Принципиальная технологическая схема получения УНТ и водорода методом каталитического пиролиза метана

Исследовано с применением вычислительного эксперимента влияние на фактор разделения смеси H_2/CH_4 диаметра поры. С уменьшением диаметра поры с 80 до 14 нм фактор разделения увеличивается с 1,2 до 6,3 для поры длиной 50 мкм, при температурах в интервале (873-1173 К), перепаде давления 0,1 атм.

Исследовано с применением вычислительного эксперимента влияние на фактор разделения толщины мембраны (для толщин 5 мкм, 50 мкм). Показано, что фактор разделения выше для мембран анодного оксида алюминия с толщиной 50 мкм. Определены оптимальные параметры структуры мембраны анодного оксида алюминия: диаметр – 40 нм, толщина – 50 мкм, пористость 13% и оптимальные условия проведения

процесса разделения смеси H_2/CH_4 : перепад давления – 0,1 атм, температура – 973 К, при которых достигается фактор разделения более 5 и водород содержит примесь метана менее 5%.

Для процесса разделения водородсодержащей смеси проведен инженерный расчет конструкционных параметров мембранного реактора производительностью ~ 100 л/ч:

- количество секций мембранного реактора – 4,
- внутренний диаметр секции, в которой расположена мембрана – 10 мм,
- внешний диаметр секции – 55 мм,
- длина рабочей поверхности мембраны – 500 мм.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Совместно с исследователями факультета наук о материалах проведены экспериментальные исследования по определению зависимости проницаемости газов гелия и азота от $T^{-0,5}$ на мембране анодного оксида алюминия с размерами: диаметр 110 нм, длина 140 мкм. Показано, что проницаемость имеет линейную зависимость от $T^{-0,5}$;
2. Анализ работ исследователей факультета наук о материалах показал, что для широкого класса газов для различных мембран пористого анодного оксида алюминия с толщинами в интервале (23-200 мкм), диаметрами пор в интервале (37-140 нм) наблюдается линейная зависимость проницаемости широкого класса газов от $M^{-0,5}$;
3. Разработано математическое описание для моделирования массопереноса в поре на основе метода молекулярной динамики;
4. Разработаны алгоритмы для моделирования массопереноса в поре мембраны методом молекулярной динамики;
5. Разработан программный комплекс для моделирования массопереноса в поре мембраны методом молекулярной динамики, позволивший учитывать численность молекул более двух миллионов, столкновения молекул друг с другом;
6. Результаты моделирования показали, что для пор мембраны с характерными размерами: диаметр 6-80 нм, длина ≤ 4 мкм, при низких давлениях $\leq 0,02$ атм, при числах Кнудсена более 50 имеет место кнудсеновский механизм диффузии, за пределами этих значений в механизме массопереноса начинают играть существенную роль столкновения молекул друг с другом;

7. Получена из соотношений Онзагера взаимосвязь между проницаемостью коэффициентом диффузии в виде $F = D_*/RTL_x$;
8. Для мембран анодного оксида алюминия с размерами пор: а) диаметр 64 нм, длина 23 мкм, при условиях массопереноса температуре $T = 298$ К, давлении $P = 0,1$ атм для газов CO_2 , Ar , N_2 , He , H_2 , б) диаметр 3 нм, длина 100 мкм, при условиях массопереноса температуре $T = 773$ К, давлении $P = 0,04$ атм для газов CO_2 , Ar , N_2 , CH_4 , He , H_2 получены расчетные зависимости проницаемости (хорошо совпадающие с экспериментальными данными из литературных источников [1, 2] в виде линейной зависимости от $M^{-0,5}$. Показано, что средняя скорость в поре молекул газов CO_2 , Ar , N_2 , CH_4 , He , H_2 имеет линейный характер зависимости от $M^{-0,5}$, что и определило вид зависимости коэффициента диффузии и проницаемости от $M^{-0,5}$;
9. Для мембран анодного оксида алюминия с размерами: диаметр 110 нм, длина 140 мкм при условиях $P = 0,2$ атм в интервале изменения температур (296-516 К) для газов H_2 , N_2 получена линейная зависимость проницаемости от $T^{-0,5}$. Показано, что средняя скорость молекул газов H_2 , N_2 в порах в приведенных условиях имеет линейный характер зависимости от $T^{-0,5}$, что и определило вид зависимости коэффициента диффузии и проницаемости;
10. Из нелинейных соотношений между потоками и движущими силами (при отклонении системы от равновесия, при высоких давлениях) получена взаимосвязь между проницаемостью и коэффициентом диффузии, и перепадом давления в виде:

$$F = D_* \kappa \Delta P^{n-1} / RTL_x ;$$
11. Получены расчетные значения проницаемости газа N_2 при условиях $T = 815$ К в порах с размерами: диаметр 4 нм, длина 3 мкм, при изменении перепада давления от 2 до 15 атм, находящиеся в хорошем соответствии с экспериментальными данными [3]. Показано, что в интервале давлений от 2 до 15 атм параметр нелинейности движущей силы процесса массопереноса (перепада давления) имеет значение $n = 1,3$;
12. Получена аналитическая зависимость для коэффициентов диффузии газов аргона, водорода, метана для пор с размерами: радиус от 20 до 60 нм, длиной от 2 до 16 мкм, при давлениях от 0,02 до 0,2 атм в виде:

$$D(r, P, L) = a_1 \cdot r^{a_2} \cdot e^{-a_3 \cdot (P-0,02)} \cdot e^{-a_4 \cdot (L-0,000002)} \cdot (8RT/\pi M)^{1/2} ;$$

13. Показано, что наибольшее число столкновений молекул со стенкой поры происходит на $1/3$ расстоянии от начала поры; это расстояние рекомендуется для формирования каталитического слоя (для мембранного катализа);
14. Из результатов вычислительных экспериментов, приведенных в работе, следует, что наблюдается неплохое соответствие расчетных и экспериментальных данных по определению фактора разделения смесей CH_4/CO_2 , H_2/CO_2 , H_2/Ar , что свидетельствует о применимости математической модели для моделирования массопереноса двухкомпонентной газовой смеси в нанопорах мембран;
15. Результаты математического моделирования и экспериментальных исследований показали, что с увеличением длины поры мембраны оксида алюминия происходит увеличение фактора разделения;
16. Проведено математическое моделирование массопереноса двухкомпонентной смеси состава H_2/CH_4 ($\text{H}_2 - 80\%$, $\text{CH}_4 - 20\%$) в порах мембраны анодного оксида алюминия;
17. Определены значения диаметров пор 14, 40 нм для мембраны оксида алюминия с толщиной 50 мкм при условии $T = 973 \text{ K}$, $P = 0,1 \text{ атм}$, при которых фактор разделения смеси H_2/CH_4 больше 5, а содержание H_2 в пермеате больше 95%;
18. Предложен вариант технологической схемы совмещенного процесса получения углеродных нанотрубок и водорода методом каталитического пиролиза метана (производительностью по УНТ $> 30 \text{ г/ч}$, по водороду $> 100 \text{ л/ч}$);
19. Для процесса очистки водородсодержащей смеси от метана проведен инженерный расчет конструкционных параметров мембранного реактора.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. **Чан Х. К., Поветкин А. Д., Кольцова Э. М., Петухов Д. И., Елисеев А. А. Математическая модель массопереноса в поре на основе молекулярной динамики с применением алгоритма параллельных вычислений // *Фундаментальные исследования*. 2012. № 3 (2). С. 432-436.**
2. **Поветкин А. Д., Чан Х. К., Кольцова Э. М. Разработка алгоритма параллельных вычислений для описания массопереноса в поре // *Программные продукты и системы*. 2012. № 3 (99). С. 239-244.**
3. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2011615782 «Параллельное программное обеспечение для моделирования явлений, протекающих в

порах» / Кольцова Э. М., Поветкин А. Д., Чан Х. К. // Заявка № 2011613836. Дата регистрации 22.07.2011.

4. Чан Х. К., Поветкин А. Д., Кольцова Э. М. Применение методов параллельного вычисления для описания процессов массопереноса в поре // XXV Международная научная конференция «Математические методы в технике и технологиях ММТТ-25». Сборник трудов. Саратов, 2012. Т. 5. С. 84-85.
5. Tran H. Q., Povetkin A. D., Koltsova E. M. Mathematical modeling of mass transfer in the pore using the algorithm of parallel computing [Электронный ресурс] // CHISA 2012 – 20th International Congress of Chemical and Process Engineering. Praha. Czech Republic. 2012. URL: http://www.chisa.cz/2012/admin/contrib_get_abstract_edited.asp?id_02=430.
6. Чан Х. К., Кольцова Э. М., Поветкин А. Д. Математическая модель массопереноса в поре на основе молекулярной динамики // XXIV Международная научная конференция «Математические методы в технике и технологиях ММТТ-24». Сборник трудов. Пенза, 2011. Т. 7. С. 120-121.
7. Чан Х. К., Поветкин А. Д., Кольцова Э. М. Математическая модель явлений, протекающих в поре, на основе молекулярной динамики // Успехи в химии и химической технологии. 2011. Т. XXV. №1. С. 22-26.
8. Tran H. Q., Yegorkin A. S., Koltsova E. M., Mathematical modeling of phenomena occurring in the pore [Электронный ресурс] // 8th European Congress of Chemical Engineering (ECCE). Berlin. Germany. 2011. URL: http://www.ecce2011.de/ECCE/Congress+Planner/Datei_Handler-tagung-535-file-2554-p-108.html.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lira H. L., Paterson R. New and modified anodic alumina membranes Part III. Preparation and characterisation by gas diffusion of 5 nm pore size anodic alumina membranes // Journal of Membrane Science. 2002. V. 206. N. 1-2. P. 375-387.
2. Inada Takeshi, Uno Naoki, Kato Takeharu, Iwamoto Yuji. Meso-porous alumina capillary tube as a support for high-temperature gas separation membranes by novel pulse sequential anodic oxidation technique // Journal of Materials Research. 2005. V. 20. N. 1. P. 114-120.
3. Wu J. C. S., Flowers D. F., Liu P. K. T. High-temperature separation of binary gas mixtures using microporous ceramic membranes // Journal of Membrane Science. 1993. V. 77. N. 1. P. 85-98.
4. Петухов Д. И., Елисеев А. А., Булдаков Д. А., Напольский К. С., Лукашин А. В., Третьяков Ю. Д., Ямпольский Ю. П. Анодный оксид алюминия: мембраны с контролируемой газопроницаемостью // Мембраны. Серия критические технологии. 2009. Т. 43. № 3. С. 16-22.