



**XXXI.
Országos Tudományos Diákköri
Konferencia**



Membrántranszport vizsgálata molekuláris szimulációkkal

Készítette: Kaviczki Ákos, vegyészmérnöki MSc, 1. évfolyam

Témavezető: Dr. Kristóf Tamás, egyetemi docens

Pannon Egyetem / Mérnöki Kar

Kémiai Intézet / Fizikai Kémiai Intézeti Tanszék

2012

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés.....	2
2. Módszerek	5
2.1. Általános jellemzés	5
2.2. Az MD módszer lényege.....	5
2.3. Az MC módszer lényege	6
2.4. MC és MD alapsokaságok.....	6
2.5. Effektív párpotenciálok	8
2.6. Rövid és hosszú távú kölcsönhatások	9
2.7. Adszorpció vizsgálata MC szimulációval	10
2.8. Transzport vizsgálata a DCV-GCMD technikával.....	11
3. Az alkalmazott modellek és az elvégzett számítások paraméterei.....	13
4. Eredmények.....	17
4.1. A szimulációs eredmények összehasonlítása kísérleti eredményekkel.....	17
4.2. A transzportszimulációk értékelése.....	23
5. Összefoglalás.....	31
Irodalom	32

1. Bevezetés

Az elmúlt évtizedekben az adszorpció - mint fizikai-kémiai jelenség és mint vegyipari műveleti folyamat - jelentősége és alkalmazási gyakorisága rohamosan nőtt. Az adszorpciós elválasztási technológia a fontos segédművelet (és segédberendezés) szintjéről az egyik legjelentősebb műveletté nőtte ki magát. Az adszorpcióval gázelegyek szétválasztását, bizonyos elegykomponensek szelektív kivonását érhetjük el; egyik nagy felhasználási területe az oldószerleválasztás levegőből, ahol az adszorbenst regenerálva az oldószert deszorpcióval nyerik ki.

Ha egy adott elegy esetén kivitelezhető, a membránszeparációs technika rendkívül költségtakarékos, hiszen segédfázis felhasználása nélkül, rendszerint adszorbensekből előállított szemi-permeábilis membrán segítségével hozunk létre két különböző koncentrációjú fluidumfázist. Annak ellenére, hogy be kell fektetni a koncentrációváltozást kísérő kémiai potenciál-/entrópiaváltozáshoz tartozó energiát, megtakarítjuk a segédfázis regenerálásával járó irreverzibilis entrópiaprodukciót, tehát annak energiaszükségletét is, illetve megspóroljuk a regeneráláshoz szükséges berendezéseket.

A zeolitok az utóbbi évtizedek technológiai szempontból legsikeresebb szervetlen anyagai közé sorolhatók. A zeolitokat kiváló anyagmegkötő tulajdonságuknak, extrém kémiai körülmények között is lehetséges felhasználásuknak, egyszerű és energiatakarékos elválasztóképességüknek köszönhetően egyre szélesebb körben használják adszorbensként, katalizátorként, ioncserélőként és szelektív membránként. Gazdasági hasznuk már akkor is vitathatatlan, ha csakis a petrolkémiai alkalmazott adszorbenseket (szárítókat), molekulaszűrőket és katalizátorokat vesszük számításba. Egyes becslések alapján a zeolitok alkalmazásának bevezetését követően 10%-os hatékonyságnövekedés következett be a gázolajtermelésben [1]. A zeolitokban lejátszódó adszorpciós és mikropórusos diffúziós folyamatok, illetve reakciók közötti kölcsönhatások megértése kiemelt fontossággal bír. Az utóbbi években igen nagymértékű fejlődés tapasztalható az adszorpciós kutatások területén (új mikropórusos adszorbensanyagok kifejlesztése, új elméleti megközelítések), elősegítve ezen kölcsönhatások, elsősorban az adszorpció és a diffúzió mélyebb összefüggéseinek megértését porózus anyagok esetében [2].

Látható, hogy a zeolitok tanulmányozása, a gazdaságossági célok mellett, tudományos szempontból nézve is igen izgalmas és kihívásokkal teli feladat. Nagy nehézséget okoz ugyanis olyan kísérleteket kivitelezni, melyek molekuláris szintű információkat szolgáltatnak arról, mi megy végbe a zeolitok belsejében. Zeolitikristályokban lejátszódó adszorpció és

diffúzió vizsgálatát - a teljesség igénye nélkül - a következő kísérleti módszerekkel végzik: NMR (mágneses magrezonancia, elsősorban impulzus NMR), QENS (kvázirugalmas neutronszórás), FTIR (Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia), gravimetriás és kromatográfiás módszerek, illetve ezek kombinálása. Membránon keresztül lejátszódó anyagtranszport mérésére klasszikus módszer az ún. Wicke-Kallenbach-féle permeációs kísérleti módszer [2]. Itt az áthaladó komponenseket úgy távolítják el, hogy öblítőgázzal végtelenül híg elegyet hoznak létre a permeátum-oldalon.

A molekuláris információk terén a kísérleteket kiegészíthetik és akár pótolhatják is a molekuláris szimulációk. Molekuláris szimulációkban többnyire atomi szinten definiált rendszerekkel, viszonylag kevés és egyszerű információkból kiindulva az anyagi rendszer egészére érvényes eredményekhez lehet jutni. Az adszorbensekben lejátszódó folyamatok értelmezésében manapság különösen fontos szerepet töltenek be a molekuláris szimulációk. Adszorbensek leírására elsősorban egyensúlyi adszorpció vizsgálatokat alkalmaznak, de a számítástechnikai kapacitás fejlődésével az anyagtranszport-számítások is egyre inkább teret nyernek.

Szilikalitmembránon keresztül lejátszódó stacionárius anyagtranszport direkt szimulációját nemegyensúlyi molekuláris dinamikai technikával végeztem H_2 , N_2 , CO_2 és CH_4 gázok esetében. A felhasznált, ún. DCV-GCMD („dual control volume grand canonical molecular dynamics”) technika választása membrántranszport esetén egyrészt azért volt célszerű, mert ez a jelenleg ismert eljárások közül a legjobban közelíti a membrán valós működését. Emellett diffúziós koefficiens is számolható vele direkt módon és indirekt úton a kezdeti paraméterek és a kialakuló koncentrációprofilok segítségével, továbbá a membránfelület is jobban vizsgálható az ún. kontrollcellák helyzetének megválasztásával. A célkitűzés az volt, hogy egyszerű modellekkel jellemzett rendszerek alkalmazásával minél sokoldalúbban vizsgáljak transzportot zeolitmembránon keresztül. A szilikalit hidrofób, töltéskiegyenlítő ionokat nem tartalmazó zeolit, amelyet inkább apoláris anyagok esetén alkalmaznak, elválasztási hatékonysága poláris anyagokra kevésbé kiugró.

A szelektivitás röviden a komponensek szétválaszthatóságának mértékét jelenti. Aszerint, hogyan érjük el a szétválasztást, megkülönböztetünk permeációs és egyensúlyi szelektivitást. Membránoknak egy elegy komponenseire vonatkozó permeációs szelektivitása (röviden permszelektivitása) többnyire eltér a tiszta komponensek permeabilitás-(áthaladó anyagáram)arányától. A különbség a komponensek eltérő membránbeli mozgékonyságának, ezek betöltöttségtől való függésének és a molekulák adszorpció kötőhelyekért való versengésének a következménye. A jelenség összetettsége miatt a permszelektivitási

eredmények értékelésére általában egyensúlyi szelektivitást szolgáltató elegyadszorpció vizsgálatokat is célszerű elvégezni.

A membrántranszportnak vannak olyan szélsőséges esetei, ahol az elegy egyik komponense sztérikus gátlás következtében gyakorlatilag nem tud áthatolni a pórusokon. Ilyenkor egy nagyhatékonyságú molekulaszűrőt tudunk létrehozni, ha a membrán koherenciáját biztosítani tudjuk. Gyakori eset azonban az, hogy a nagy molekula még lassan be tud hatolni a pórusokba, és ún. „single-file” diffúzió jön létre, ahol a molekulák a leglassabb molekula sebességével libasorban haladnak át; ekkor a permszelektivitás drámaian lecsökkenhet. Máskor előfordulhat, hogy a nagyobb membránbeli mozgékonyaságot mutató részecske egyúttal jobban is adszorbeálódik a membrán belsejében, és így a lassabb komponens adszorpciójának elnyomásával megnöveli annak permszelektivitását. A komponensek permeációs sebességének komplex alakulására végül megemlítem azt a némileg fordított lehetőséget, amely az egyik komponens áthaladásának rendkívül erős gátlásában nyilvánul meg úgy, hogy a jobban adszorbeálódó komponens felhalmozódása blokkoló hatást fejt ki a membrán egyes szűk átjáróiban („ablakaiban”) [3].

A membrántranszportot jellemző permszelektivitás mellett külön kategóriaként meg lehet említeni az ún. alakszelektivitást is. A kőolaj- és petrokémiában az alakszelektivitással bíró katalizátorok kiemelt fontosságúak. Weisz és Frilette az 1950-es években a Mobilnál (a mai ExxonMobilnál) kezdték el vizsgálni a hagyományos értelemben vett alakszelektivitást. Azóta már többféle alakszelektivitást is megkülönböztetünk, mint például az állapot, az átmeneti termék vagy a reagens alakszelektivitását. Meg kell jegyezni, hogy a jelen munkában választott gázok esetében nehéz vagy nem lehetséges alakszelektivitást tanulmányozni.

Munkámat a kutatóhelyen rendelkezésre álló, helyben kifejlesztett, rugalmas molekuláris szimulációs programcsomag felhasználásával végeztem [4]. A programcsomagot korábban már kibővítettem, és alkalmassá tettem az izosztér adszorpció hő és párhosszfüggvények számítására. A kutatóhelyen azóta is részt veszek programcsomagok alkalmazhatóságának bővítésében. Azonban ezen eszközök nagy részét jelenlegi munkámban nem használom, így a továbbiakban ezek technikai bemutatását mellőzöm. Az itt bemutatni kívánt kutatás kezdeti lépés afelé, hogy a későbbiekben bonyolultabb modellekkel leírt (több atomi kölcsönhatási centrummal jellemzett) rendszerek esetében is vizsgálhassuk a membrántranszport folyamatait.

2. Módszerek

2.1. Általános jellemzés

A molekuláris szimulációk lényege, hogy statisztikus mechanikai alapelvek alkalmazásával a rendelkezésre álló mikroszkopikus információkból további mikroszkopikus illetve makroszkopikus információkat nyerjünk. Alapvetően két szimulációs technika létezik rendezetlen szerkezetű rendszerek viselkedésének számítógépes vizsgálatára: a sztochasztikus Monte Carlo (MC) és a determinisztikus molekuláris dinamika (MD) módszere. A molekuláris dinamika a rendszert alkotó részecskék mozgásegyenleteinek megoldásával időben követi a rendszer változásait. Az MD módszer eredeti koncepciója nem támaszkodik semmilyen statisztikus fizikai elméletre sem. Lényege a molekuláris rendszer egyszerű mechanikai leírása. Az MC módszer egy kívánt tulajdonság meghatározásához úgy mintavételez az állapottérből, hogy véletlenszerűen járja be az adott sokaságnak megfelelő állapotokat. Mintavételezéskor a rendszert alkotó részecskék aktuális elrendeződései (másképpen konfigurációi) alapján meghatározzuk egy kiszámítandó tulajdonság „pillanatnyi” értékét. Az adott tulajdonság a rendszert alkotó részecskéknek a rendszer konfigurációjától (a részecskék egymástól való távolságaitól) függő kölcsönhatásaiból kapható meg. Egy adott termodinamikai állapotpontban megvalósítható konfigurációk folyamatos generálásával és mintavételezésével kiszámítható tehát a keresett tulajdonság átlagos értéke.

2.2. Az MD módszer lényege

Az MD szimulációk a rendszer egyszerű mechanikai leírására épülnek. Egy N részecskéből álló zárt rendszer hamiltoni mozgásegyenletei az i -edik részecske tömegével (m_i), impulzusával (p_i), pozíciójával (r_i), a többi részecskétől származó összes ráható erővel (F_i) a következőképpen írhatók fel:

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \quad (1)$$

$$\dot{\mathbf{p}}_i = \mathbf{F}_i = -\left(\frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_i}\right), \quad (2)$$

ahol U a rendszer potenciális energiája.

Az integráló algoritmus az (1) és (2) egyenletek közelítő, numerikus integrálását végzi az idő függvényében (a $\cdot$ idő szerinti deriváltat jelöl). A változók aktuális értékeit az integráló algoritmus az impulzus és a pozíciók idő szerinti magasabb rendű deriváltjainak segítségével határozza meg. Az MD eljárás pontosságát többek között úgy biztosítják, hogy az algoritmus

diszkrét időlépését elegendően kicsinek választják (pl. 1 fs), illetve a szigorúan állandó értéken tartandó tulajdonságokat (pl. a belső energiát) rendszeres időközönként korrigálják. A szimulációkban olyan integráló algoritmust célszerű használni, amelyik minden időlépésben csak egyszer számolja az erőket, mivel a számítási kapacitás jelentős részét ez köti le. Ennek egyik klasszikus módszere a Verlet-algoritmus, amelyet elő lehet állítani a pozícióknak az idő szerinti Taylor-sorfejtése alapján (pozitív és negatív időléptetés kombinálásával):

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = 2 \cdot \mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) + \mathbf{F}_i(t) \cdot \frac{(\Delta t)^2}{m_i} \quad (3)$$

Ennek a stabil, mechanikailag reverzibilis algoritmusnak további előnye, hogy csak egy lépésre visszamenőleg kell tárolni a részecskék koordinátáit [5, 6].

2.3. Az MC módszer lényege

Legyen $B = B(\xi)$ a rendszer valamilyen mérhető fizikai mennyisége, és ξ jelölje a rendszer mikroállapotát. Ekkor az B mennyiség várható értékét a

$$\langle B \rangle = \int B(\xi) P(\xi) d\xi \quad (4)$$

kifejezés határozza meg, ahol $P(\xi)$ az adott sokaság valószínűségi sűrűségfüggvénye. B mennyiség értékét az MC szimuláció során úgy kaphatjuk meg, hogy minden létrejött konfigurációhoz kiszámítjuk B aktuális értékét, majd az átlag képzésénél súlyozzuk ezt a konfiguráció létrejöttének valószínűségével. A B mérhető mennyiség pontos meghatározásához az szükséges, hogy elegendően sok, az adott sokaságon megvalósítható konfigurációt mintavételezzünk.

A molekuláris szimulációkban egy új konfiguráció kialakítását szimulációs lépésnek nevezzük. A Monte Carlo szimulációkban a megfelelő konfigurációk elérése, és a mintavételezés végrehajtása ún. Markov-lánc megvalósításával történik. Ekkor a rendszer nem rendelkezik memóriával, és csak a rendszer pillanatnyi állapotának ismeretében határozzuk meg a következő állapotot.

A meghatározandó mennyiség átlagának kiszámításához használt $P(\xi)$ valószínűségi sűrűségfüggvény alakja tehát aszerint változik, hogy a rendszert milyen termodinamikai sokaságon kívánjuk modellezni.

2.4. MC és MD alapsokaságok

A molekuláris dinamikai szimulációk természetes sokasága a mikrokanonikus (NVE , állandó részecskeszámú, térfogatú és összenergiájú) sokaság. NVE sokaság esetén egy izolált rendszerről van szó, és ha a rendszert pl. termosztálni kell (gyakori eset), akkor általában a

részecskesebességeket kell átskálázni. Több egyéb sokaság is létrehozható MD szimulációk esetén, ha az adott sokaság jellemzéséhez szükséges állapotjelző a részecskék pillanatnyi mechanikai tulajdonságaiból kifejezhető.

MC szimulációk alapsokasága a kanonikus (NVT) sokaság [5]. Itt állandó N részecskeszám mellett állandó a V térfogat és a T hőmérséklet. Ha B konfigurációs tulajdonság, $P(\zeta)=P(r^N)$ a következő alakban írható fel:

$$P_{NVT}(r^N) = \frac{\exp[-U(r^N)/(k_B T)]}{Z_{NVT}}. \quad (5)$$

Az egyenletben $r^N = (r_1, r_2, \dots, r_N)$ az adott N darab részecske térbeli pozícióit jelöli. Z_{NVT} a konfigurációs állapotösszeg a kanonikus sokaságra:

$$Z_{NVT} = \text{const} \int \exp[-U(r^N)/(k_B T)] dr^N. \quad (6)$$

Új konfiguráció eléréséhez a hagyományos NVT MC eljárás szimulációs lépése az adott részecske elmozdítása egy viszonylag közeli, új pozícióba. Az elmozdítás véletlenszerűen történik: egy szimulációs lépésben egy véletlenszerűen kiválasztott részecskét eredeti pozíciójából véletlenszerűen generált távolságra elmozdítunk (többatomos molekulákat gyakran még egy adott maximális értéken belüli véletlen térszöggel el is forgatunk a szimulációs doboz valamely élével párhuzamos tengely körül). A rendszer energiáját csökkentő elmozdítási próbálkozásokat mindig elfogadjuk, viszont az energia növekedésével járó lépéseket csak $\exp(-\Delta U/(k_B T))$ valószínűséggel fogadjuk el. Ilyenkor a rendszer az i . konfigurációból az $(i+1)$. konfigurációba a

$$\mathcal{P}_{NVT}^r = \min\{1, \exp[-(U(i+1)-U(i))/(k_B T)]\}, \quad (7)$$

elfogadási kritérium alkalmazásával juthat, ahol a lépés elfogadásához $\mathcal{P}_{NVT}^r$ -nek egy 0 és 1 között egyenletes eloszlással generált véletlen számnál kell nagyobbnak lennie.

Hagyományos izoterm sokaság a nagykanonikus (μVT) [5, 7] sokaság is. Itt állandó térfogatú rendszerben a részecskeszám változik állandó μ kémiai potenciál mellett. Ez úgy valósítható meg, hogy a szimulációban bizonyos időközönként egy véletlenszerűen kiválasztott részecskét megkísérlünk a rendszerből kivenni, illetve megpróbálunk egy új részecskét – véletlenszerűen generált térbeli pozícióval – a rendszerbe behelyezni. A szimulációs dobozon belüli részecskeelmozdításra vonatkozó elfogadási kritérium szintén megegyezik a kanonikus sokaságra megadott elfogadási kritériummal:

$$\mathcal{P}_{\mu VT}^r = \mathcal{P}_{NVT}^r. \quad (8)$$

A részecskék kivételére és behelyezésére vonatkozó általános elfogadási kritérium a

$$\mathcal{P}_{\mu VT}^N = \min \left\{ 1, \frac{N_j! V^\chi}{(N_j + \chi)!} \exp \left[- (U^\cdot - U - \chi \mu_j^{konf}) / (k_B T) \right] \right\} \quad (9)$$

összefüggéssel adható meg, ahol $\chi = 1$ behelyezéskor és $\chi = -1$ kivételkor, és a j index a behelyezésre vagy kivételre kerülő részecske típusát jelöli. Itt μ^{konf} a teljes kémiai potenciálból csak a sűrűségtől függő tagot tartalmazó konfigurációs kémiai potenciál:

$$\mu = \mu^{ex} + \mu^{id} = \mu^\sim + \mu^\circ, \quad (10)$$

ahol $\mu^{id} = k_B T \ln N - k_B T \ln z_m$, $\mu^\sim = \mu^{ex} + k_B T \ln N - k_B T \ln V$, z_m az ideális molekuláris állapotösszeg, és μ^{ex} a molekulák kölcsönhatásaiból adódó többlet (excess) kémiai potenciál. z_m a de Broglie-hullámhosszt tartalmazó transzlációs állapotösszezen felül a molekulák forgásából és belső mozgásaiból származó ideális járulékokat is tartalmazhatja.

2.5. Effektív párpotenciálok

A molekuláris szimulációk végrehajtásának feltétele a rendszert alkotó részecskék kölcsönhatásainak ismerete. E kölcsönhatások határozzák meg a kialakuló konfigurációkat, ezáltal a számítandó mennyiség pontos értékét. Miután a molekuláris szimulációk egyik korlátja a hosszú számítási idő, ezért a számítás jelentős részét képező kölcsönhatások számítási igényét lehetőleg csökkenteni kell. Az anyagi rendszerekben jellemzően két részecske kölcsönhatását befolyásolja a többi jelenléte. A többtest-potenciálok használatának megkerülése érdekében egy, a klasszikus mechanikán alapuló közelítés szerint a fázisban érvényes kölcsönhatásokat fel lehet bontani páronkénti járulékok összegére, amely effektív párpotenciálokat eredményez. A párpotenciál-függvények a távolság függvényében írják le két tetszőleges részecske kölcsönhatási energiáját. Az egyik leggyakrabban használt modellkölcsönhatás a Lennard–Jones-párpotenciál:

$$u_{i,j} = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (11)$$

ahol u_{ij} jelöli a rendszer kölcsönhatási energiájának a két gömb alakú, i és j részecskére eső részét, r_{ij} jelenti ezen részecskék távolságát, σ és ε pedig a párpotenciál méret- és energiaparamétere. A rendszer U potenciális energiája meghatározásához összegezni kell minden egyes részecskének a többivel vett kölcsönhatását. Összetettebb számításokban realisztikusabb potenciálmodelleket alkalmaznak pl. úgy, hogy a molekulák minden egyes atomjához tartozik valamilyen méret- és energiaparaméter. A részecskék kölcsönhatását leíró

függvények a Lennard-Jones-kölcsönhatások mellett gyakran Coulomb-kölcsönhatásokat is tartalmaznak [8].

Különböző atomok esetén az ε_{ab} és σ_{ab} energia- és méretparaméterek kiszámítására több módszer ismeretes, de leggyakrabban a Lorentz–Berthelot-szabályt használják:

$$\sigma_{ab} = \frac{\sigma_{ia} + \sigma_{jb}}{2}, \quad (12)$$

illetve

$$\varepsilon_{ab} = \sqrt{\varepsilon_{ia} \cdot \varepsilon_{jb}}, \quad (13)$$

ahol ε_{ia} és σ_{ia} az i részecske a kölcsönhatási centrumának energia- ill. méretparamétere. A kölcsönhatási centrumokat általában atomi tömegközéppontokhoz rendelik. A rendszer teljes energiájának kiszámításához összegeznünk kell minden egyes molekula összes kölcsönhatási centrumának a többi molekula minden kölcsönhatási centrumával vett kölcsönhatását.

2.6. Rövid és hosszú távú kölcsönhatások

A molekuláris szimulációkban (leginkább ezek hajnalában, de még napjainkban is) számítástechnikai kapacitáskorlátok miatt az alkalmazható részecskeszám és rendszerméret (szimulációs dobozméret) viszonylag kicsi, ezért a felületi effektusok nagyban befolyásolhatnák a számított tulajdonságokat. Ennek elkerülése érdekében periodikus peremfeltételeket alkalmazunk [5]. Ekkor az aktuális szimulációs dobozt a tér minden irányából önmaga eltoltjaival vesszük körül. A szimuláció során az eltolt dobozokban lévő részecskék az eredeti dobozban lévő részecskékkel megegyező mozgást végeznek. Ezáltal, ha az egyik részecske kilép az eredeti doboz egyik oldalán, akkor az azonnal meg fog jelenni a doboz átelles oldalán, megtartva az eredeti részecskesűrűséget. A fellépő translációs periodicitás hatása elegendően nagy részecskeszám mellett elhanyagolható. Ha a rendszerünk kristályos, szimmetriáját felhasználva a központi doboz felépíthető akár egyetlen elemi cellából.

A kölcsönhatások számítási idejének további csökkentése érdekében a kölcsönhatásokat felbontják rövid és hosszú távú részekre. A rövid távú kölcsönhatások számolására használt ún. „minimum image” konvenció lényege, hogy egy adott részecskének a többivel való kölcsönhatása számításakor a részecskét a térben “végtelen” rendszer egy cellája középpontjának tekintjük, és az így definiált cellában található részecskékkel vesszük a párkölcsönhatásokat [5]. A rövid távú kölcsönhatás számolásánál gyakran csak a középpontinak választott részecskétől levágási hossz (,cut-off”) belül elhelyezkedő

részecskéket vesszük figyelembe. A levágási hosszat r_c -vel jelöljük, melynek nagysága nem haladja meg a cella hosszának felét. Egyszerű Lennard-Jones-párpotenciál esetén a rövid távú kölcsönhatást a (11) kifejezéssel számítjuk, és a többi részecske hatását hosszú távú korrekcióval vesszük figyelembe:

$$U_{LRC} = (8/9)\pi \cdot N\rho\sigma^{12}r_c^{-9} - (8/3)\pi \cdot N\rho\sigma^6r_c^{-3}. \quad (14)$$

A képletben ρ jelöli a rendszer részecskeszám-sűrűségét, a szimulációs doboz részecskeszámának és térfogatának hányadosát.

Töltés-töltés, töltés-dipólus, vagy dipólus-dipólus típusú kölcsönhatások esetén a hosszú távú kölcsönhatások számítása bonyolultabb. A hosszú távú töltés-töltés kölcsönhatás számítását legtöbbször a reakcióter-módszerrel [9], illetve az Ewald-összegzésnek [10] megfelelően szokás elvégezni. Közöttük a választás különböző megfontolásokon alapul, például azon, hogy a rendszer részecskéinek van-e eredő töltése, vagy a rendszerre hat-e külső elektromos vagy mágneses tér.

2.7. Adszorpció vizsgálata MC szimulációval

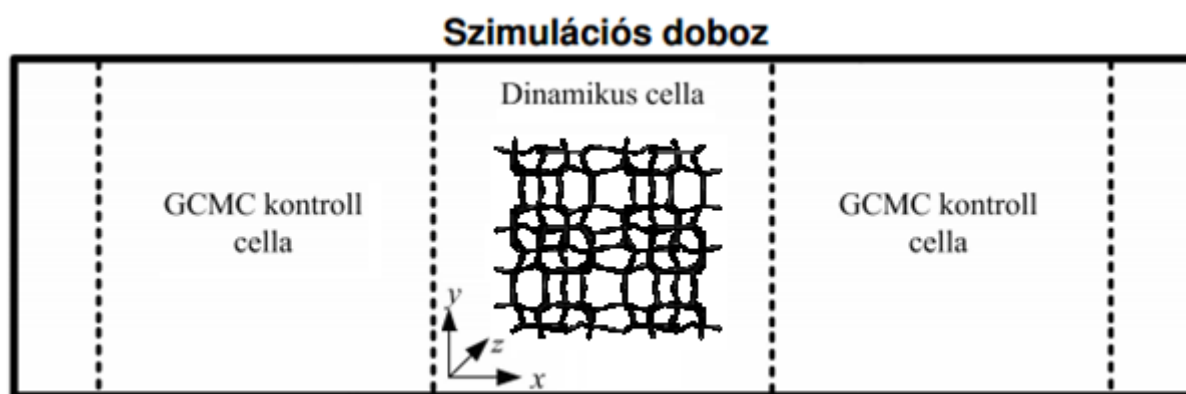
Egymással egyensúlyban lévő, különböző fázisú rendszerek szimulációját a gyakorlatban sokszor nagykanonikus sokaságon hajtják végre [5]. Ebben az eljárásban két különböző fázisú rendszer között termodinamikai egyensúlyt modellezünk azáltal, hogy biztosítjuk a megfelelő intenzív termodinamikai állapotjelzők (kémiai potenciálok, hőmérséklet, nyomás) egyenlőségét a két fázisban. A nagykanonikus sokaságon végzett Monte Carlo számítások egyik előnye, hogy a különböző fázisegyensúlyok szimulációja egyszerűen, az egyik fázis implicit módon való figyelembevételével történhet.

Az adszorpció, mint speciális fázisegyensúly modellezését úgy szokás elvégezni, hogy az adszorbenst tartalmazó adszorpciós fázist termodinamikai kapcsolatba hozzák egy gáz- vagy folyadékfázist tartalmazó virtuális anyagtartállyal. μVT sokaságon biztosítható az adszorbens állandó térfogata (szilárd adszorbensre lényeges feltételezés) és hőmérséklete. Az adszorbeálódó komponensek egyensúlyi kémiai potenciáljainak megadásával definiálható továbbá a gázhalmazállapotú adszorptívumok kiindulási tömbfázisának összetétele, hőmérséklete és nyomása, vagyis termodinamikai szempontból az az adott összetételű, hőmérsékletű és nyomású anyagtartály, amelyből a gázelegyünk molekulái adszorbeálódnak. A nagykanonikus szimulációban ekkor az adszorptívum részecskéire (és kizárólag azokra) szabályos eltávolítási/beillesztési lépéseket írnak elő.

A teljesség érdekében megemlítem az ún. Gibbs-sokaságú MC szimulációkat [11] is, amelyek szintén alkalmasak adszorpciós egyensúlyok számítására. Itt az anyagtartályt külön szimulációs doboz reprezentálja, és ezért az adszorpciós egyensúly megfelelően pontos számításához ennek egyensúlyban elegendően sok részecskét kell tartalmaznia. Előnye, hogy a nyomás az előző technikával szemben direkt módon megadható (nem implicit módon a kémiai potenciálokkal), hátránya, hogy a számítások időigénye jóval nagyobb.

2.8. Transzport vizsgálata a DCV-GCMD technikával

Membrántranszport molekuláris szimulációs tanulmányozására egyre elterjedtebben használják a DCV-GCMD („dual control volume grand canonical molecular dynamics”, molekuláris dinamika két nagykanonikus anyagtartállyal) technikát [12]. A DCV-GCMD módszer tulajdonképpen egy olyan hibrid eljárás, amelyben a részecsketranszlációs lépéseket MD algoritmus végzi, de a határfeltételeket biztosító anyagtartályokban, az ún. kontrollcellákban, MC részecskeeltávolítási és -beillesztési lépések történnek (1. ábra).



1. ábra: A szimulációs doboz felosztása: az oldalsó cellák az ún. kontroll cellák (ezek „állítják be” a hőmérsékletet és a kémiai potenciálokat, a középső cella a dinamikus cella, amely magában foglalja a membránrégiót is).

A kontrollcellák olyan virtuális tömbfázisok, amelyek közrefogják az ún. dinamikus cellát (ebben a cellában szokás elhelyezni a membránt), és a dinamikus cellához jutó komponensek arányát az adott hőmérsékleten alkalmazott kémiai potenciáloknak megfelelő tömbfázisbeli móltörték értékére állítják be [13]. A kontrollcellák direkt kapcsolatban vannak a dinamikus cellával, amelyben - állandó hőmérsékleten - az átellenes kontrollcellák között alkalmazott kémiai potenciálkülönbség részecskeáramot indukál (egyúttal persze a membrán két szélé között létrejövő nyomásgradiensről is beszélhetünk).

Molekuláris dinamikai transzlációs lépésekkel a rendszer részecskéi szabadon mozoghatnak a cellák között, de a transzporttulajdonságok szimulációs átlagait csak a dinamikus cellában számítjuk. A DCV-GCMD részecskeeltávolítási és -beillesztési lépésének elfogadási kritériuma gyakorlatilag megegyezik a hagyományos nagykanonikus sokaság megfelelő elfogadási kritériumaival (ld. (8) és (9) egyenlet). A különbség az, hogy a képletekben szereplő részecskeszám és térfogat itt az adott kontrollcella méretének és betöltöttségének felel meg, továbbá az eltávolítási és beillesztési MC lépés energiaváltozásának számításakor a szimulációs doboz bármely más (nemcsak az adott kontrollcellában található) részecskéjével való kölcsönhatást is figyelembe kell venni. Az áramlás irányára merőleges irányokban általában periodikus határfeltételeket alkalmazunk, és a részecsketávolságokat a „minimum image” konvenciónak megfelelően számítjuk. Az áramlással párhuzamos irányban a periodikus határfeltétel használatát, a „minimum image” konvenció alkalmazását, illetve a cellák elrendezését illetően több megoldás közül lehet választani.

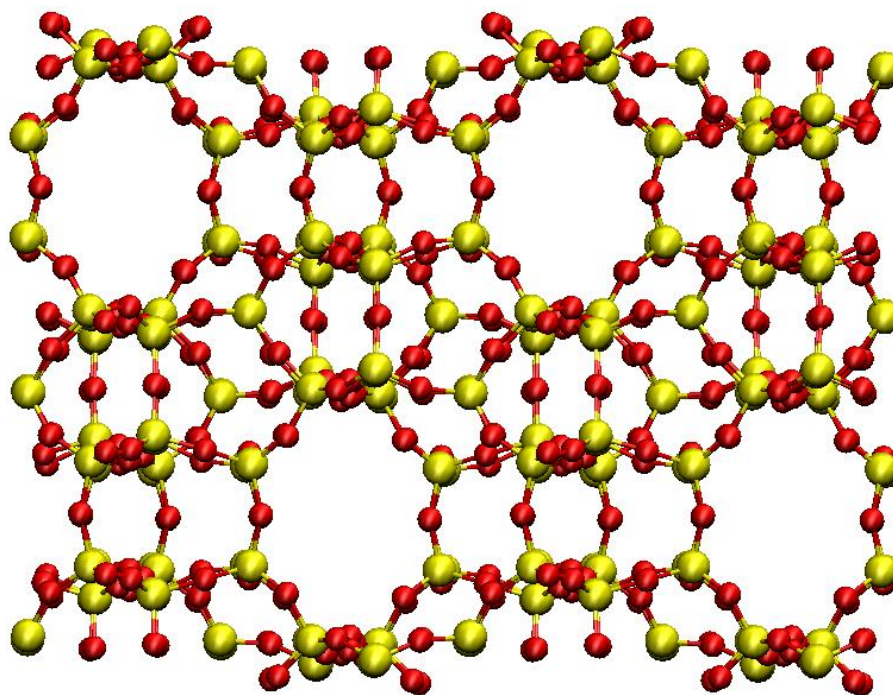
- a szimulációs dobozt ebben az irányban merev vagy puha taszító falak határolhatják, illetve a részecskék kiléphetnek a dobozból;
- ha a részecskék kiléphetnek a dobozból, akkor megjelenhetnek a doboz megfelelő, átellenes oldalán, vagy távozhatnak (kivesszük őket) a rendszerből;
- a kölcsönhatások számításakor ebben az irányban figyelembe vehetjük a „minimum image” konvenciót, és ilyenkor viszonylag széles átmeneti tartományt definiálunk a doboz végeinél;
- a kontrollcellák és a dinamikus cellák között használhatunk ún. átmeneti tartományt.

A paraméterek megfelelő beállításával a számított transzporttulajdonságok gyakorlatilag függetlenek az opciók megválasztásától [14].

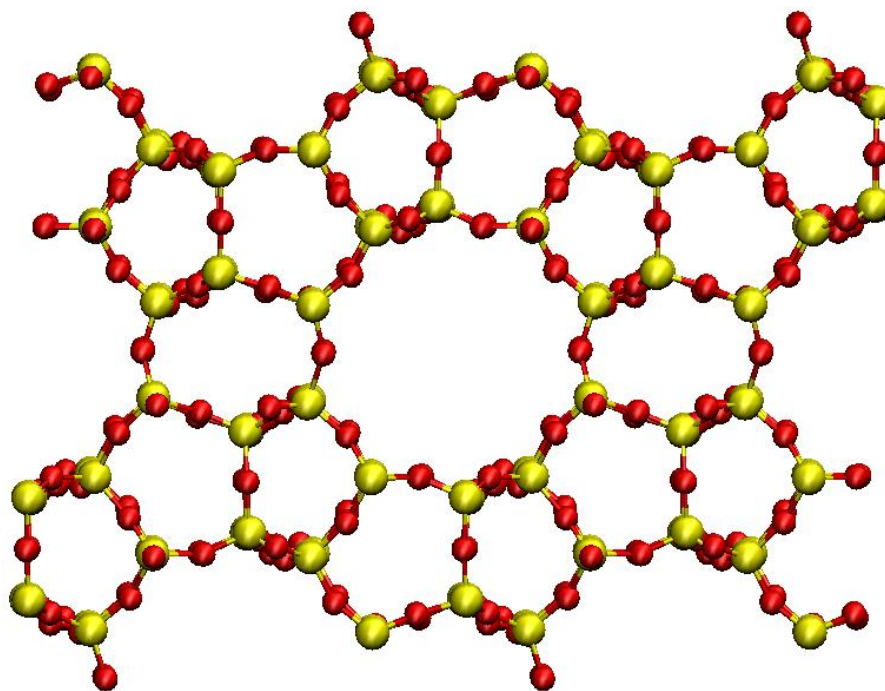
3. Az alkalmazott modellek és az elvégzett számítások paraméterei

A szilikalit ortorombos kristályszerkezetű, csak szilíciumot és oxigént tartalmazó zeolit. A szimulációkban alkalmazott modell merev vázú, melyben az atomok pozíciója megfelel krisztallográfiai pozíciójuknak. (Mára több tanulmány is bizonyította azt, hogy merev váz használata elegendően jó közelítés kisméretű gázmolekulák dinamikájának számítására a szilikalitban és a hozzá hasonló zeolitokban [15].) A szilikalitkristály rácsparaméterei: $a = 2,007 \text{ nm}$, $b = 1,992 \text{ nm}$, $c = 1,342 \text{ nm}$; az oldalak 90° -ot zárnak be egymással. A szimulációk során $1 \times 1 \times 2$ méretű kristályt alkalmaztam annak érdekében, hogy a kristály nagyobb méretű és oldalainak aránya 1-hez közelebbi legyen. Az így kapott kristály atomjainak száma megegyezik az általam korábban vizsgált A típusú zeolitok (pl. NaA-4) esetén alkalmazott atomszámmal.

A szilikalitrácsban kétféle csatornát különböztetünk meg: cikkcakk csatornákat az x tengely mentén (2. ábra), és nyílegyenes csatornákat az y tengely mentén (ld. 3. ábra; a kristályt a térbeliség érzékeltetéséhez az y-irányhoz képest kissé elfordítottam). Mindkét csatornahálózat legnagyobb csatornaátmérője közel $0,8 \text{ nm}$, de a cikkcakk csatornák effektív átmérője kétségtelenül kisebb.



2. ábra: A szilikalit vázának sematikus ábrája x-irányból nézve (transzport a cikkcakk csatornákon keresztül)



3. ábra: A szilikalit vázának sematikus ábrája y-irányból nézve (transzport a nyílegyenes csatornákon keresztül)

A gázmolekulák egyetlen kölcsönhatási centrummal jellemzett, Lennard-Jones potenciálmodelljeit irodalomból vettem (1. táblázat) [16-18]. A számítások során alkalmazott szilikalit-membrán modellparamétereit az irodalomban rendelkezésre álló, különféle gázokkal vett kölcsönhatásokra definiált modellből határoztam meg [16], amelyben az O kölcsönhatási centrumra definiáltak Lennard-Jones-paramétereket. Mivel többféle σ - és ϵ -érték jöhetett így szóba a szilikalitra, a paraméterek jóságát adszorpciós számításokkal ellenőriztem, összehasonlítva a számított eredményeket kísérleti adszorpciós izotermák adataival.

1. táblázat: A munka során alkalmazott végleges Lennard-Jones-paraméterek.

Anyag	σ/nm	$(\epsilon/k_B)/\text{K}$
Szilikalit[16]	0.27	120
CH ₄ [16]	0.373	147.9
CO ₂ [17]	0.3941	195.2
H ₂ [18]	0.296	34.2
N ₂ [18]	0.3572	93.98

Az eredmények kiértékelése során az adszorbeált mennyiségeket mindig a zeolit egységnyi tömegére vonatkoztatva ábrázoltam. A szelektivitásokat, legyen akár

permszelektivitás (S_P), vagy egyensúlyi szelektivitás (S_E), mindig a CO_2 eredményéhez viszonyítottam:

$$S_P = \left(\frac{J_{\text{CO}_2}}{J_i} \right)_{i \neq \text{CO}_2}, \quad (15)$$

$$S_E = \left(\frac{q_{\text{CO}_2}}{q_i} \right)_{i \neq \text{CO}_2}, \quad (16)$$

ahol J a komponensáram sűrűsége ($\text{mol/m}^2/\text{s}$) és q a betöltöttség (mol/kg , az adszorbens tömegére vonatkoztatva).

Az elegyekre vonatkozó szelektivitási értékek mellett az ideális határeset reprezentálására a tiszta komponensek áramarányait is számoltam. E permeabilitási arányokat szintén mindig a CO_2 értékéhez viszonyítottam:

$$R_P = \left(\frac{J_{\text{CO}_2}}{J_i} \right)_{i \neq \text{CO}_2}, \quad (17)$$

Az adszorpciós betöltöttségek statisztikus bizonytalansága 1%-nál kisebb volt, és a komponensáramok hibája is 1%-nál alig volt nagyobb. Emiatt az ábrázolásnál a statisztikus bizonytalanságot nem tüntettem fel, hiszen az az adatjelölő szimbólumok nagyságát nem lépte túl.

Az adszorpciós szimulációkat μVT sokaságon végeztem, különböző nyomáson és hőmérsékleten, elegyek esetén ekvimoláris elegyösszetételnél. A szimulációkat 303, 338 és 408 K hőmérsékleteken futattam, ahol az adszorbeálódó komponensek minden egyes általam használt nyomáson gázfázisban voltak. Az adszorptívumok kémiai potenciáljainak értékeit az ideális gáztörvényből számítottam. Korábbi adszorpciós szimulációk azt igazolták, hogy az ideális gáztörvényből számíthatóhoz képest a gázok reális voltát figyelembe vevő, szükséges mértékben módosított kémiai potenciálokkal csupán elhanyagolható mértékben módosulnának a számított adszorpciós tulajdonságok, vagyis az ideális gáztörvénnyel való közelítés az adott körülmények között elfogadható [4, 19]. A szimulációk teljes hossza, a zérus kezdeti adszorbeált anyagmennyiségről indított, 500 millió szimulációs lépés volt (egy-egy számítás időtartama a ma általánosan elérhető leggyorsabb processzorokkal az 1-2 nap nagyságrendjébe esett). A szimulációkat 25 egyenlő hosszúságú blokkra osztottam fel, és számoltam a blokkátlagok szórását. A vegyes kölcsönhatások kiszámítására a Lorentz-Berthelot-szabályt használtam.

A transzportszimulációkat különböző nyomásokon (10-500 kPa) tiszta komponensekre, illetve ekvimoláris elegyekre futattam. A hőmérséklet mindig 303, 338 és 408 K volt. A bal oldali kontrolcella kémiai potenciáljainak értékeit az ideális gáztörvényből számítottam. A jobb oldali kontrolcellában a kémiai potenciálokra olyan értéket adtam meg,

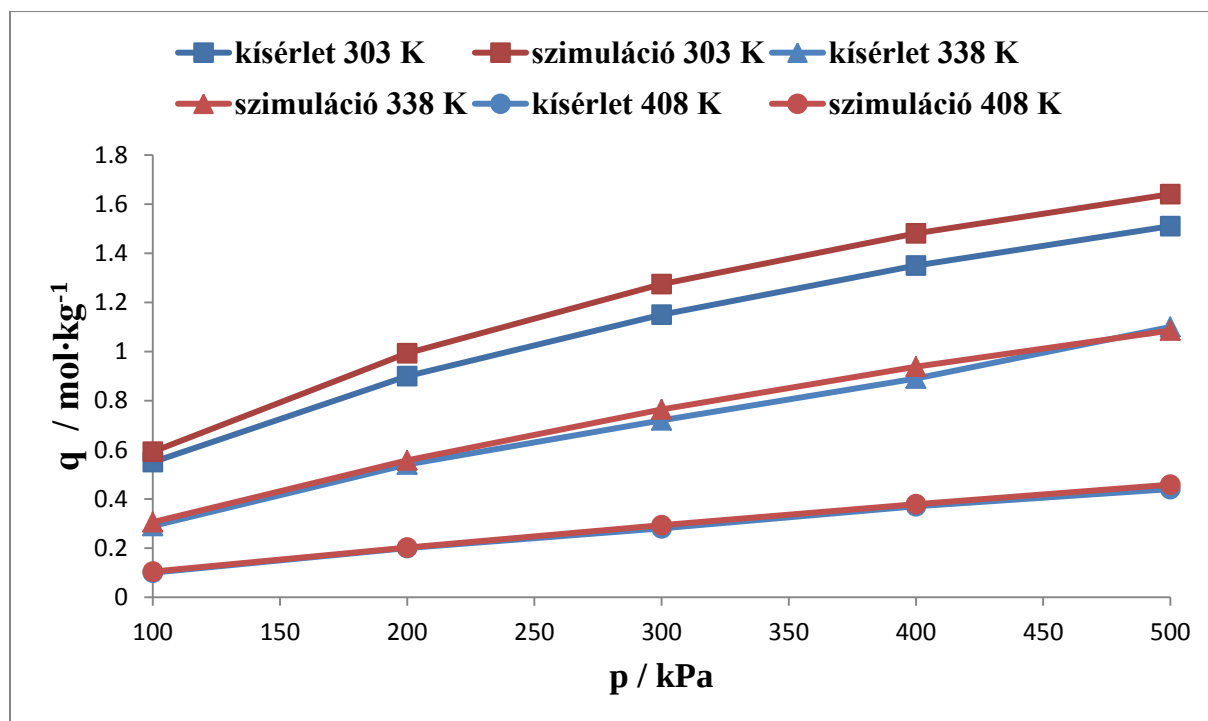
amely közel vákuumbeli körülményeket (vagy az adott komponensre végtelen híg elegyet) eredményezett. Az x-irányban a cellát mindkét oldalon egy-egy taszító falat tartalmazó tartomány határolta. A szimulációk teljes hossza általában meghaladta a 20 milliárd szimulációs lépést (egy-egy számítás időtartama a ma általánosan elérhető leggyorsabb processzorokkal az 1 hét nagyságrendjébe esett). A szimulációs lépéseknél 99,875% volt a valószínűsége, hogy egy MC lépés következik be, azonban, ha MD lépés került kisorsolásra, akkor abból egymás után 20 teljes lépés lett végrehajtva. A részecskék mozgásegyenleteinek megoldására a Verlet-algoritmust használtam. Az időléptetés hossza 2 fs volt, így a lefuttatott szimulációk ideje a μ s-os nagyságrendbe esett. A stacionárius állapot minden transzportszámításban néhány ns (legfeljebb 10 ns) alatt állt be.

4. Eredmények

4.1. A szimulációs eredmények összehasonlítása kísérleti eredményekkel

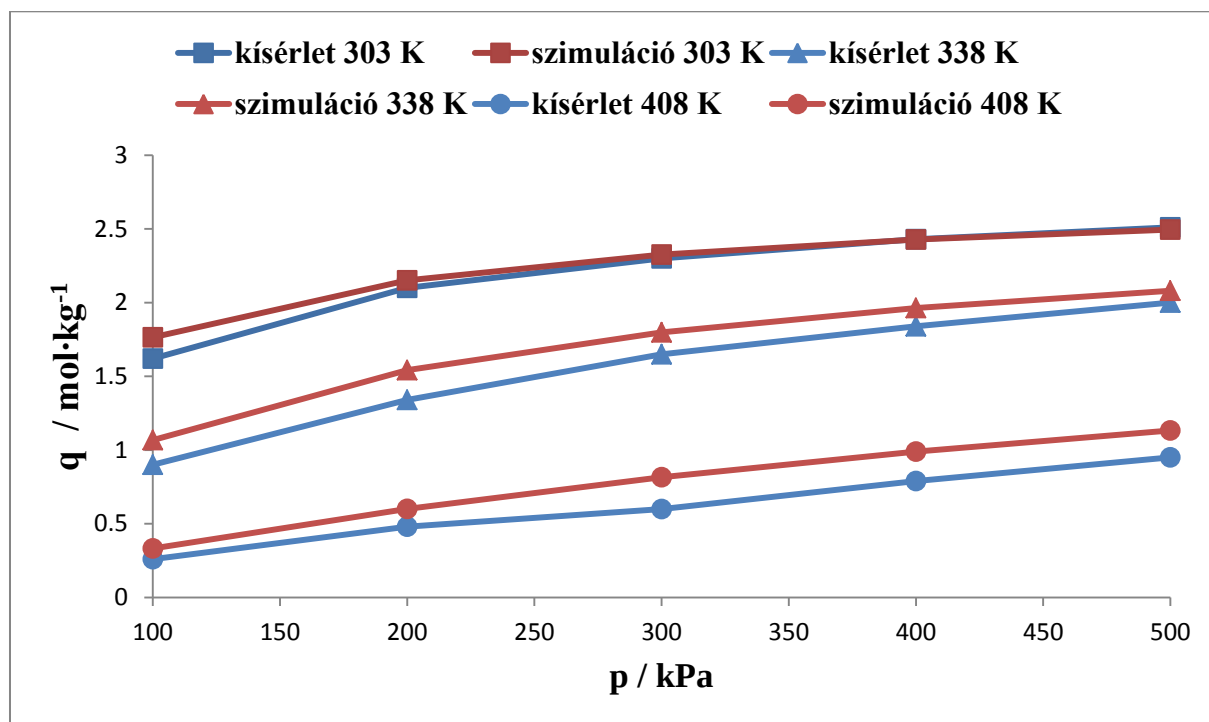
Az irodalmakból vett [20, 21, 22, 23] adszorpciós kísérleti adatokkal összehasonlítottam a szimulációk során kapott egyensúlyi adszorpciós eredményeimet. Adszorpciós izotermákat (tisztá komponensek) vettem fel annak érdekében, hogy megállapíthassam, hogy az alkalmazott modellek elegendően jól reprodukálják-e a kísérleti egyensúlyi adszorpciós eredményeket. Az összehasonlítást a metánnal kezdem (ld. 4. ábra), mivel a kiindulásként használt irodalomban a CH_4 és a szilikalit potenciálparamétereit illesztették együttesen kísérleti adatokra [16]. Bár munkám első szakaszában a szilikalitra többféle Lennard-Jones-paramétert kipróbáltam, a továbbiakban kizárólag az 1. táblázatban megadott, véglegesnek tekintett potenciálparaméterekkel kapott eredményeket mutatom be.

A metán adszorpciója szilikaliton általánosan Freundlich-izotermával leírható. A választott körülmények (100 – 250 kPa) között még döntően a Henry-szakaszban (lineáris tartományban) vagyunk, és a kísérleti adatokkal viszonylag jó egyezést kaptam.



4. ábra: Adszorpciós izotermák CH_4 esetében szilikaliton különböző hőmérsékleteken és nyomásokon

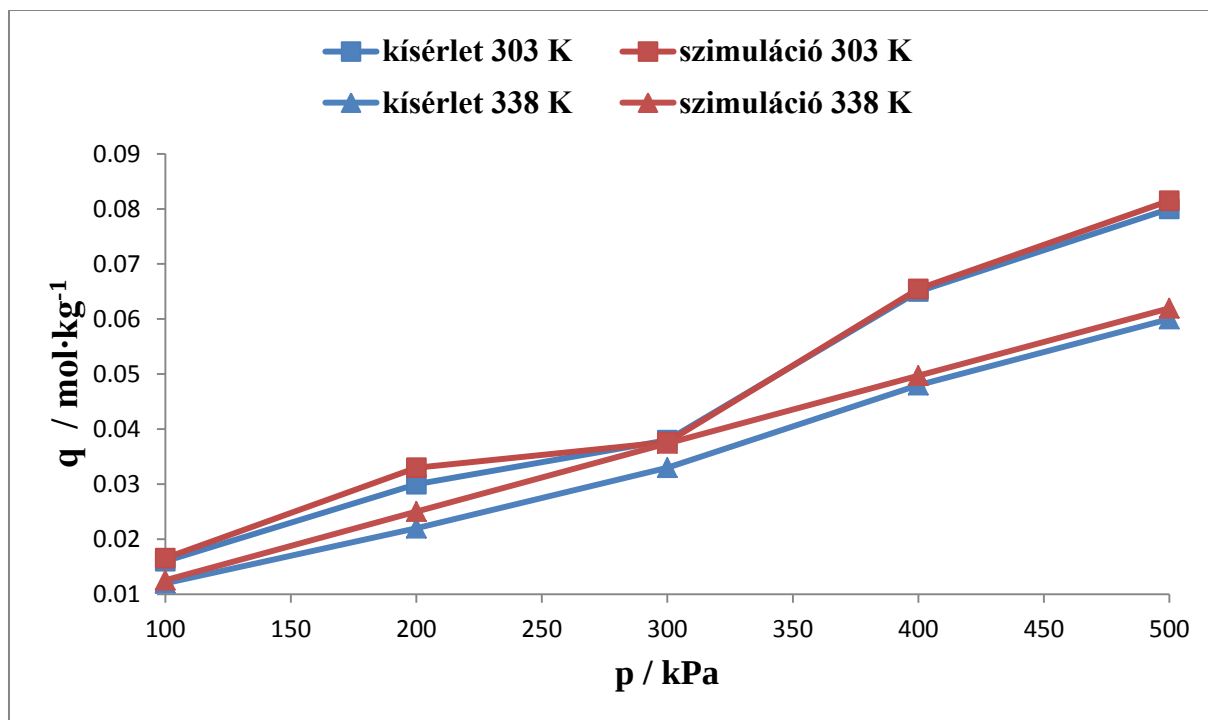
A szén-dioxidra a potenciálparamétereket az előbbi irodalomtól független forrásból vettem [17]. A választott körülmények (100 – 250 kPa) között I. típusú izoterma (IUPAC osztályozás szerint) ismerhető fel, és a kísérleti eredményekkel újfent elfogadható egyezést kaptam (5. ábra).



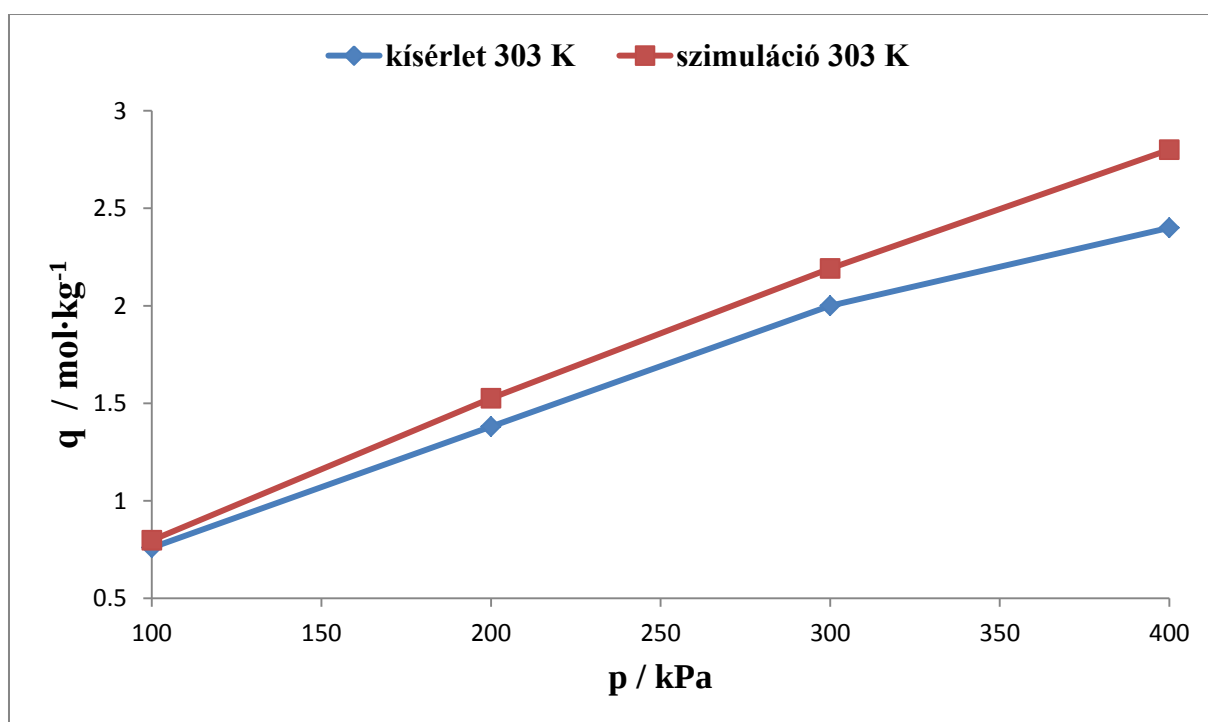
5. ábra: Adszorpciós izotermák CO₂ esetében szilikaliton különböző hőmérsékleteken és nyomásokon

A hidrogén esetében az irodalomban csak 303 és 338 K hőmérsékleten találtam adatokat. Az általam választott körülmények (100 – 250 kPa) között a Henry-szakasz inkább 338 K-en ismerhető fel (6. ábra). A 303 K hőmérsékletre tartozó kísérleti izoterma látszólag összetett, szimulációs eredményeim a számított öt pontban mégis pontosan visszaadták a kísérletet.

A nitrogén esetében az irodalomban már csak 303 K hőmérsékleten találtam adatokat. Az általam választott körülmények (100 – 250 kPa) között a számítás a Henry-szakaszt még elfogadhatóan visszaadja (7. ábra).



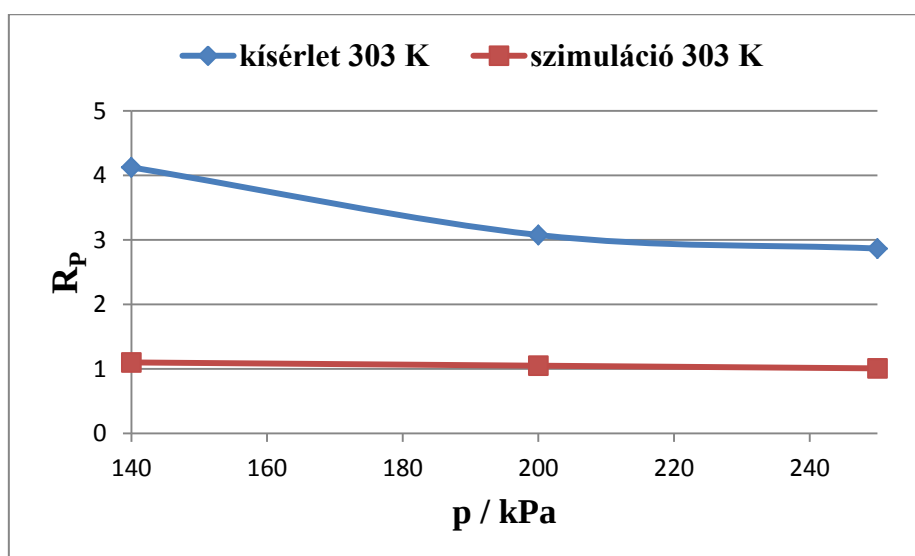
6. ábra: Adszorpciós izotermák H_2 esetében szilikaliton különböző hőmérsékleteken és nyomásokon



7. ábra: Adszorpciós izotermák N_2 esetében szilikaliton különböző hőmérsékleteken és nyomásokon

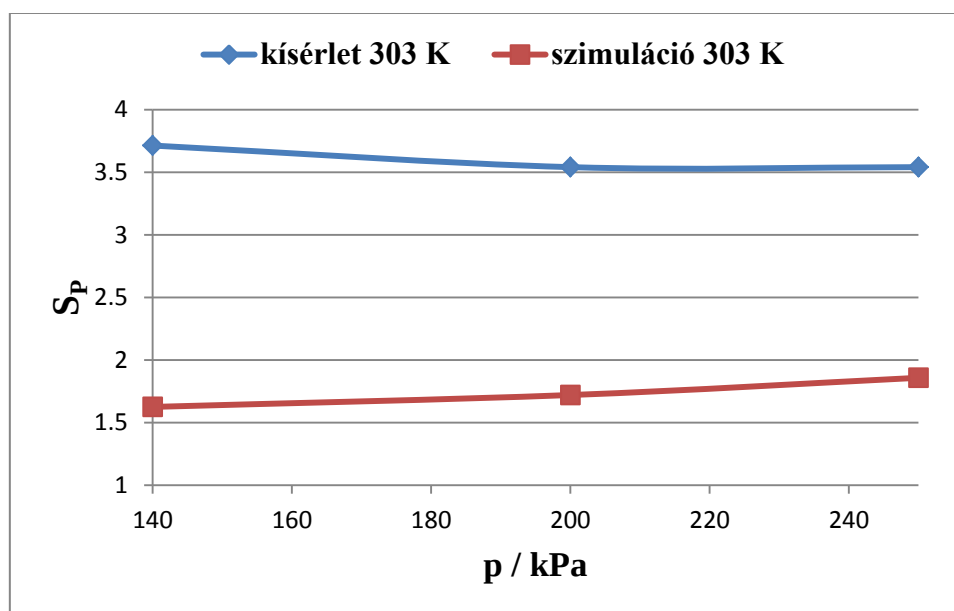
Fontos megemlítenem, hogy az irodalomban szimulációs eredményeket is találtam megegyező geometriájú szilikalitmodellel (potenciálparaméterei minimálisan különböznek az általam használtaktól), de több kölcsönhatási centrummal jellemzett N_2 esetében [22]. A megfelelő szimulációs eredmények teljes mértékben megegyeztek az általam számítottakkal, tehát reálisabb modellel sem érhettem volna el jobb reprodukálhatóságot. Ez alapján azt a konklúziót vontam le, hogy viszonylag kis nyomáson a kétatomos, szimmetrikus gázok esetében az egy kölcsönhatási centrummal rendelkező modellek elegendően jók.

A kísérleti transzportereredményeket az [20, 21] irodalmakból vettem. A CO_2 és CH_4 komponensek esetén az általam választott körülmények esetén tiszta komponensekre és ekvimoláris gázelegyre is álltak rendelkezésre adatok [20]. E kísérletek során a permeátum oldalán 1 bar nyomást alkalmaztak. Tiszta komponensek esetén a 8. ábrán látható eredményeket kaptam. A kísérleti és szimulációs eredmények egyezése nem kifejezetten jó.



8. ábra. Tiszta komponensek kísérleti és szimulációs permeabilitási arányainak összehasonlítása CO_2 és CH_4 esetén

Ezután megnéztem, hogy az idealizált körülményekhez képest a kompetitív viszonyok milyen egyezést adnak (9. ábra). Az egyezés szintén nem túl jó, bár nagyságrendileg elfogadható.



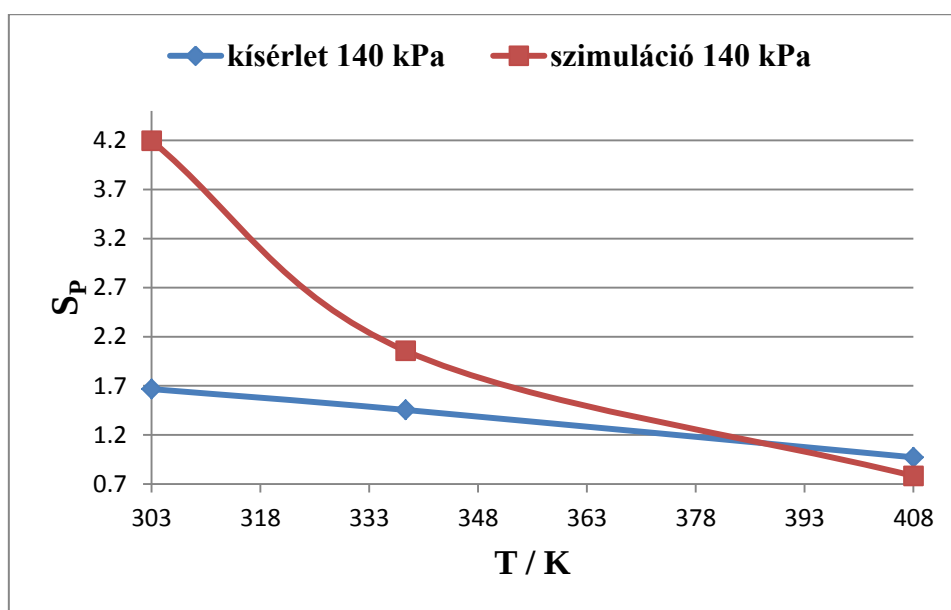
9. ábra. Kísérleti és szimulációs permszelektivitások összehasonlítása ekvimoláris CO₂ - CH₄ elegy esetén

Az általam alkalmazott körülmények között tiszta H₂ esetében nem, azonban CO₂ - H₂ gázelegy esetében rendelkezésemre álltak transzportadatok [21]. A [21] irodalomban a kísérletek során a Wicke-Kallenbach-metódust és α -alumínium-oxid hordozóanyagot használtak, azonban az eredményekből a támasztóanyag-mentes szilikalit permeációs eredményeket is megbecsülték (2. táblázat).

2. táblázat. A kísérleti és szimulációs permszelektivitások összehasonlítása CO₂ - H₂ elegy esetén

T / K	Kísérlet támasztóréteggel, 140 kPa-on	Kísérlet támasztóréteg nélkül, 140 kPa-on	Szimuláció 140 kPa-on
303	1.22	1.67	4.20
338	1.07	1.45	2.06
408	1.00	0.97	0.78

Ábrázolva a támasztóréteg hatását korrigáló, kísérletből becsült adatokat a szimulációs eredményeimmel együtt, megállapítható, hogy az első pont kivételével a CO₂ - H₂ elegyre kapott szimulációs eredmények már elfogadhatóbbak (10. ábra).



10. ábra. Kísérleti (támasztóréteg nélkül) és szimulációs permszelektivitások összehasonlítása CO_2 - H_2 elegy esetén

Összességében megállapítható, hogy a kísérleti illetve szimulációs permeabilitási arányok és permszelektivitások viszonylag különbözőek. Ennek több oka is lehet. Kísérleti oldalról egyes esetekben különbséget okozhat a már említett hordozóanyag, továbbá a membrán kialakításának esetleges hibái (pl. tömörségbeli problémák). Szimulációs oldalról a legfontosabb az, hogy a transzportszámítások pontosabb kölcsönhatási modellek (pl. többcentrumú modellek) használatát igényelik. Különbséget okozhatnak még a permeátum-oldal eltérő kísérleti és szimulációs körülményei is. Meg kell jegyezni még azt a különbséget is, hogy a szimulációk kristallográfiai ideális kristállyal folytak, a zeolitkristály mentes volt a rácshibáktól. Ráadásul a transzportfolyamat irányát önkényesen az x tengely mentén vettem, miközben a kísérleteknél a membránban levő egyes kristálydomének nem feltétlenül egy adott irányban helyezkednek el. Ennek megvizsgálására is végeztem számításokat úgy, hogy felcseréltem az x és y koordinátáit a zeolitkristálynak (ld. 2. és 3. ábra). CO_2 - CH_4 és CO_2 - H_2 biner elegyek permszelektivitását határoztam meg 303 K hőmérsékleten, a leírt módon végzett transzportszimulációkkal. A 3. táblázatban látható, hogy az áramsűrűségre merőleges felület megválasztásának is nem elhanyagolható hatása van a végleges permszelektivitásra.

Mindezeket figyelembe véve a kísérleti és szimulációs transzportadatoknak már nagyságrendi egyezése is eredménynek tekinthető. A továbbiakban bemutatandó szimulációs eredmények értékelése előtt mindazonáltal ki kell mondani, hogy a szimulációk alapján a valós kísérletekre vonatkozóan levonható következtetések mértéktartással kezelendők.

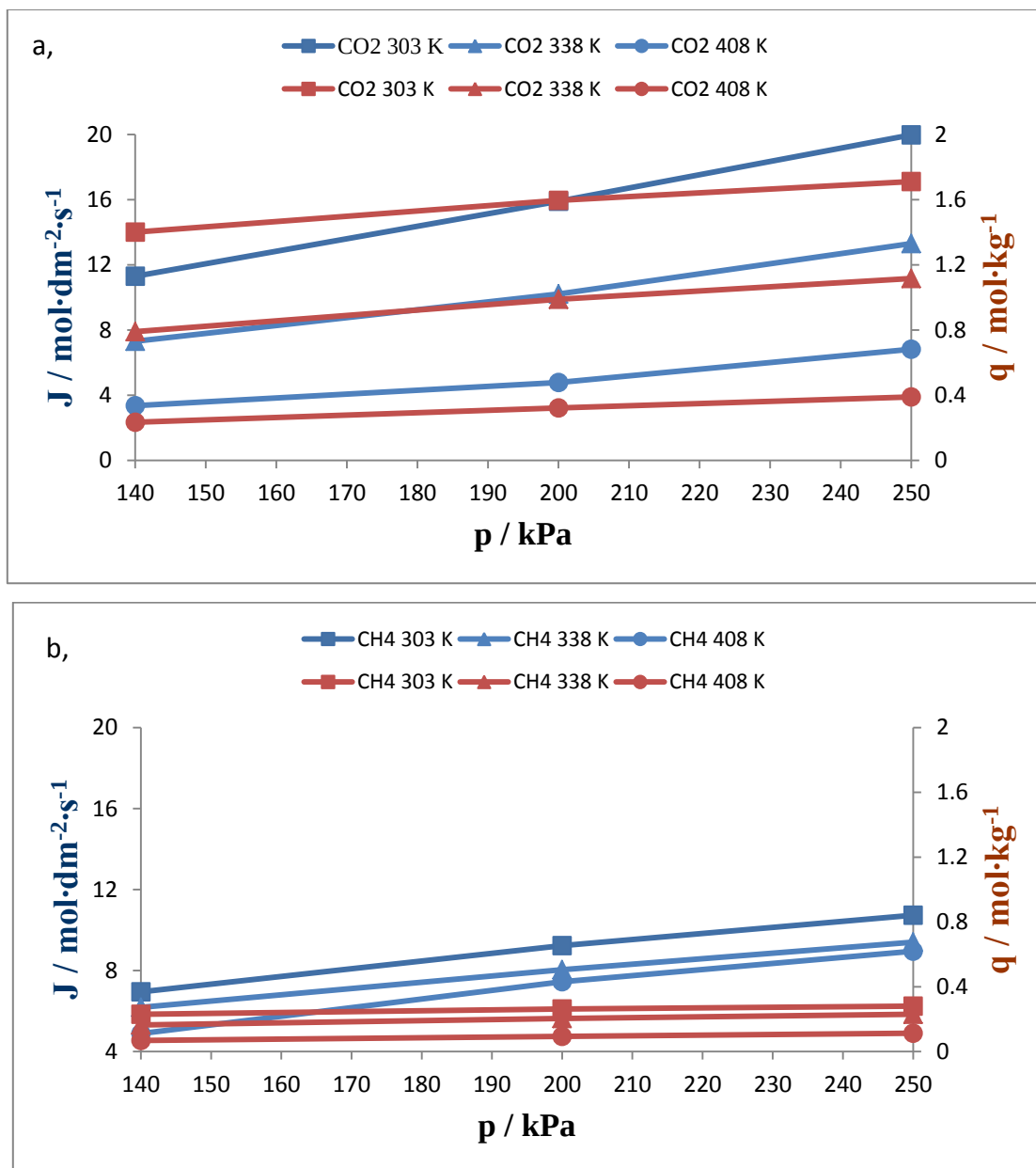
3. táblázat: Az áramsűrűsége merőleges felület (yz vagy xz felület) megválasztásának hatása a permszelektivitásra szilikaliton

303 K	CO ₂ - CH ₄		CO ₂ - H ₂	
p/kPa	S_p^x	S_p^y	S_p^x	S_p^y
140	1.63	1.38	4.20	3.34
200	1.72	1.54	3.96	3.21
250	1.86	1.62	5.63	4.18

4.2. A transzportszimulációk értékelése

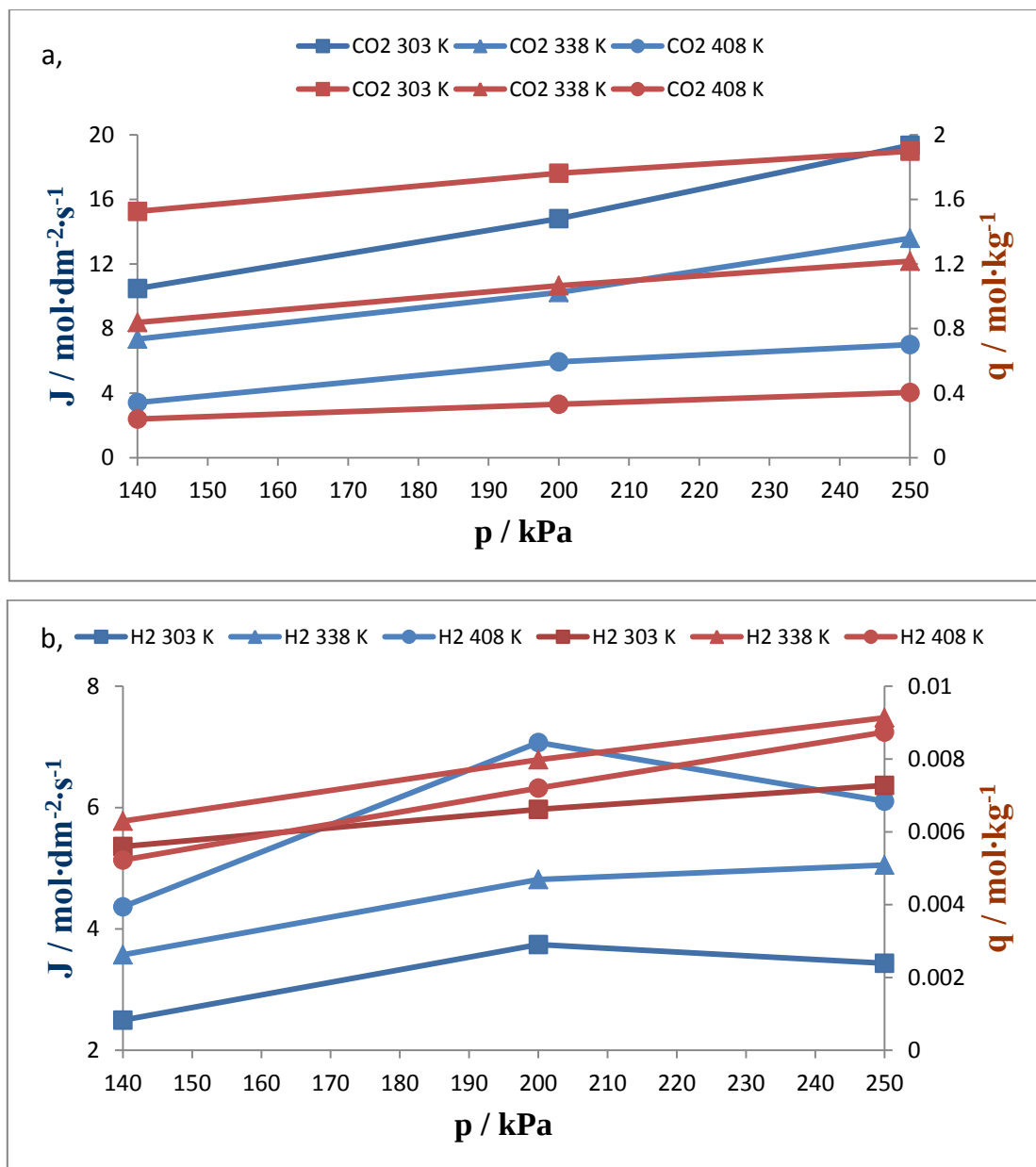
A modellek jóságának vizsgálata után áttérek a transzportszámítások eredményeinek értékelésére. Ahogy az adszorpciós vizsgálatoknál, a transzportszámítások során is futtattam a CH₄, CO₂, H₂ és N₂ tiszta komponensekre számításokat. Emellett három, ekvimoláris összetételű biner eleggyel is végeztem szimulációs kísérleteket: a már említett CO₂ - CH₄ és CO₂ - H₂ eleggyel, továbbá a CO₂ - N₂ eleggyel. A tiszta komponensek esetén az anyagáramok önmagukban nem mondanak sokat, hiszen a hangsúly a szétválaszthatóságon van, azonban a tiszta komponensek anyagáramaiból kapott permeabilitási arányok jellemzőek lehetnek. Ezért ezeket a permeabilitási arányokat az elegytranszport eredményeivel együtt mutatom be az ábrákon.

Érdeemes először tanulmányozni a komponensek áramsűrűség-értékeit a versengő adszorpcióval kapott egyensúlyi betöltöttségekkel összehasonlítva (11-13. ábra). Az ábrák összetettsége miatt az ábrákat fel kellett bontanom az adott két komponens szerint.



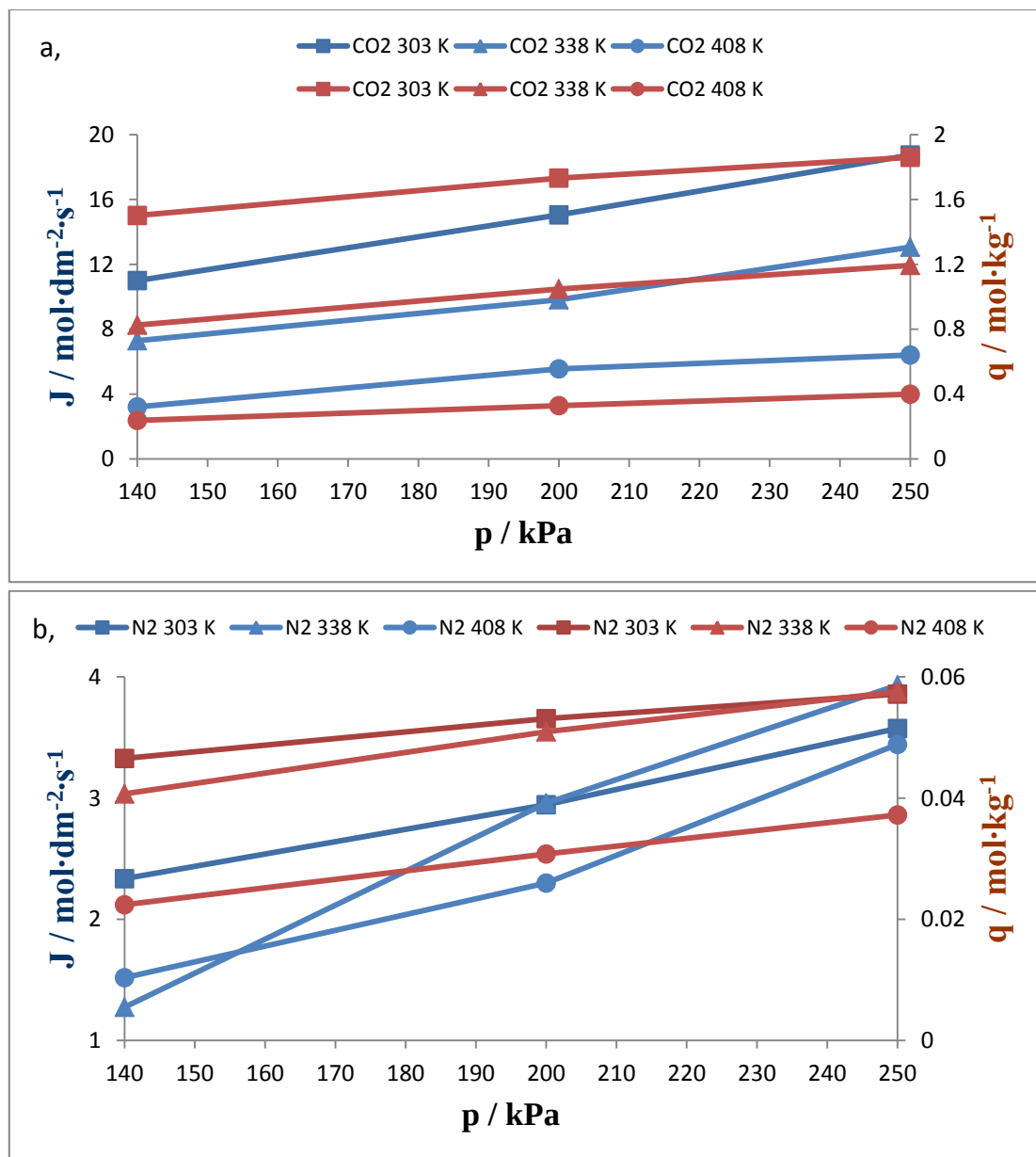
11. ábra: Áramsűrűség és betöltöttség összehasonlítása CO₂ - CH₄ elegy esetében

A 11/a. és 11/b. ábrák esetében azonos skálabeosztást alkalmaztam, láthatóvá téve ekképp a két komponens eredményei közötti időnként egy nagyságrendi különbséget. Első ránézésre megállapítható, hogy az általam választott körülmények között a CO₂ transzportja jóval nagyobb mértékben függ a hőmérséklettől, mint a nyomástól (11/a. ábra). Ezzel szemben a CH₄ esetében ez inkább fordítva van. A szelektivitások kiszámítása nélkül is látható, hogy a CH₄ a versengő adszorpció során jobban alulmarad, mint dinamikus körülmények között (11/b. ábra). A dinamikus és egyensúlyi adatok egymáshoz hasonlítását persze óvatosan kell kezelni a különböző fizikai tartalmuk miatt.



12. ábra: Áramsűrűség és betöltöttség összehasonlítása CO₂ - H₂ elegy esetében

CO₂ - H₂ elegy esetében az azonos skálabeosztást el kellett vetnem a H₂-re jellemző nagyon kis értékek miatt. A 12/a. ábrán újfent látható, hogy a CO₂ transzportja jóval inkább függ a hőmérséklettől, mint a nyomástól. A 12/b. ábrán a H₂ eredményeit vizsgálva megállapítható, hogy miközben az adszorpciós értékek linearitása (Henry-szakasz) még megmarad, a transzportra ez nem áll fenn. A transzportra köztes nyomáson látunk kiugró adatot, ahol a H₂ számított egyensúlyi betöltöttsége igen kicsi: az effektusra nehéz megfelelő okot találni, talán a másik komponenssel való versengés speciális következményéről lehet szó.

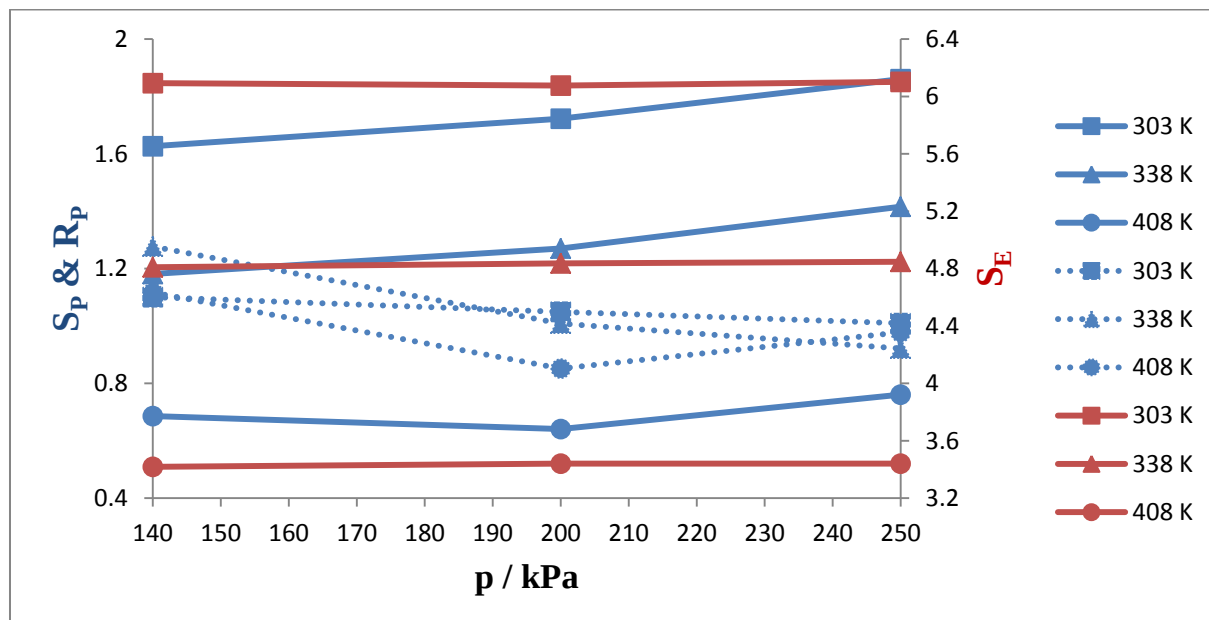


13. ábra: Áramsűrűség és betöltöttség összehasonlítása CO₂ - N₂ elegy esetében

A CO₂ - N₂ elegynél a 13/a. ábra az eddigiekhez képest sok új információt nem ad (itt is a transzport nagyobb mértékben függ a hőmérséklettől, mint a nyomástól), azonban az 13/b. ábra összetettebb képet mutat, mint amit az eddigi elegyekre vonatkozó eredményeknél tapasztaltam. A jobb megértéshez a szelektivitási adatok kiszámítása és összehasonlítása szükséges.

A szelektivitások bemutatására készült összetett ábrákon szaggatott vonallal a tiszta komponensek permeabilitási arányait is feltüntettem az elegyekre vonatkozó

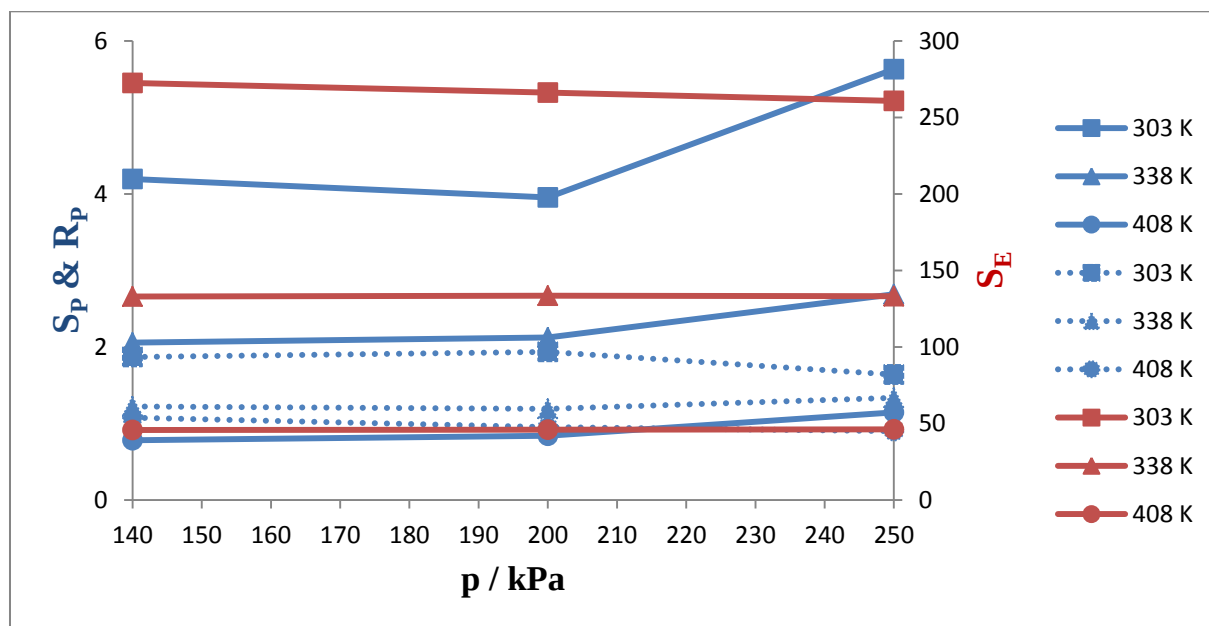
permszelektivitási értékek és – a jobb oldali tengelyhez tartozóan – az egyensúlyi szelektivitások mellett (14-16. ábra).



14. ábra: Permeabilitási arány (szaggatott kék vonal), permeációs (kék folytonos vonal) és egyensúlyi szelektivitás (piros folytonos vonal) összehasonlítása CO₂ - CH₄ elegy esetén

A CO₂ - CH₄ elegy esetében (14. ábra) azonnal látható, hogy a dinamikus viszonyokhoz képest az egyensúlyi viszonyok (kompetitív adszorpció) a CO₂ komponensnek kedveznek, hiszen a CO₂ komponensre vonatkoztatott egyensúlyi szelektivitás értékei körülbelül háromszor nagyobbak, mint a permszelektivitás értékei. Az is látható, hogy ideális esetben (permeabilitási arány) a transzportra nem volna jelentős hatással se a hőmérséklet, se a nyomás változtatása a vizsgált tartományokban. Ezzel szemben a szelektivitásokra nagy hatással van a hőmérséklet megválasztása, miközben az egyensúlyi és permszelektivitás arányai körülbelül azonosak, bármely hőmérsékletet és nyomást is nézzük. A két szelektivitás eltérésére – függetlenül az adott körülményektől – kézenfekvő magyarázat az, hogy a transzport során a nagyobb CH₄ molekulák miatt a CO₂ lassabban képes haladni. Adszorpció bekövetkeztekor ugyanakkor a viszonylag nagy kvadrupólus-momentumú CO₂ molekulák elnyomják a CH₄ molekulák megkötődését (a kvadrupólus a modellezés során csak implicit módon volt figyelembe véve a CO₂ Lennard-Jones-paramétereivel), és ezzel közvetve növelhetnék a CH₄ transzfersebességét (ami az itt bemutatott CO₂-permszelektivitásában

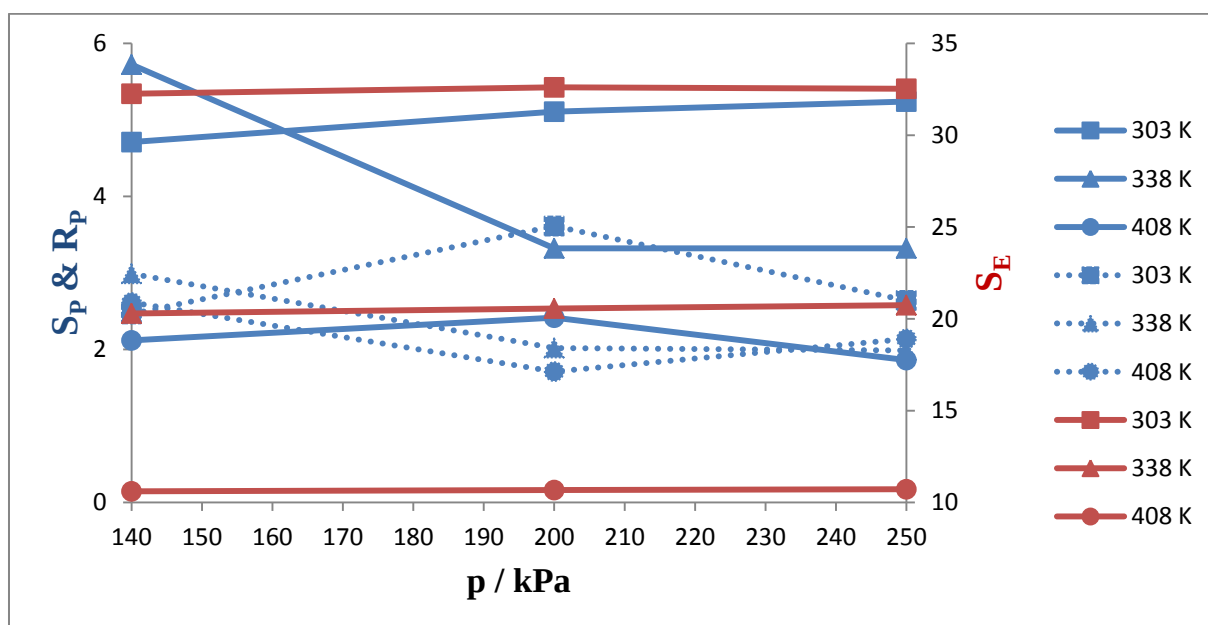
csökkenést okoz). Valójában inkább az látható, hogy ahogy a hőmérséklettel nő a CH_4 megkötődésének relatív mértéke, úgy nő a relatív transzfersebessége. A vizsgált gázok és a szilikalitrács „szűk keresztmetszeteinek” méreteit tekintve a már említett „libasor”-diffúzió megvalósulása kizárható.



15. ábra: Permeabilitási arány (szaggatott kék vonal), permeációs (kék folytonos vonal) és egyensúlyi szelektivitás (piros folytonos vonal) összehasonlítása CO_2 - H_2 elegy esetén

A CO_2 - H_2 elegy esetében (15. ábra) drasztikus különbség van a két szelektivitás között. Megállapítható, hogy a transzportfolyamatoknál az ideális és a versengő állapot között nincs olyan erőteljes különbség, legalábbis 408 K hőmérsékleten. Itt a kisebb tömegű H_2 molekulák transzportját nem befolyásolja jelentős mértékben a lomhább CO_2 . A megvalósult stacionárius (állandósult) állapotok során a H_2 megkötődése a rácsban jelentéktelen kell, hogy legyen (ld. adszorpció izoterma, 6. ábra). A CO_2 domináns adszorbeálódása ugyanakkor egyértelműen látszik, és ez a permeációs szelektivitást is erőteljesen meghatározza. (Elegyek esetén hozzá kell persze tenni, hogy ez a tény nem független a gázelegy összetételétől, de itt ekvimoláris elegyről van szó.) Az egyensúlyi szelektivitás alakulására különösen nagy hatása van a hőmérsékletnek. Tudjuk, hogy a szilikalitban a CO_2 komponensnek nagyobb az adszorpció hője, mint a H_2 komponensnek, ezért a CO_2 egyensúlyi koncentrációja nagyobb mértékben csökken a hőmérséklet függvényében, mint a H_2 komponensé. Ennek a

transzporteredményekre is hatással kell lennie, ami az S_p és R_p adatokban jól látszik. Az S_p és R_p adatok különböznek annyira, hogy kijelenthetjük, hogy a komponensek független transzportja az elegyben itt sem valósul meg. Természetesen azt is figyelembe kell venni – legyen szó bármilyen komponensről –, hogy a hőmérséklet növelése a mobilitást az egyensúlyi betöltöttség rovására növeli. 303 K hőmérsékleten feltételezhető, hogy a CO_2 molekulák – az kisebb kinetikus energiájuknak köszönhetően – hatásosabban „elállják” a gyorsabban mozgó H_2 molekuláknak az útját. Ez a hatás 250 kPa nyomáson különösen megmutatkozik a nagy S_p értékben.



16. ábra: Permeabilitási arány (szaggatott kék vonal), permeációs (kék folytonos vonal) és egyensúlyi szelektivitás (piros folytonos vonal) összehasonlítása CO_2 - N_2 elegy esetén

A 16. ábrán látható CO_2 - N_2 elegy esetében a fent leírt tendenciák általában fennállnak. Kiugró S_p értéket kaptam azonban 338 K hőmérsékleten és 140 kPa nyomáson, aminek a magyarázatát egyelőre nem tudom. A transzportadatok tekintetében az eredmények mégis nagyban hasonlítanak a CO_2 - H_2 elegynél kapottakhoz. A komponensek független transzportja az elegyben az R_p adatok alapján itt sem feltételezhető. Az egyensúlyi szelektivitási értékek jóval kisebbek, mint az a CO_2 - H_2 elegynél tapasztalható volt, de többszöröse a CO_2 - CH_4 elegy megfelelő adatainak.

Az egyensúlyi betöltöttség mellett az időben állandósult betöltöttséget is érdemes megvizsgálni a membrántranszport során (dinamikus betöltöttség). A dinamikus szimulációk során meghatároztam az x-irányú stacionárius koncentrációprofilokat. Bár a stacionárius koncentráció a szilikalkristályban nem mindenhol azonos (nagy vonalakban az elvártak megfelelően csökkenő tendenciát mutat az áramlás irányában az x tengely mentén), a teljes szilikalkristályra számolható egy átlagos dinamikus betöltöttség. Az egyensúlyi betöltöttségekkel való összevetés szempontjából további probléma, hogy milyen nyomáspontra értelmezzük a dinamikus betöltöttséget (miután a transzportvizsgálatoknál nyomásgradienst alkalmazunk). A legjobbnak azt találtam, ha a betáplálási oldal nyomását választom nyomáspontnak (értelmes feltételezés még annak felét venni). A már tárgyalt eredmények ismeretében kisebb dinamikus betöltöttségek voltak várhatóak az egyensúlyi betöltöttségekhez képest. A 4. táblázat mutatja, hogy az egyensúlyi betöltöttségek a nyomással nőnek és a hőmérséklettel csökkennek. Ez az egyensúlyi adatok esetén elvárható szabályszerűség a dinamikus betöltöttségre is fennáll, de ezek az értékek mindig kisebbek a megfelelő egyensúlyi értékeknél. A dinamikus betöltöttség egyedül 408 K hőmérsékleten CO₂ - CH₄ elegy esetén változik szabálytalanul a nyomással, amelynek magyarázatát még keresem. Bizonyára a nyomás növekedésével a transzfermechanizmusban változás következik be ezen a hőmérsékleten, amire némileg utal az, hogy a két kisebb nyomáson – ha összehasonlítjuk a másik hőmérsékleten kapott adatokkal – a CH₄-re szokatlanul kicsi betöltöttséget kaptam.

4. táblázat. A szilikalit egyensúlyi és dinamikus betöltöttségei

T / K	p / kPa	C _{egyensúlyi} / mol·dm ⁻³						C _{dinamikus} / mol·dm ⁻³					
		CO ₂ - CH ₄		CO ₂ - H ₂		CO ₂ - N ₂		CO ₂ - CH ₄		CO ₂ - H ₂		CO ₂ - N ₂	
303	140	2.500	0.410	2.723	0.010	2.680	0.083	0.967	0.184	1.127	0.006	1.032	0.039
	200	2.849	0.469	3.146	0.012	3.091	0.095	1.122	0.213	1.070	0.009	1.198	0.046
	250	3.054	0.501	3.389	0.013	3.320	0.102	1.281	0.251	1.245	0.010	1.289	0.057
338	140	1.411	0.293	1.495	0.011	1.475	0.073	0.405	0.117	0.437	0.005	0.193	0.018
	200	1.766	0.365	1.902	0.014	1.870	0.091	0.608	0.146	0.671	0.008	0.624	0.035
	250	1.993	0.411	2.172	0.016	2.132	0.103	0.691	0.152	0.847	0.009	0.715	0.045
408	140	0.418	0.122	0.427	0.009	0.424	0.040	0.223	0.043	0.023	0.003	0.024	0.009
	200	0.575	0.167	0.592	0.013	0.586	0.055	0.032	0.018	0.052	0.004	0.096	0.007
	250	0.694	0.202	0.721	0.016	0.713	0.066	0.171	0.108	0.395	0.007	0.327	0.021

5. Összefoglalás

Membrántranszport direkt molekuláris szimulációs vizsgálatát végeztem kisméretű gázokkal (H_2 , N_2 , CO_2 és CH_4), a membrán anyagaként zeolitadszorbenst (szilikalit) használva. Különböző ekvimoláris elegyek (CO_2 - CH_4 , CO_2 - H_2 , CO_2 - N_2 elegy) szétválasztásának jellemzésére tanulmányoztam, milyen kölcsönhatás van a permeációs és egyensúlyi szelektivitások, illetve a permszelektivitás és tiszta komponensek permeabilitás-aránya között. Az intermolekuláris kölcsönhatásokat egycentrumú Lennard-Jones-potenciálokkal modelleztem, de a szilikalit esetén az ideális kristályrácsnak megfelelő geometriát használtam. Az alkalmazott szimulációs eljárás egy komplex, de az irodalomban már standard technikának számító módszer volt (DCV-GCMD). Összehasonlításképpen egyensúlyi adszorpciós számításokat is végeztem nagykanonikus MC módszerrel.

Az elvégzett vizsgálatokból a membrántranszportokra általánosan érvényes következtetéseket nehéz levonni, de nem is ez volt a cél. A vizsgált rendszerekre megállapítható az a tény, hogy a komponensek egymástól nem függetlenül transzportálódnak a szilikalitban. Az is kétségtelenül látszik, hogy a számított egyensúlyi szelektivitások minden esetben nagyobb értékűek a permszelektivitásokhoz képest. Az eltérés alapvetően a membránon áthaladó komponensek más-más mozgékonyságának köszönhető, ugyanakkor a membránbeli mozgékonyság a membrán betöltöttségének is függvénye. A molekulák adszorpciós kötőhelyekért való versengésének emiatt jelentős szerepe lehet a transzportsebességek alakulásában. A kérdés elemzésére a membrán dinamikus betöltöttségének egyensúlyi betöltöttségekhez való viszonyát is fel lehet használni, de az effektusok jobb megértése további vizsgálatokat igényel, segítségül hívva például szerkezetvizsgálatokat is.

A CO_2 - CH_4 elegy esetén a CO_2 molekulák általában nagyobb membránbeli mozgékonytságot mutatnak, de a hőmérséklet növelésével a CH_4 molekulák transzportja válik jelentősebbé a CO_2 molekulák még mindig nagyobb adszorpciós affinitása mellett. Ezzel szemben a másik két vizsgált elegyben (CO_2 - H_2 és CO_2 - N_2 elegy) a CO_2 molekuláknak relatíve nagyobb a permeációs áramuk. Bár mindkét elegyben hasonló permszelektivitások voltak mérhetőek, jelentős különbség mutatkozik a kapott egyensúlyi szelektivitások között.

Irodalom

- [1] B. Smit, T. L. M. Maesen, *Chem. Rev.*, **108**, 4125 (2008).
- [2] Douglas M. Ruthven, Adsorption kinetics: theory, applications and recent progress, Orono.
- [3] W. Zhu, L. Gora, F. Kaptejin, *J. Membran Sci.*, **253**, 57 (2005).
- [4] Rutkai Gábor, Monte Carlo szimulációs fejlesztések összetett molekuláris rendszerekben, Diplomadolgozat, Veszprém, (2007).
- [5] M.P. Allen, D.J. Tildesley, Computer Simulation of Liquids, Oxford Science Publications, Clarendon Press, Oxford, (1987).
- [6] A. Baranyai, L. Pusztai: Rendezetlenség kondenzált fázisokban (A kémia újabb eredményei 80), Akadémiai Kiadó, Budapest, (1995).
- [7] D. Frenkel and B. Smit: Understanding Molecular Simulation, Academic Press, San Diego, (1996).
- [8] T. Kristóf, J. Vorholz, J. Liszi, B. Rumpf, G. Maurer, *Mol. Phys.*, **97**, 1129 (1999).
- [9] M. Neumann, *J. Chem. Phys.*, **82**, 5663 (1985).
- [10] S. W. de Leeuw, J. W. Perram, E. R. Smith, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **373**, 27 (1980).
- [11] A.Z. Panagiotopoulos, *Molec. Phys.*, **61**, 813 (1987).
- [12] G.S. Heffelfinger, F. van Swol, *J. Chem. Phys.*, **100**, 7548 (1994).
- [13] J.M.D. MacElroy, *J. Chem. Phys.*, **101**, 5274 (1994).
- [14] Z. Ható, D. Boda, T. Kristóf, *J. Chem. Phys.*, **137**, 054109 (2012).
- [15] P. Demontis, E. S. Fois, G. B. Suffritti, S. Quartieri, *J. Phys. Chem.*, **94**, 4329 (1990)
- [16] A. I. Skoulidas, D. S. Sholl, *J. Phys. Chem. C*, **106**, 5058 (2002).
- [17] H. Takaba, E. Matsuda, S. Nakao, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 14142 (2004).
- [18] J. Liu, J. T. Culp, S. Natesakhawat, B. C. Bockrath, B. Zande, S. G. Sankar, G. Garberoglio, J. K. Johnson, *J. Phys. Chem. B*, **111**, 9305 (2007).
- [19] Rutkai Gábor, Nanopórusos rendszerek vizsgálata molekuláris szimulációkkal, Doktori (PhD) értekezés, Veszprém, (2010).
- [20] S. K. Wiraman, D. Creaser, J. Lindmark, J. Hedlund, I. M. Bendiyasa, W. B. Sediawan, *Journal of Membrane Science*, **375**, 313 (2011).
- [21] W. Zhu, P. Hrabanek, L. Gora, F. Kaptejin, J. A. Mouljin, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, 767 (2006).

- [22] K. Makrodimitris, G. K. Papadopoulos, D. N. Theodorou, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 777 (2001).
- [23] S. K. Wiraman, M. Petersson, D. Creaser, *AJChE*, **8**, 9 (2008).