

УДК 519.6

М. Петрик, докт. фіз.-мат. наук

Тернопільський національний технічний університет імені Івана Пулюя

МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ НЕІЗОТЕРМІЧНОГО АДСОРБЦІЙНОГО МАСОПЕРЕНОСУ В НАНОПОРИСТИХ КАТАЛІЗАТОРАХ

Резюме. Розглянуто математичну модель неізотермічного адсорбційного масопереносу в пласті мікропористого каналізатора з урахуванням впливу температурної складової. Побудовано аналітичний розв'язок запропонованої моделі з використанням інтегральних перетворень Фур'є та Лапласа. Проведено числове моделювання зміни концентрації адсорбтиву в пласті мікропористого середовища на різних стадіях процесу при різних значеннях температури.

Ключові слова: математичне моделювання, масоперенос, неізотермічні процеси, адсорбція, каталітичні середовища.

M. Petryk

MATHEMATICAL MODELING OF NON-ISOTHERMAL ADSORPTION MASS TRANSFER IN NANOPOROUS CATALYSTS

Summary. The mathematical model of non-isothermal adsorption mass transfer in micro- and nanopores of intraparticle and interparticle spaces catalytic media, which considers effect of temperature during adsorption process, has been considered. The paper is based on the results of previously proposed bi-porous model and takes into account dependence of diffusion and flow temperature changes of environment on concentration profiles of adsorbed components in interparticle space of micro- and nano poreus of crystallites, which is a limiting factor of adsorption process. Mathematical model consists of a system of three partial differential equations, the first equation describing material balance in the interparticle space (gas phase), the second equation describing diffusion heat balance in the media and the third equation is an internal kinetic equation, which establishes connection between gas and solid phases based on the Langmuir-Hinshelwood balance equation. Solution of non-isothermal mass transfer adsorption model is built with the Laplace's and Fourier's integral transformations. Obtained analytical solution of model has the advantage over numerical solution due to a significant reduction in the number of iterations that is crucial for use gradients methods of identification to solve problems of kinetic parameters determination from experimental distributions. Numerical model of concentration profiles in micropores particles at different values of temperature as a function of layer thickness coordinate for different moments from the beginning of the adsorption process has been presented. Having analyzed the graphs we see that the concentrations of benzene in the middle of nanopore particles of adsorbent increases from the middle to the edge, and the value depends on the temperature. Thus for different temperatures, characteristics of concentration profiles are the same.

Key words: mathematical modeling, mass transfer, non-isothermal processes, adsorption, catalytic media.

Постановка проблеми. Дифузія та адсорбція промислових газів, що є продуктами багатьох хіміко-технологічних процесів неперервного циклу нафтохімічної індустрії, нафто-газової переробки, енергетичної та інших галузей промисловості часто супроводжується і процесом теплопереносу, причиною якого є нагрівання окремих потоків газів, що виступають як реагенти окремих хімічних реакцій та хіміко-технологічних операцій. Вихідні газові потоки, нагріті до високої температури (близько 100°C і більше), що надходять до адсорбційного каталізатора, впливають на зменшення адсорбційної активності мікропор, що потребує уточненої оцінки й аналізу картини дифузії при впливі цих факторів.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. При дослідженнях процесів масопереносу здебільшого розглядають молекулярний транспорт окремих речовин у пористому середовищі, зумовлений масопереносом на макрорівні без урахування істотного впливу ефектів і особливостей мікро- і нанопереносу в частинках [1–3], які, як відомо, є лімітуючим і визначальним фактором загальної кінетики [2]. При цьому головні проблеми міжмолекулярної взаємодії, що мають місце в реальних системах багатокомпонентної дифузії речовин, зважаючи на принцип Ленгмюра-Хіншенвуда [2], здебільшого залишаються поза увагою.

В попередніх працях авторів запропоновано ряд підходів до врахування явища масопереносу при процесах масообміну, зокрема адсорбції, не лише на макрорівні, за рахунок просторів між частинками адсорбента, але й на мікрорівні за рахунок нанопор частинок [4–7].

Мета роботи. Запропонувати модель неізотермічного адсорбційного масопереносу, що на ряду з раніше розглянутими чинниками, враховує вплив температурної складової, доповнюючи модель, розглянуту в [6,7], і в такий спосіб дозволяє уточнити загальну картину внутрішньої кінетики дифузії в мікропорах частинок та методику ідентифікації внутрішньокінетичних параметрів.

Пропонована робота ґрунтується на результатах, отриманих в [8–10] з урахуванням взаємовпливу зміни температурного потоку на характер змін профілів концентрацій адсорбованих компонентів у міжчастинковому просторі та в мікро- і нанопорах – у внутрішньочастинковому просторі середовища, що є лімітуючими чинниками процесу адсорбції.

Постановка задачі. Розглядається неізотермічний адсорбційний масоперенос у порах внутрішньочастинкового простору та в міжчастинковому просторі нанопористого середовища. Математична модель, що описує кінетику неізотермічного адсорбційного переносу, основою якого є дифузія газів у пористому середовищі в однорідній постановці з урахуванням вказаних вище фізичних факторів може бути описана як наступна початково-крайова задача: побудувати в області $\Omega_T = (0, T) \times \Omega$, $\Omega = (0, L)$, концентраційні розподіли $C(t, z)$, $a(t, z)$ для системи диференціальних рівнянь в частинних похідних

$$\frac{\partial a(t, z)}{\partial t} + \frac{\partial C(t, z)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(t, z)}{\partial z^2} + D \cdot \delta \frac{\partial^2 T(t, z)}{\partial z^2}, \quad (1)$$

$$H \frac{\partial T(t, z)}{\partial t} - Q \frac{\partial a(t, z)}{\partial t} + \chi^2 T = \Lambda \frac{\partial^2 T(t, z)}{\partial z^2}, \quad (2)$$

$$\frac{\partial a}{\partial t} = \beta(C - \gamma a), \quad (3)$$

з початковими умовами

$$C(t, z)|_{t=0} = 0, \quad T(t, z)|_{t=0} = 0; \quad a(t, z)|_{t=0} = 1 \quad (4)$$

та крайовими умовами

$$\frac{\partial}{\partial z} a(t, z)|_{z=1} = 0; \quad a(t, z)|_{z=0} = 0, \quad T(t, z)|_{z=1} = 1, \quad \frac{\partial}{\partial z} T(t, z)|_{z=0} = 0. \quad (5)$$

Тут (1) – рівняння, що описує матеріальний баланс у міжчастинковому просторі (газовій фазі); (2) – рівняння, що описує тепловий баланс у дифузійному середовищі; (3) – рівняння внутрішньої кінетики, що встановлює зв'язок між газовою фазою (міжчастинковий простір) і твердою фазою (поглинутий адсорбат у мікропорах частинок адсорбенту) на основі залежності рівноваги Ленгмюра-Хіншелвуда [2]

$$C(t, z) = \begin{bmatrix} \frac{c_1(t, z)}{c_{1\infty}(t)} \\ \frac{c_2(t, z)}{c_{2\infty}(t)} \end{bmatrix}, \quad a(t, z) = \begin{bmatrix} \frac{a_{1p}(t, z)}{a_{2\infty}(t)} \\ \frac{a_{2p}(t, z)}{a_{2\infty}(t)} \end{bmatrix} \quad - \text{ вектори безрозмірних концентрацій}$$

дифундованих компонентів адсорбтиву в макропорах та мікро- і нанопорах адсорбенту;
 $c(t, z), c_{\infty}(t), a(t, z), a(t)$, – поточні та рівноважні концентрації дифундованих компонентів адсорбтиву в просторах макро- і мікропор;

$$T(t, z) = \frac{t_p(t, z)}{t_{p_0}(t)} \quad - \text{ безрозмірна температура дифундованого середовища};$$

$t_p(t, z), t_{p_0}(t)$ – поточна та вхідна температури дифундованого середовища;

D – ефективний коефіцієнт дифузії в міжчастинковому просторі, $\text{м}^2/\text{с}$; Λ – коефіцієнт теплового дифузійного перемішування газу в середовищі, $\text{м}^2/\text{град}\cdot\text{с}$; δ – термоградієнтний коефіцієнт, $1/\text{град}$; Q – прихована безрозмірна теплота адсорбції; H – приведена сумарна теплоємність газу і адсорбенту, $1/\text{град}$; χ^2 – коефіцієнт теплових втрат в навколишнє середовище, $1/\text{град}\cdot\text{с}$; β – загальний коефіцієнт масопереносу; $\gamma = \frac{a_{\infty}}{c_{\infty}}$ – константа адсорбції.

Методологія побудови розв'язку моделі. Розв'язок моделі нестационарного адсорбційного переносу (1)–(5) побудовано послідовним використанням інтегральних перетворень Фур'є і Лапласа. Визначивши із диференціального рівняння (2) функцію a через функцію C : $\left(\frac{\partial}{\partial t} + \beta\gamma\right)a = \beta C$ та застосувавши до рівняння (1) диференціальний оператор $\left(\frac{\partial}{\partial t} + \beta\gamma\right)$, отримаємо нову систему рівнянь

$$\frac{\partial^2 C(t, z)}{\partial t^2} + \beta(\gamma + 1) \frac{\partial C(t, z)}{\partial t} = D \left(\frac{\partial}{\partial t} + \beta\gamma\right) \frac{\partial^2 C(t, z)}{\partial z^2} + D\delta \left(\frac{\partial}{\partial t} + \beta\gamma\right) \frac{\partial^2 T(t, z)}{\partial z^2}, \quad (6)$$

$$H \frac{\partial^2 T(t, z)}{\partial t^2} + (H\beta\gamma + \chi^2) \frac{\partial T(t, z)}{\partial t} + \chi^2 \beta\gamma \cdot T(t, z) - Q \frac{\partial C(t, z)}{\partial t} = \Lambda \left(\frac{\partial}{\partial t} + \beta\gamma\right) \frac{\partial^2 T(t, z)}{\partial z^2} \quad (7)$$

з початковими умовами і

$$C(t, z)|_{t=0} = 0; \quad T(t, z)|_{t=0} = 0 \quad (8)$$

та крайовими умовами

$$C(t, z)|_{z=1} = 0; \quad \frac{\partial C(t, z)}{\partial z}|_{z=0} = 0, \quad T(t, z)|_{z=1} = 1; \quad \frac{\partial T(t, z)}{\partial z}|_{z=0} = 0. \quad (9)$$

До задачі В (6)–(9) застосуємо скінченне інтегральне перетворення Фур'є (Cos-Фур'є), визначене такими інтегральними операторами [11]:

- прямої дії

$$F_c [C(t, z)] = \int_0^1 C(t, z) \cdot \mathcal{G}(z, \eta_m) dz = \int_0^1 C(t, z) \cdot \cos \eta_m z dz \equiv C_m(t); \quad (10)$$

- зворотної дії

$$F_c^{-1} [C_m(t)] = \sum_{m=0}^{\infty} C_m(t) \frac{\mathcal{G}(z, \eta_m)}{\|\mathcal{G}(z, \eta_m)\|^2} = 2 \sum_{m=0}^{\infty} C_m(t) \cos \eta_m z \equiv C(t, z); \quad (11)$$

- основною тотожністю інтегрального перетворення диференціального оператора

$$\begin{aligned} F_c \left[\frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right] &= \int_0^1 \frac{\partial^2 C(t, z)}{\partial z^2} \mathcal{G}(z, \eta_m) dz = \left[\frac{\partial C}{\partial z} \cos \eta_m z + \eta_m \sin \eta_m z C(t, z) \right] \Big|_0^1 + \int_0^1 C(t, z) \frac{\partial^2 \mathcal{G}(z, \eta_m)}{\partial z^2} dz \\ &= -\eta_m^2 C_m + \eta_m \sin \eta_m \cdot C(t, 1) \equiv -\eta_m^2 \cdot C_m(t), \quad (12) \\ F_c \left[\frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right] &\equiv \int_0^1 \frac{\partial^2 T(t, z)}{\partial z^2} \mathcal{G}(z, \eta_m) dz = -\eta_m^2 T_m + \eta_m \sin \eta_m \cdot T(t, 1) \equiv -\eta_m^2 T_m(t) + (-1)^m \eta_m \end{aligned}$$

Тут $\mathcal{G}(x, \eta_m) = \cos \eta_m x$, $\eta_m = \frac{2m+1}{2R} \pi$, $m = \overline{0, \infty}$ – спектральна (власна) функція та спектральні числа інтегрального перетворення; $\sin(\eta_m \cdot 1) = \sin\left(\frac{2m+1}{2} \pi\right) = (-1)^m$, $m = \overline{0, \infty}$.

Застосувавши інтегральні оператори (10), (12) до крайової задачі (6)–(9), отримаємо задачу Коші [11]

$$\begin{aligned} \frac{d^2 C_m(t)}{dt^2} + [\beta(\gamma+1) + D\eta_m^2] \frac{dC_m(t)}{dt} + D\beta\gamma\eta_m^2 C_m(t) + D\delta\eta_m^2 \frac{dT_m(t)}{dt} - D\delta\beta\gamma\eta_m^2 \cdot T_m(t) &= D\delta\beta\gamma(-1)^m \eta_m, \quad (13) \\ H \frac{d^2 T_m(t)}{dt^2} + (H\beta\gamma + \chi^2 + \Lambda\eta_m^2) \frac{dT_m(t)}{dt} + (\Lambda\eta_m^2 + \chi^2) \beta\gamma \cdot T_m(t) - Q \frac{dC_m(t)}{dt} &= \Lambda\beta\gamma(-1)^m \eta_m \end{aligned}$$

з нульовими початковими умовами.

У припущенні, що шукані та задані функції $C(t, z)$, $a(t, z)$, $T(t, z)$ є оригіналами за Лапласом, застосувавши задачі (13) інтегральне перетворення Лапласа стосовно часової змінної t [11], отримаємо систему рівнянь

$$\begin{aligned} [s^2 + (\beta[\gamma+1] + D\eta_m^2) \cdot s + D\beta\gamma \cdot \eta_m^2] \cdot C_m^*(s) + [D\delta\eta_m^2 \cdot s + D\delta\beta\gamma \cdot \eta_m^2] \cdot T_m^*(s) &= D\delta\beta\gamma(-1)^m \eta_m \cdot \frac{1}{s} \quad (14) \\ -Qs \cdot C_m^*(s) + [H \cdot s^2 + (H\beta\gamma + \chi^2 + \Lambda\eta_m^2) \cdot s + \beta\gamma \cdot (\Lambda\eta_m^2 + \chi^2)] T_m^*(s) &= \Lambda\beta\gamma(-1)^m \eta_m \cdot \frac{1}{s}, \end{aligned}$$

розв'язком якої є функції

$$\begin{aligned} C_m^*(s) &= \beta\gamma(-1)^m \eta_m W_C^*(\eta_m^2, s), \\ T_m^*(s) &= \beta\gamma(-1)^m \eta_m \cdot W_T^*(\eta_m^2, s). \end{aligned} \quad (15)$$

Тут

$$W_C^*(\eta_m^2, s) = \frac{D\delta \left[Hs^2 + (H\beta\gamma + \chi^2 + \Lambda\eta_m^2)s + \beta\gamma(\Lambda\eta_m^2 + \chi^2) \right] - \Lambda \left[D\delta\eta_m^2 s + D\delta\beta\gamma \cdot \eta_m^2 \right]}{s \cdot \Delta(\eta_m^2, s)},$$

$$W_T^*(\eta_m^2, s) = \frac{\Lambda \left[s^2 + (\beta[\gamma+1] + D\eta_m^2)s + D\beta\gamma\eta_m^2 \right] + D\delta Q \cdot s}{s \cdot \Delta(\eta_m^2, s)}, \quad (16)$$

$$\Delta(\eta_m^2, s) = \left[s^2 + (\beta[\gamma+1] + D\eta_m^2)s + D\beta\gamma\eta_m^2 \right] \cdot \left[Hs^2 + (H\beta\gamma + \chi^2 + \Lambda\eta_m^2)s + \beta\gamma(\Lambda\eta_m^2 + \chi^2) \right] + Qs \left[D\delta\eta_m^2 s + D\delta\beta\gamma\eta_m^2 \right].$$

При переході до оригіналів за Лапасом в (16) згідно з [11] інтеграли по контуру Бромвіча можна замінити інтегралом по уявній вісі, отримавши вирази

$$W_C(t, z) = L^{-1} \left[W_C^*(\eta_m^2, s) \right] = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} W_C^*(\eta_m^2, i\nu) e^{i\nu t} ds = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \operatorname{Re} \left[W_C^*(\eta_m^2, i\nu) e^{i\nu t} \right] d\nu, \quad (17)$$

$$W_T(t, z) = L^{-1} \left[W_T^*(\eta_m^2, s) \right] = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \operatorname{Re} \left[W_T^*(\eta_m^2, i\nu) e^{i\nu t} \right] d\nu,$$

де s – комплексно значний параметр перетворення Лапласа, $\nu > 0$, $\operatorname{Re}[\dots]$ – операція взяття дійсної частини від числа.

У результаті розв'язок вихідної крайової задачі (1)–(6) матиме вигляд:

$$C(t, z) = 2\beta\gamma \sum_{m=0}^{\infty} (-1)^m \eta_m \cdot W_C(\eta_m^2, t) \cdot \cos \eta_m z, \quad (18)$$

$$T(t, z) = 2\beta\gamma \sum_{m=0}^{\infty} (-1)^m \eta_m \cdot W_T(\eta_m^2, t) \cdot \cos \eta_m z, \quad (19)$$

$$a(t, z) = 2\beta^2\gamma \sum_{m=0}^{\infty} (-1)^m \eta_m \int_0^t e^{-\beta\gamma(t-\tau)} \cdot W_C(\eta_m^2, \tau) d\tau \cdot \cos \eta_m z. \quad (20)$$

До переваг отриманого аналітичного розв'язку (18)–(20) моделі (1)–(6) у порівнянні з чисельним можна віднести суттєве скорочення числа ітерацій, що є визначальним у використанні у виразах градієнтів для задач ідентифікації визначення кінетичних параметрів за експериментальними розподілами.

Результати досліджень. Графіки на рис.2 та 3 демонструють зміну концентрації поглинутих компонентів у порах внутрішньочастинкового простору нанопористого середовища по координаті z (уздовж кристаліту).

На рисунках продемонстровано графіки зміни концентрації в мікропорах частинок при температурі 0°C, 75°C, 150°C, 250°C як функції від координати z товщини пласту середовища для моментів часу рівних 500 хв (рис.2) та 1500 хв (рис.3) від початку процесу адсорбції відповідно.

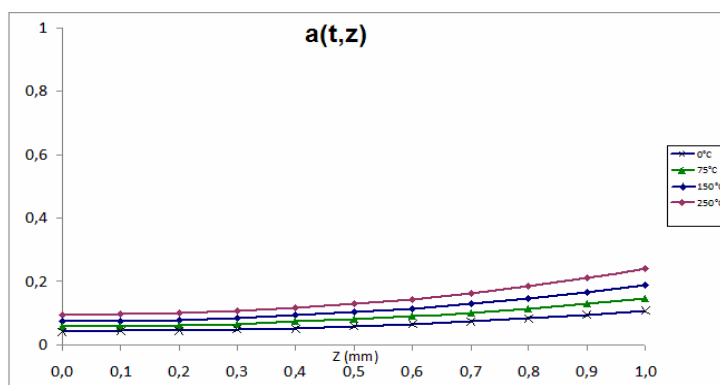


Рисунок 2. Розподіл концентрації дифузії у внутрішньочастинковому просторі уздовж координати z для моменту часу $t=500$ хв при температурах а – $T=0^{\circ}\text{C}$, б – $T=75^{\circ}\text{C}$, с – $T=150^{\circ}\text{C}$, д – $T=250^{\circ}\text{C}$

Figure 2. Distribution of diffusion concentration in intraparticle space along z coordinate at time $t = 500$ min at temperatures а – $T=0^{\circ}\text{C}$, б – $T=75^{\circ}\text{C}$, с – $T=150^{\circ}\text{C}$, д – $T=250^{\circ}\text{C}$

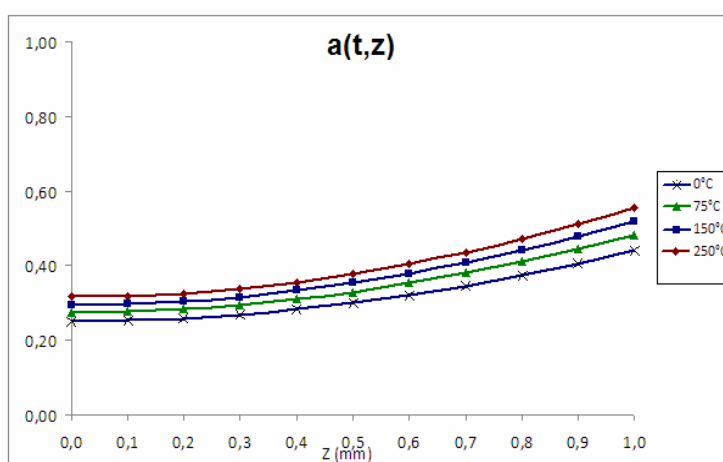


Рисунок 3. Розподіл концентрації дифузії у внутрішньочастинковому просторі уздовж координати z для моменту часу $t=1500$ хв при температурах а – $T=0^{\circ}\text{C}$, б – $T=75^{\circ}\text{C}$, с – $T=150^{\circ}\text{C}$, д – $T=250^{\circ}\text{C}$

Figure 3. Distribution of diffusion concentration in intraparticle space along coordinate z at time $t = 1500$ min at temperatures а – $T=0^{\circ}\text{C}$, б – $T=75^{\circ}\text{C}$, с – $T=150^{\circ}\text{C}$, д – $T=250^{\circ}\text{C}$

Аналізуючи наведені графіки, бачимо, що значення сумарної концентрації адсорбтиву (бензолу) всередині частинок адсорбенту збільшується уздовж довжини цеолітного середовища, а загальний рівень залежить від значення температури. При цьому для різних температур, характеристики концентраційних профілів є абсолютно однаковими.

Висновки. Розглянуто математичну модель неізотермічного адсорбційного масопереносу в порах внутрішньочастинкового простору та в міжчастинковому просторі нанопористого каталітичного середовища, що враховує вплив температурної складової в процесі адсорбції, побудовано її аналітичні розв'язки та проведено числове моделювання розподілу концентрації дифузії у внутрішньочастинковому просторі уздовж товщини шару адсорбенту типу цеоліт для різних моментів часу. Отримані результати дозволять уточнити загальну картину внутрішньої кінетики дифузії в мікропорах частинок та методику ідентифікації внутрішньокінетичних параметрів.

Conclusions. The mathematical model of non-isothermal adsorption mass transfer in micro- and nanopores of intraparticle and interparticle spaces of nanoporous catalytic media

has been proposed. This model considers the effect of temperature during adsorption process. The obtained results allow to clarify the overall picture of the inner diffusion kinetics of crystallites with micropores particles and can be proper basis for internal kinetic parameters identification improvements.

Список використаної літератури

1. Kärger, J. Diffusion and Adsorption in Porous Solids // Handbook of Porous Solids [Text] / Kärger J. Ruthven D. Ed. by. F. Shuth, K.W. Sing and J.Weitkamp. Wiley-VCH Weinheim (Germany). – 2002. – P.2089–2173.
2. Ruthven, D. Principles of Adsorption and Adsorption Processes [Text] / D. Ruthven. – New York: Wiley-Interscience, 1984. – 464 p.
3. N'Gokoli-Kekele, P. An analytical study of molecular transport in a zeolite crystallite bed [Text] / P. N'Gokoli-Kekele, M.-A. Springuel-Huet, J. Fraissard // Adsorption. – 2002. – 8(3). – P.35–44.
4. Petryk, M. Mathematical modeling and visualization of gas transport in a zeolite bed using a slice selection procedure [Text] / M. Petryk, S. Leclerc, D. Canet, J. Fraissard // Diffusion Fundamentals. – 2007. – 4. – P.11.1–11.23.
5. Petryk, M. Modeling of gas transport in a microporous solid using a slice selection procedure: Application to the diffusion of benzene in ZSM5 [Text] / M. Petryk, J. Fraissard, S. Leclerc, D. Canet // Catalysis Today, Elsevier. – 2008 – 139(3). – P.234–240.
6. Дейнека, В.С. Математичне моделювання та ідентифікація параметрів масопереносу в неоднорідних і нанопористих середовищах (компетитивна дифузія, адсорбція) [Текст] / В.С. Дейнека, М.Р. Петрик, Д. Кане та Ж. Фресар. – К.: Національна академія наук України, Інститут кібернетики імені В.М. Глушкова, 2014. – 182 с.
7. Математичне моделювання масопереносу в середовищах частинок нанопористої структури [Текст] / І.В. Сергієнко, М.Р. Петрик, О.М. Хіміч, Д. Кане, Д.М. Михалик, С. Леклерк, Ж. Фресар // Національна академія наук України, Інститут кібернетики імені В.М. Глушкова, 2014 – 209с.
8. Петрик, М.Р. Математичне моделювання адсорбційного масопереносу зі спектральним параметром для неоднорідних п-інтерфейсних циліндричних обмежених нанопористих середовищ [Текст] / М.Р. Петрик // Вісник Тернопільського державного технічного університету, 2005. – №2. – С.180–191.
9. Петрик, М.Р. Математичне моделювання нелінійних сумісних процесів адсорбції та дифузії в потоці рідини або газу [Текст] / М.Р. Петрик // Інтегральні перетворення та їх застосування до крайових задач: Зб. наук. праць. – К.: Ін-т. матем. НАНУ, 1993. Вип.3. – С.220–233.
10. Петрик, М.Р. Моделювання нелінійних неізотермічних динамічних задач адсорбції та дифузії для стиснутого шару адсорбенту [Текст] / М.Р. Петрик // Інтегральні перетворення та їх застосування до крайових задач: Зб. наук. пр. – К.: Ін-т. математики АН України, 1993. – Вип.4. – С.239–242.
11. Ленюк, М.П. Інтегральні перетворення Фур'є, Бесселя зі спектральним параметром у задачах математичного моделювання масопереносу в неоднорідних і нанопористих середовищах [Текст] / М.П. Ленюк, М.Р. Петрик. – К.: Наукова думка, 2000. – 372 с.

Отримано 2.04.2015