

Михайло Петрик, Жак Фрессар, Дмитро Михалик

ІДЕНТИФІКАЦІЯ КІНЕТИЧНИХ ПАРАМЕТРІВ КОМПЕТИТИВНОЇ ДИФУЗІЇ ГАЗІВ У ТВЕРДИХ ПОРИСТИХ ТІЛАХ З ВИКОРИСТАННЯМ РЕЗУЛЬТАТІВ NMR-АНАЛІЗУ

В роботі представлено результати ідентифікації коефіцієнтів дифузії для двох компонент (бензолу та гексану) як в міжчастинковому просторі так і в порах частинок, отримані з використанням високоефективного градієнтного методу ідентифікації, запропонованих моделей компетитивної та однокомпонентної дифузії а також експериментальних значень адсорбованих мас кожної з компонентів пористим цеолітним середовищем. Розподіли коефіцієнтів дифузії отримано як функції від часу для різних шарів мікропористого середовища.

Ключові слова: мікропористе середовище, коефіцієнти дифузії, компетитивна дифузія, математична модель

На сьогоднішній день неоднорідні нанопористі середовища широко використовуються в різних галузях індустрії: медицина, нафтохімія, каталіз, поділ рідин і газів та інші. Особливістю є те, що такі середовища складаються з тонких шарів частинок розгалуженої пористої структури, що володіють різними фізико-хімічними, в тому числі дифузійними властивостями. Кожен шар являє собою багаторівневу систему пор, з яких можна виділити дві підсистеми або простори: систему мікропор, що володіє високим ступенем адсорбційної місткості та низьким рівнем дифузійного проникнення (простір пористих частинок) і систему макропор і порожнин між частинками, що володіє низьким рівнем місткості і високою швидкістю проникнення (міжчастинковий простір)[1].

Численні дослідження, проведені цій області, стосувалися, як правило, молекулярного транспорту окремих речовин в пористої середовищі, де в основному розглядався масопереносу на макрорівні без істотного впливу ефектів і особливостей мікро- і нанопереносу в частинках, що є лімітуючим і визначальним чинником загальної кінетики. При цьому, найважливіші проблеми міжмолекулярної взаємодії, виходячи з принципу Ленгмюра- Хіншенвуда [2], що мають місце в реальних системах компетитивної дифузії двох і більше речовин, практично не досліджені. Тому дуже суттєвим є уточнення механізмів і визначення чинників кінетики таких систем та їх ідентифікація для кожної з взаємодіючих компонент.

Для ідентифікації кінетичних параметрів використовується математична модель, в якій процес компетитивної дифузії розглядається як система масопереносу двох дифундуючих між собою компонентів в неоднорідному середовищі частинок пористий структури, що викликає два види масопереносу: дифузія в просторі макропор, завдяки простору між частинками і дифузія в системі мікро- і нанопор внутрічастинкового простору. Неоднорідна каталітична область переносу складається з великого числа n тонких шарів, нанопоруватих частинок, розташованих перпендикулярно до напрямку вхідних потоків і пов'язаних між собою. Це є визначальним для неоднорідних тонких пористих зразків, особливо у випадку дифузії газу перед станом адсорбційної рівноваги з урахуванням системи багатоінтерфейсних взаємодій.

Математична модель системи компетитивного масопереносу в неоднорідному пористому середовищі з урахуванням зазначених фізичних факторів описується системою диференціальних рівнянь вигляду [3]:

$$\frac{\partial}{\partial t} \begin{bmatrix} U_{1_m}(t, z) \\ U_{2_m}(t, z) \end{bmatrix} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\begin{bmatrix} D_{\text{inter}_{1_m}} & D_{\text{inter}_{2_m}} \\ D_{\text{inter}_{2_m}} & D_{\text{inter}_{1_m}} \end{bmatrix} \frac{\partial}{\partial z} \begin{bmatrix} U_{1_m} \\ U_{2_m} \end{bmatrix} \right) - \frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial r} \left(\begin{bmatrix} D_{\text{intra}_{1_m}} & D_{\text{intra}_{2_m}} \\ D_{\text{intra}_{2_m}} & D_{\text{intra}_{1_m}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} q_{1_m}(t, r, z) \\ q_{2_m}(t, r, z) \end{bmatrix} \right) \Bigg|_{r=R}, \quad (1)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \begin{bmatrix} q_{1_m}(t, r, z) \\ q_{2_m}(t, r, z) \end{bmatrix} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(\begin{bmatrix} D_{\text{intra}_{1_m}} & D_{\text{intra}_{2_m}} \\ D_{\text{intra}_{2_m}} & D_{\text{intra}_{1_m}} \end{bmatrix} r^2 \frac{\partial}{\partial r} \begin{bmatrix} q_{1_m} \\ q_{2_m} \end{bmatrix} \right), \quad m = \overline{1, n+1}, \quad (2)$$

в області $\Omega_m = \{(t, r, z) : t > 0, 0 < r < R, z \in (l_{m-1}, l_m)\}$,

з початковими умовами:

$$\begin{bmatrix} U_{1_m}(t, z) \\ U_{2_m}(t, z) \end{bmatrix}_{r=0} = 0; \quad \begin{bmatrix} q_{1_m}(t, r, z) \\ q_{2_m}(t, r, z) \end{bmatrix}_{r=0} = 0; \quad (3)$$

крайовими умовами:

$$\frac{\partial}{\partial x} \begin{bmatrix} q_{1_m}(t, r, z) \\ q_{2_m}(t, r, z) \end{bmatrix}_{r=R} = 0; \quad \begin{bmatrix} q_{1_m}(t, r, z) \\ q_{2_m}(t, r, z) \end{bmatrix}_{r=R} = \begin{bmatrix} k_1 & 0 \\ 0 & k_2 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} U_{1_m}(t, z) \\ U_{2_m}(t, z) \end{bmatrix}; \quad (4)$$

$$\frac{\partial}{\partial z} \begin{bmatrix} U_{1_1}(t, z) \\ U_{2_1}(t, z) \end{bmatrix}_{z=0} = 0; \quad \begin{bmatrix} U_{1_n}(t, z) \\ U_{2_n}(t, z) \end{bmatrix}_{z=l} = \begin{bmatrix} U_{l_1}(t) \\ U_{l_2}(t) \end{bmatrix}; \quad (5)$$

і умовами контакту по змінній z

$$\begin{bmatrix} U_{s_m}(t, z) - U_{s_{m+1}}(t, z) \\ \frac{\partial}{\partial z} U_{s_m}(t, z) - \frac{\partial}{\partial z} U_{s_{m+1}}(t, z) \end{bmatrix}_{z=l_m} = 0, \quad s=1, 2; \quad (6)$$

Система (1) – (2) складається з двох взаємопов'язаних підсистем. Підсистема (1) описує двокомпонентний масоперенос в мічастинковому просторі з поточними концентраціями U_1, U_2 . Підсистема (2) описує масоперенос в частинках з поточними концентраціями q_1, q_2 . Зв'язок між концентраціями U_1, U_2 і q_1, q_2 визначається правою частиною системи (1) і крайовими умовами (4), що описують адсорбційні рівноваги на поверхнях частинок

Розв'язок задачі (1)-(6) отримуємо з використанням операційного числення Хевісайда в зображеннях за Лапласом для функцій $U^*(t, z) \equiv L[U_i] = \int_0^\infty U(t, z) e^{-pt} dt$ та $q^*(p, r, z) \equiv L[q_i] = \int_0^\infty q(t, r, z) e^{-pt} dt$. [3].

$$U_{sm}(t, Z) = \left(I + \frac{2\pi R^2 D_{inter_{sm}}}{\Delta L D_{intra_{sm}} \Delta L^2} \times \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{k=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{D_{intra_{sm}} \beta_{kn_m}^2}{R^2} t\right) \frac{n \left(\theta_{sm} \sin\left[\frac{n\pi}{\Delta L}(Z - L_{m-1})\right] + \theta_{s_{m-1}} \sin\left[\frac{n\pi}{\Delta L}(L_m - Z)\right] \right)}{(-1)^n \beta_{kn_m}^2 \left(\frac{3}{e_{inter_m}} \left(\frac{1}{\sin^2(\beta_{kn_m})} - \frac{ctg(\beta_{kn_m})}{\beta_{kn_m}} \right) + 2 \right)} \right) \quad (7)$$

$$q_{sm}(t, X, Z) = \left(\begin{aligned} & 1 + \frac{2\pi R^2 D_{inter_{sm}}}{\Delta L D_{intra_{sm}} \Delta L^2} \times \\ & \times \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{k=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{D_{intra_{sm}} \beta_{kn_m}^2}{R^2} t\right) \frac{n \cdot \sin(\beta_{kn_m} X) \left(\theta_{sm} \sin\left[\frac{n\pi}{\Delta L}(Z-L_{m-1})\right] + \theta_{s_{m-1}} \sin\left[\frac{n\pi}{\Delta L}(L_m-Z)\right] \right)}{(-1)^n \beta_{kn_m}^2 \sin(\beta_{kn_m}) \left(\frac{3}{e_{inter_m}} \left(\frac{1}{\sin^2(\beta_{kn_m})} - \frac{\cot(\beta_{kn_m})}{\beta_{kn_m}} \right) + 2 \right)} \end{aligned} \right),$$

$$m = \overline{1, n+1}, \quad s = \overline{1, 2}, \quad (8)$$

де β_{kn_m} – корені трансцендентного рівняння:

$$\varphi_{s1}^2(\beta) \equiv \frac{3}{e_{inter_1}} \frac{\Delta L^2}{R^2} \frac{D_{intra_{s1}}}{D_{inter_{s1}}} \left(\frac{e_{inter_1}}{3} \frac{R^2}{D_{intra_{s1}}} \beta^2 - \beta \cot \beta + 1 \right) = \frac{2n-1}{2\Delta L} \pi, \quad n, k = \overline{1, \infty}. \quad (9)$$

Вважаючи, що коефіцієнти дифузії D_{inter_m}, D_{intra_m} задачі (1)-(6) невідомі, але на поверхнях D відомі сліди розв’язків (концентрацій).

$$U_{s_m}(t, z)_{\gamma_m} = f_{s_m}(t, z), \quad \bar{q}_{s_m}(t, z)_{\gamma_m} = g_{s_m}(t, z); \quad s = \overline{1, 2}, \quad (10)$$

де $\bar{q}_{s_m}(t, z) = \frac{1}{R} \int_0^R q_{s_m}(t, r, z) dr$ – усереднене значення концентрації дифундовоаної компоненти в мікропорах частинки, зосереджене в її центрі $r = 0$.

Таким чином, отримуємо задачу (1)-(5), (10), що полягає в знаходженні функцій $D_{intra} \in D, D_{inter} \in D$, де $D = \{v(t, z): v|_z \in U(z), v > 0\}$.

Функціонал-нев’язки, що визначає величину відхилення шуканого розв’язку від слідів розв’язку на поверхні D запишеться у вигляді [6]:

$$J_s(D_{inter_{sp}}, D_{intra_{sp}}) = \frac{1}{2} \sum_{m=1}^{n+1} \int_0^T \rho_m(\tau) \left\| U_{s_m}(\tau, z, D_{inter_{sp,m}}, D_{intra_{sp,m}}) + \bar{q}_{s_m}(\tau, z, D_{inter_{sp,m}}, D_{intra_{sp,m}}) - (f_{jm} + g_{jm}) \right\|_{L^2(\gamma_m)}^2 d\tau, \quad (11)$$

де $\|\varphi\|_{L^2(\gamma_m)}^2 = \int_{\gamma_m} \varphi^2 d\gamma_m$ – квадрат норми. В даному випадку $\|\varphi\|_{L^2(D)} = \|\varphi(t, z)|_{z=D}$.

Для проведення експериментальних досліджень використовувалася магнітного резонансу (NMR), техніка реалізації якої приведені належить Leclerc S., Trausch G., Cordier B., Grandclaude D., Retournard A., Fraissard J. та Sanet D. [2]. Запропонована методика досліджень базується на покроковому вертикальному NMR – скануванні вибраної області неоднорідного каталітичного середовища в процесі адсорбції ним речовини. Фактична досліджувана область обмежується дуже тонким

шаром. Тому можна одержати залежність концентрації газу, поглинутого на кожному шарі, як функцію часу.

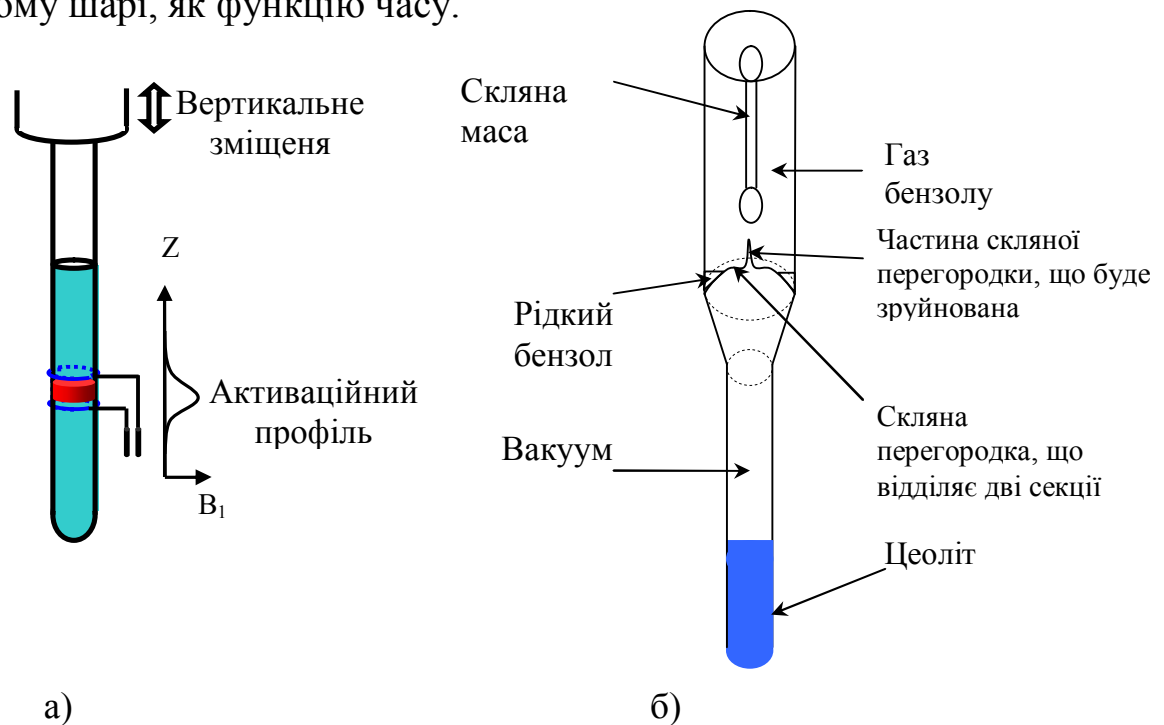


Рисунок 1. Принцип експерименту

а) схема проведення експерименту; б) будова експериментальної ампули

Проведення експерименту базується на виборі масиву з декількох секцій в різних частинах досліджуваного зразка вздовж координати Z (рис. 1а) і отримання для кожної такої секції неоднорідного середовища спектру, який відповідає складу зразка в цьому місці. Такий підхід є досить цікавим для випадку неоднорідних зразків і особливо для випадку дифузії газу при досягненні адсорбційної рівноваги.

Дана система дозволяє одержати необхідне зміщення зразка для проведення таких експериментальних досліджень. В експерименті використовується значення кроку рівне 50 або 100 мкм, що значно менше, ніж значення розміру секції, яке складає 0,5 - 2 мм. Тому, одержаний спектр відповідає перекриванню 10 – 20 елементарних секцій (під елементарною секцією розуміється секція, товщина якої дорівнює кроку). В [2] розроблений алгоритм, який дозволяє реконструювати спектр для кожної елементарної секції зі спектра виміряного для кожної позиції досліджуваного зразка. Після випробувань цього методу з допомогою різних випробувальних зразків на багат шарових неоднорідних

матеріалах, цей метод був застосований для дослідження кінетики адсорбції газоподібних бензену та гексану в неоднорідних нанопористих цеолітних каталізаторах [3].

В результаті проведення серії експериментальних досліджень, отримано NMR зображення системи внутрікристалітної компетитивної дифузії при нерівномірному розподілі компонент в неоднорідному нанопористому каталітичному середовищі та виконано їх обробку для представлення у вигляді числових та графічних розподілів інтегрального значення поглинутої маси адсорбтиву. Вимірювання проводилося для 14 різних положень в неоднорідному цеолітному середовищі, що дозволяє прослідкувати зміну інтегральних показників при русі вглиб пористого пласту.

На рисунку 2 наведено експериментальні дані адсорбції.

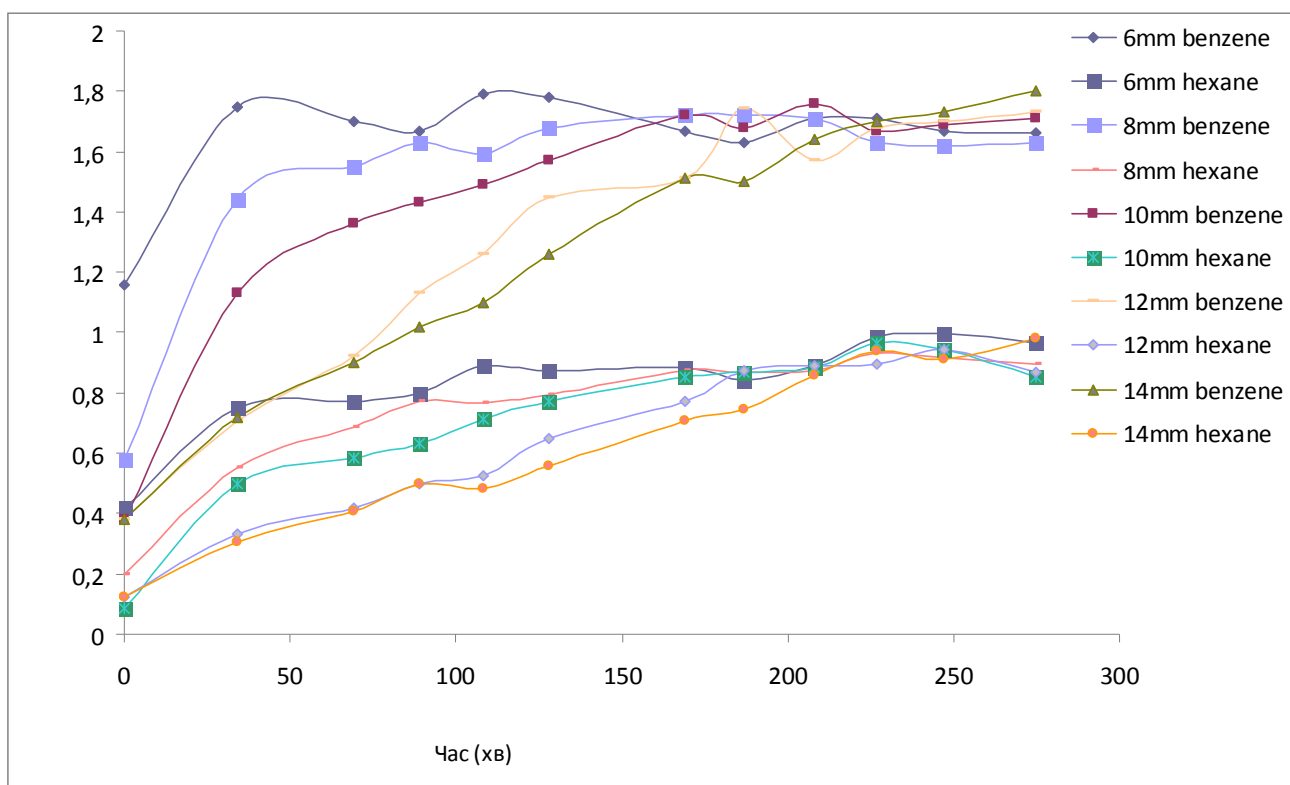


Рисунок 2. Результати NMR-аналізу процесу дифузії газів бензол та гексан

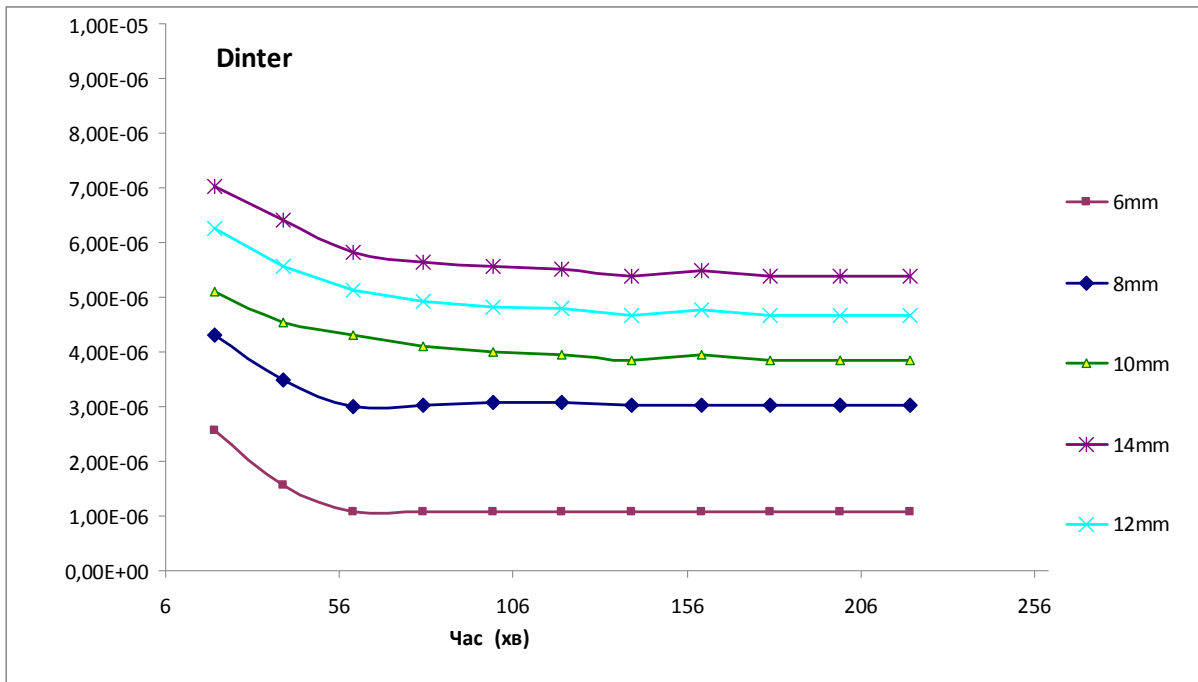


Рисунок 3. Розподіл коефіцієнтів дифузії $D_{inter_{1,k}}$ в міжчастинковому просторі для процесу дифузії бензолу

Відновлені розподіли коефіцієнтів дифузії $D_{intra_{s,k}}$ та $D_{inter_{s,k}}$ представлено на рисунках 3–6 як функції від часу для п'яти різних положень адсорбційного шару в пористому середовищі, що відповідають 6, 8, 10, 12, 14 мм. З отриманих результатів видно, що розподіли коефіцієнтів дифузії в частинках мають псевдо-експоненціальний характер та змінюються в межах від $8e-12$ до $1e-11$. Коли процес дифузії досягає часової відмітки в 140-170 хв, спостерігається відносно випрямлення профілів, що пояснюється наближенням до стану рівноваги в шарі пористого середовища.

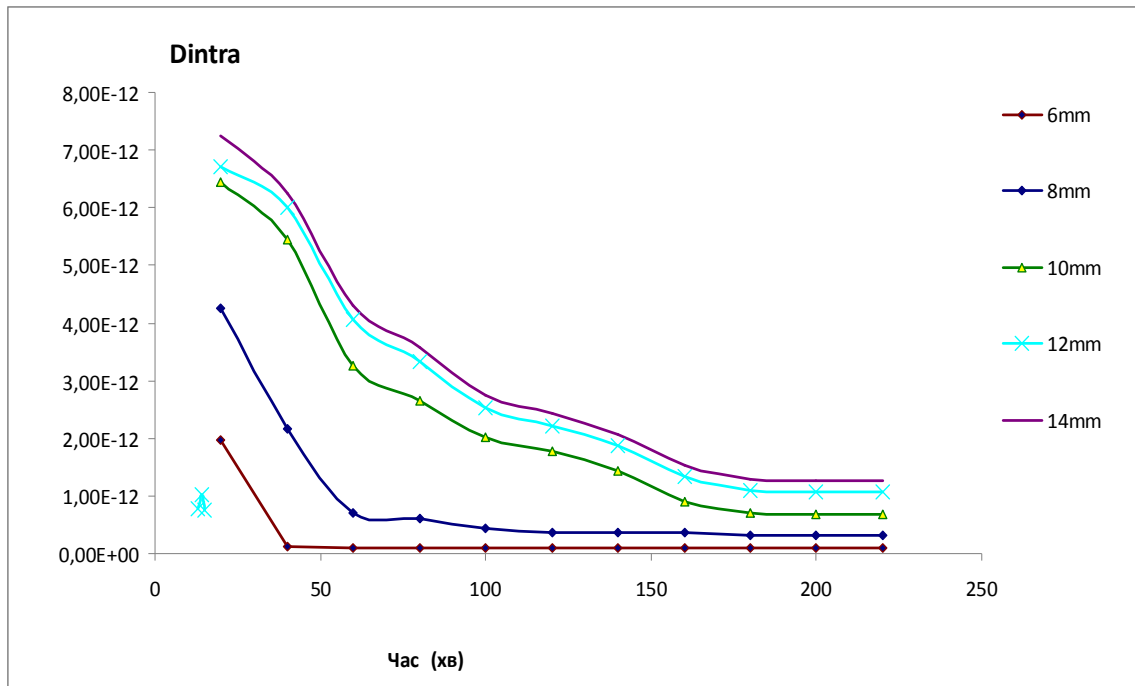


Рисунок 4. Розподіл коефіцієнтів дифузії $D_{intra_{1,k}}$ в порах частинок для процесу дифузії бензолу

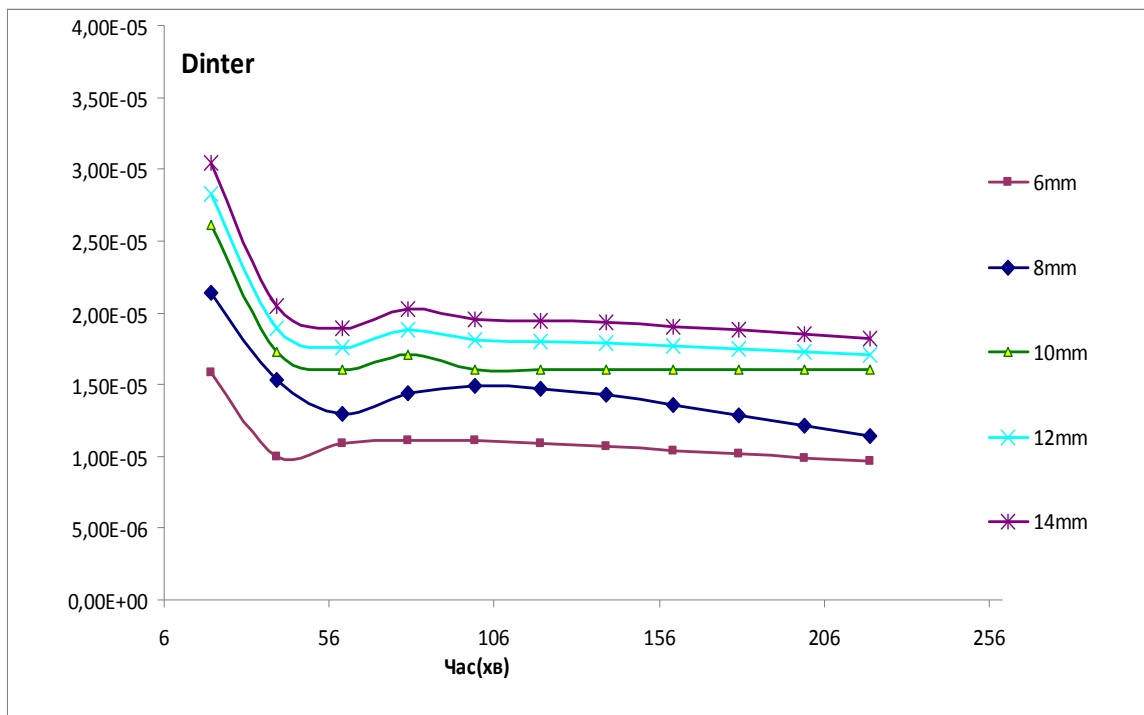


Рисунок 5. Розподіл коефіцієнтів дифузії $D_{inter_{2,k}}$ в міжчастинковому просторі для процесу дифузії гексану

Розподіли коефіцієнтів дифузії для міжчастинкового простору мають більш пологі профілі, а значення коефіцієнтів лежать в межах від $1e-6$ до $3e-5$. Профілі стають лінійними при досягненні часу дифузії в 70-100 хв, що є меншим за час насичення пор частинок і вказує на меншу ємність міжчастинкового простору в порівнянні з порами частинок.

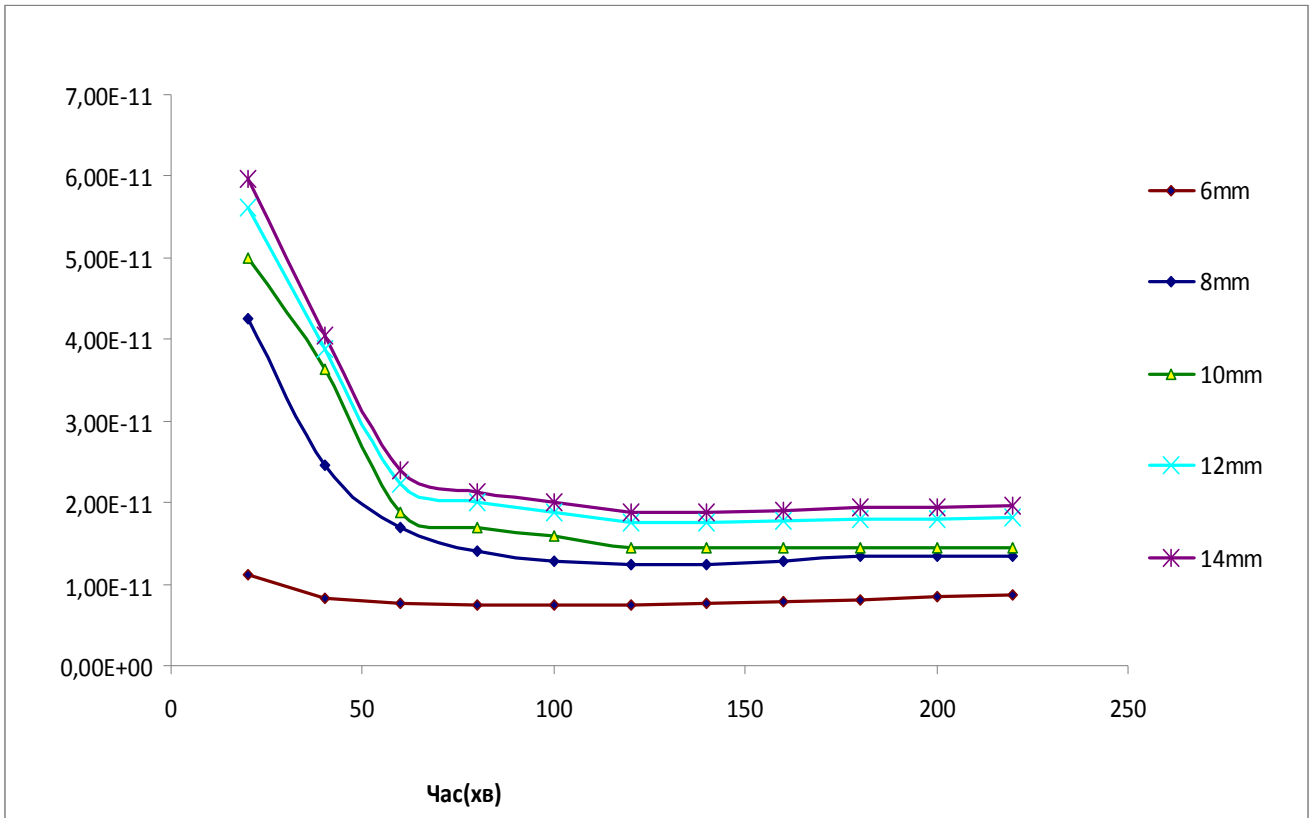


Рисунок 6. Розподіл коефіцієнтів дифузії $D_{intra2,k}$ в порах частинок для процесу дифузії гексану

Порівнюючи отримані розподіли коефіцієнтів для бензолу (рис. 3-4) та гексану (рис. 5-6) варто зауважити більші абсолютні значення коефіцієнтів дифузії для гексану, що визначає більшу швидкість адсорбції, в порівнянні з бензолом, а також швидше досягнення стану насичення в порах частинок.

Література

1. Kärger J. Diffusion and Adsorption in Porous Solids //Handbook of Porous Solids // Kärger J. Ruthven D. Ed. by F. Shuth, K.W. Sing and

J.Weitkamp. Wiley-VCH Weinheim (Germany). – 2002. – P. 2089-2173.

2. M. Petryk, S. Leclerc, D. Canet, J. Fraissard. Mathematical modeling and visualization of gas transport in a zeolite bed using a slice selection procedure. *Diffusion Fundamentals*. – Volume 4. – P. 11.1-11.23 (2007)

3. S.Leclerc, M.Petryk, D.Canet, J.Fraissard Competitive Diffusion of Gases in a Zeolite Using Proton NMR and Slice Selection Procedure. *Catalysis Today*, Elsevier B.V.. – Volume 187, Issue 1. – P. 104-107 (2012).

4. S. Leclerc, G. Trausch, B. Cordier, D. Grandclaude, A. Retournard, J. Fraissard, D. Canet. Chemical shift imaging (CSI) by precise object displacement. *Magn. Reson. Chem.* 44, 311 (2006).

5. M. Petryk, S. Leclerc, D. Canet, J. Fraissard Modeling of gas transport in a microporous solid using a slice selection procedure: Application to the diffusion of benzene in ZSM5. *Catalysis Today*, Elsevier B.V., – Volume 139, Issue 3. – P. 234-240 (2008).

6. V. S. Deineka, M. R. Petryk, J. Fraissard. Identifying kinetic parameters of mass transfer in components of multicomponent heterogeneous nanoporous media of a competitive diffusion system. *Cybernetics and Systems Analysis*; 47(5). (2011).

7. Sergienko I.V., Deineka V.S. *Optimal Control of Distributed Systems with Conjugation Conditions*. New York: Kluwer Academic Publishers. 400 p. (2005).

Mykhaylo Petryk, Jacques Fraissard, Dmytro Mykhalyk

**IDENTIFICATION OF COMPETITIVE DIFFUSION KINETIC
PARAMETERS OF GAZES IN POROUS SOLIDS WITH USE OF NMR
IMAGING RESULTS**

The results of diffusion coefficients identification procedure for both diffused components (benzene and hexane) in intra- and inter crystallites spaces were presented, using of high efficient gradient methods and proposed diffusion mathematical models for competitive diffusion and mono diffusion and NMR imaging of the adsorbed masses distribution for each component in the zeolite crystallite bed. Distributions of diffusion coefficients were obtained as a function of time for different positions along the micropores medium.

Keywords: *microporous medium, diffusion coefficients, competitive diffusion, mathematical model*