

УДК 519.6

Михайло Петрик, Дмитро Михалик

ФУНКЦІОНАЛЬНА ІДЕНТИФІКАЦІЯ КОЕФІЦІЄНТІВ ДИ- ФУЗІЇ ДЛЯ ПРОЦЕСУ АДСОРБЦІЇ АЛІФАТИЧНИХ СПОЛУК ЦЕОЛІТАМИ

Реалізовано методика функціональної ідентифікації коефіцієнтів дифузії для процесу адсорбції аліфатичних сполук в цеолітному середовищі з використанням градієнтного методу та аналітичних розв'язків моделі однокомпонентного масопереносу в неоднорідному каталітичному середовищі нанопористих частинок. Проведена ідентифікація коефіцієнтів дифузії для внутрішньочастинкового масопереносу. За результатами ідентифікації виконана перевірка моделей на адекватність експериментальним дослідженням.

Ключові слова: адсорбція, коефіцієнт дифузії, функціональна ідентифікація, цеоліт, математичне моделювання

Застосування сучасних високоефективних методів ідентифікації внутрішньокінетичних параметрів складних розподілених багатокомпонентних систем, якими є багатокомпонентні системи масопереносу в неоднорідних каталітичних середовищах частинок пористої структури, дозволяє оптимально керувати фізичним експериментом, істотно знизити витрати на його проведення, підвищити якість результатів, що визначають фізичну картину досліджуваних явищ і процесів. Питання досліджень різних аспектів моделювання переносу в мікропористих середовищах з різними характеристиками поглинання розглядалося в багатьох працях, серед яких [1 - 4]. У цих роботах виконано теоретичне обґрунтування та наведено результати моделювання систем дворівневого адсорбційного масопереносу в неоднорідних каталітичних середовищах мікропористих частинок, виконано постановки прямих і спряжених крайових задач для отримання градієнтів функціоналів-нев'язок

на основі теорії оптимального управління станами складних систем та реалізовано градієнт-процедуру ідентифікації параметрів внутрішньої кінетики переносу з використанням результатів експериментальних досліджень.

Водночас, важливим залишається питання розробки й застосування до зазначених систем методів функціональної ідентифікації, що дозволяють визначати невідомі параметри та умови не у вигляді чисел, а у вигляді функціональних залежностей від часу або однієї з геометричних координат. Такий підхід дає можливість отримати більш наочну візуалізацію та в динаміці простежити зміну зазначених параметрів.

Постановка прямої задачі ідентифікації. Для відновлення коефіцієнта дифузії D_{intra_m} мікрочастинок m -ого шару пористого середовища отримуємо таку задачу ідентифікації:

$$\frac{\partial q_m(t, r, z)}{\partial t} = D_{intra_m} \left(\frac{\partial^2 q_m}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q_m}{\partial r} \right), \quad r \in (0, R), (t, z) \in \Omega_{mT}, \quad (1)$$

$$\frac{\partial q_m}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0, \quad q_m \Big|_{r=R} = k_m c_m(t, z), \quad q \Big|_{t=0} = 0, \quad m = \overline{1, M},$$

де M — кількість шарів Ω_m середовища; q_m , c_m концентрація речовини, в абсорбованому вигляді та в рідині в m -му шарі; R — діаметр сферичних мікрочастинок, що складають структуру пористого середовища; k_m — деякий параметр; $\Omega_{mT} = \Omega_m \times (0, T)$.

Виходячи з наявності експериментальних значень концентрації для процесу адсорбції аліфатичних сполук [5]

$$\bar{q}_m(t, z) \Big|_{\gamma} = g_m(t) \Big|_{\gamma}, \quad t \in (0, T) \quad (2)$$

будемо шукати функціональні залежності коефіцієнтів дифузії D_{intra_m} , як функції від часу, при яких розв'язок q_m початкової задачі (1) буде задовольняти умові (2).

Функціонал-нев'язка, що визначає величину відхилення шуканого значення від його сліду (експериментального значення) має вигляд [3]:

$$J(D_{intra_m}(t)) = \frac{1}{2} \int_0^T \left\| q_m(\tau, R/2, D_{intra_m}(t)) - g_m \Big|_{L_2(\gamma)} \right\|^2 dt \quad (3)$$

Для використання регуляризаційних градієнтних методів ідентифікації змінних у часі коефіцієнтів дифузії, слідуючи [3, 6], градієнта функціонала-нев'язки можна записати у вигляді:

$$\nabla J_{D_{\text{intram}}}^n(t) = \int_0^R \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial q_m}{\partial r} \right) \Psi_m dr, \quad t \in (0, T) \quad (4)$$

Регуляризаційний вираз $n+1$ -го кроку визначення ідентифікуючої функціональної залежності, відповідно до [3, 6], із використанням методу мінімальних помилок, для визначення ідентифікованої функціональної залежності коефіцієнта внутрішньочастинкової дифузії D_{intram}^{n+1} від часу і від координати z шару:

$$D_{\text{intram}}^{n+1}(t) = D_{\text{intram}}^n(t) - \nabla J_{D_{\text{intram}}}^n(t) \frac{\left\| 2q_m \left(D_{\text{intram}}^n; t, \frac{1}{2}, z \right) - g_m(t) \right\|^2}{\left\| \nabla J_{D_{\text{intram}}}^n(t) \right\|^2}, \quad t \in (0, T) \quad (5)$$

де

$$2q_m \left(D_{\text{intram}}^n; t, 1/2, z \right) = 2 \sum_{k=1}^{\infty} \left(\frac{D_{\text{intram}}^n \eta_k}{R^2} \int_0^t e^{-\frac{D_{\text{intram}}^n \eta_k^2}{R^2}(t-\tau)} k_m c_m(\tau, z) dt \right) \quad (6)$$

$$\left\| 2q_m \left(D_{\text{intram}}^n; t, 1/2 \right) - g_m(t) \right\|^2 = \int_0^T \left[2q_m \left(D_{\text{intram}}^n; t, 1/2 \right) - g_m(t) \right]^2 dt \quad (7)$$

$$\left\| \nabla J_{D_{\text{intram}}}^n(t) \right\|^2 = \int_0^T \left[\nabla J_{D_{\text{intram}}}^n(t) \right]^2 dt \quad (8)$$

На рисунку 1 наведено експериментальні дані адсорбції [5] та їх апроксимаційну криву. Результати проведеної процедури ідентифікації наведено на рис. 2–5. Для цілісності картини тестування алгоритм ідентифікації мав понад 1500 ітерацій, які умовно розбиті на групи. На рисунках нижче наведено лише найбільш характеристичні: 1 — початкове наближення, 2 — 15^{та} ітерація, 3 — 45^{та} ітерація, 4 — 70^{та} ітерація, 5 — 150^{та} ітерація, 6 — 300^{та} ітерація, 7 — 700^{та} ітерація, 8 — 1100^{та} ітерація, 9 — 1270^{та} ітерація. Для останньої групи ітерацій спостерігається досягнення достатньо стійкої картини профілю, що забезпечує максимальне наближення модельного профілю концентрацій до його експериментального сліду.

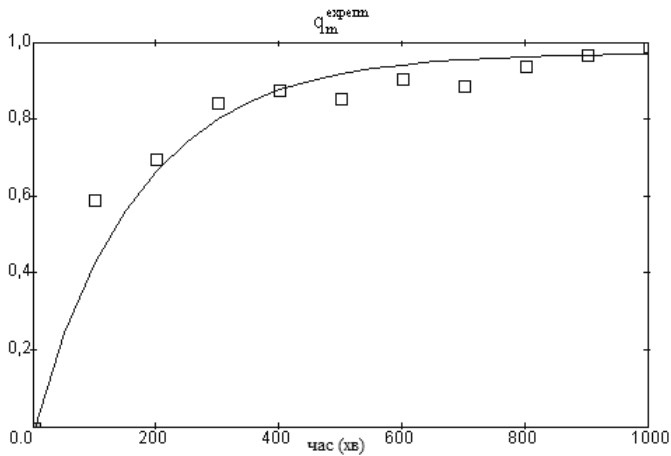


Рисунок 1. Експериментальні дані адсорбції та їх апроксимація.

На рис. 2 наведено процес еволюції функціональної залежності коефіцієнтів внутрішньочастинкової дифузії у часі. В якості початкового наближення для ідентифікації функціональної залежності коефіцієнтів внутрішньочастинкової дифузії прийнято $1,0 \cdot 10^{-8}$. Далі, в міру проходження ітерацій функціональної залежності $D_{\text{intra}}^n(t)$ змінюється по усьому часовому діапазону.

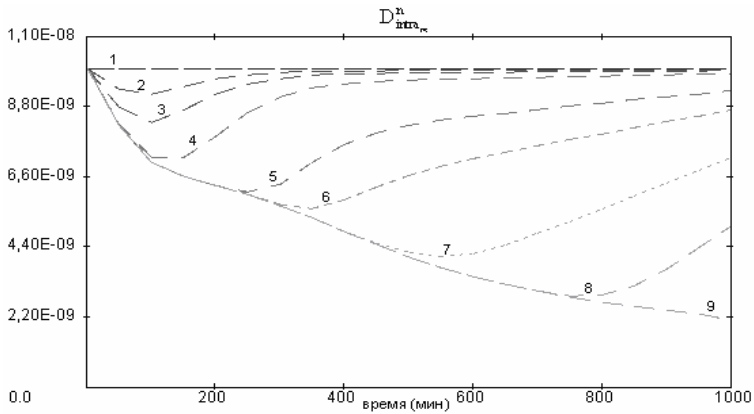


Рисунок 2. Відновлені функціональні залежності коефіцієнтів дифузії D_{intra}^n

На рис. 3 показано процес ітераційного наближення модельного профілю концентрацій q_m^{model} до експериментального сліду q_m^{exper} у повній відповідності з еволюцією функціональної залежності в часі коефіцієнта внутрішньочастинкової дифузії $D_{intra_m}^n(t)$ (рис. 2), отриманого в процесі процедури ідентифікації. Як бачимо з рис. 3, вже на 5–7 групах ітерацій маємо доволі стійку картину збіжності, яка призводить практично до максимально повного наближення модельного профілю концентрації до його експериментального сліду.

Аналогічна картина спостерігається при зміні нев'язки $e_m^n(t)$ по усій протяжності часового інтервалу (рис. 4). На 7–9 групах ітерацій спостерігаємо її практично повне зменшення до нуля, що відповідає отриманню необхідного функціонального розподілу коефіцієнтів дифузії $D_{intra_m}^n(t)$, що призводить до наближення модельного розв'язку до його сліду.

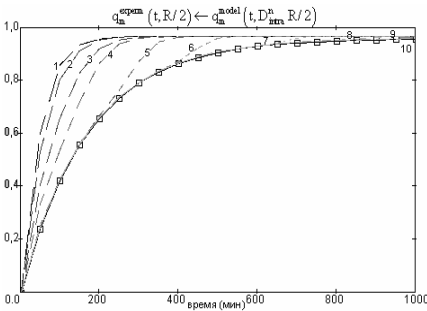


Рисунок 3. Ітераційне наближення модельних концентраційних профілів до експериментального.

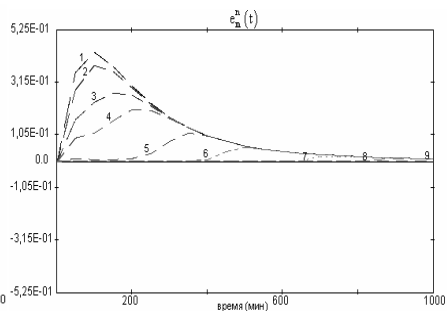


Рисунок 4. Еволюція зменшення нев'язки на кожній ітерації.

Аналогічний аналіз з ідентифікації коефіцієнтів дифузії $D_{intra_m}^n(t)$ виконано для досліджень, що відповідають положенню частинки на вершині та на дні шару (рис. 5, 6). В якості початкового наближення для ідентифікації функціональної залежності коефіцієнтів внутрішньочастинкової дифузії також прийнято $D_{intra_m}^0(t) = 1,0 \cdot 10^{-8}$.

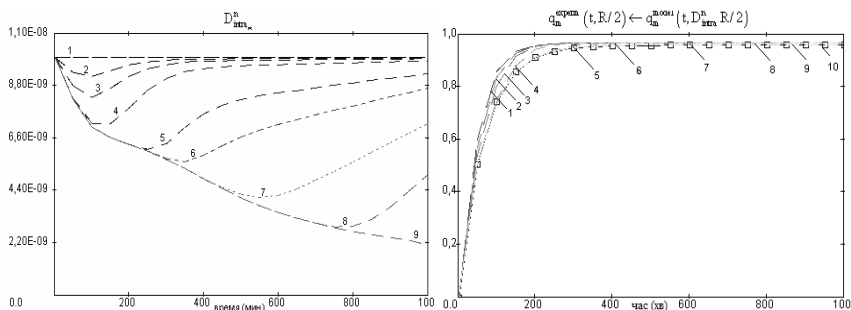


Рисунок 5. Відновлені функціональні залежності коефіцієнтів дифузії $D_{\text{intra}_m}^n$ та ітераційне наближення модельних концентраційних профілів для частинки вершини шару.

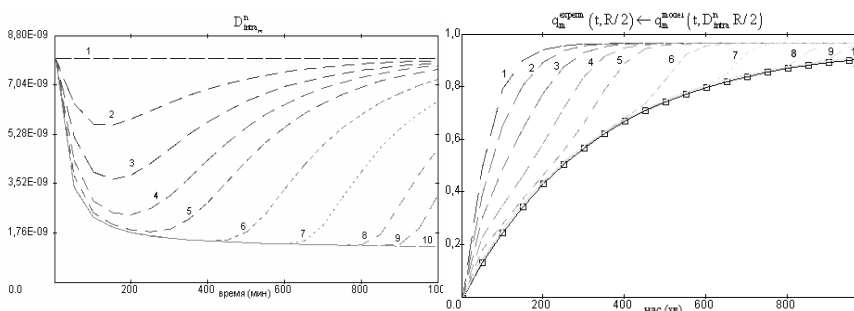


Рисунок 6. Відновлені функціональні залежності коефіцієнтів дифузії $D_{\text{intra}_m}^n$ та ітераційне наближення модельних концентраційних профілів для частинки дна шару

Література:

1. Petryk M. Mathematical modeling and visualization of gas transport in a zeolite bed using a slice selection procedure / M. Petryk, S. Leclerc, D. Canet, J. Fraissard // Diffusion Fundamentals. — 2007. — vol. 4. — P. 11.1–11.23.
2. Petryk M. Modeling of gas transport in a microporous solid using a slice selection procedure: Application to the diffusion of benzene in ZSM5 / M. Petryk, J. Fraissard, S. Leclerc, D. Canet // Catalysis Today. — 2008 — vol. 139(3). — P. 234–240.

3. Deineka V. Identification of Kinetic Parameters of One-Component Adsorptive Mass Transfer in Microporous Catalytic Media / V. Deineka, M. Petryk, D. Mykhalyk // Journal of Automation and Information Sciences. — 2011. — vol. 43, Issue 3, — P. 9–23.
4. Leclerc S. Competitive diffusion of gases in a zeolite using proton NMR and a slice selection procedure / S. Leclerc, M. Petryk, D. Canet, J. Fraissard // Catalysis Today. — 2012. — vol. 187. — 104–107.
5. N’Gokoli-Kekele P. An analytical study of molecular transport in a zeolite crystallite bed / P. N’Gokoli-Kekele, M.-A. Springuel-Huet, J. Fraissard // Adsorption. — 2002. — vol. 8(3). — P. 35–44.
6. Сергиенко И. В. Системный анализ многокомпонентных распределенных систем / И. В. Сергиенко, В. С. Дейнека — Київ: Наукова думка, 2009. — 638 с.

Mykhaylo Petryk, Dmytro Mykhalyk

FUNCTIONAL IDENTIFICATION OF DIFFUSION COEFFICIENTS FOR ADSORPTION PROCESS OF ALIPHATIC COMPOUNDS IN ZEOLITES

The procedure of the functional identification of diffusion coefficients for the process of adsorption of aliphatic compounds in zeolite medium using the gradient method and the analytical solutions of one-component model of mass transfer in heterogeneous catalytic medium nanoporous particles has been conducted. Identification of diffusion coefficients for interparticle mass transfer has been done. According to the identification results, the adequacy of models to experimental research has been proven.

Keywords: *adsorption, diffusion coefficient, functional identification, zeolite, mathematical modeling*