

УДК 519.6

М.Петрик, канд. техн. наук; Д.Михалик

Тернопільський державний технічний університет імені Івана Пулюя

МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ АДСОРБЦІЙНОГО НЕЛІНІЙНОГО МАСОПЕРЕНОСУ В КАТАЛІТИЧНИХ ПОРИСТИХ СЕРЕДОВИЩАХ

Резюме. Побудовано чисельний розв'язок математичної моделі нелінійного адсорбційного масопереносу в каталітичному середовищі пористої структури. На базі розв'язку моделі розроблено програмне забезпечення та отримано часово-просторові графічні залежності концентрацій для макро- і мікропорсередовища.

Ключові слова: нелінійна модель адсорбційного масопереносу, чисельні методи, дифузійні процеси

M.Petryk; D.Mykhalyk

MATHEMATICAL MODELING OF ADSORPTION NONLINEAR MASSTRANSFER IN CATALYTIC POROUS MEDIA

The summary. Numerical solution of mathematical model of nonlinear adsorption masstransfer in catalytic porous media is build. Software on the base of this solution is created and time-space graphic dependencies for macro- and micro porous concentrations are evaluated.

Key words: nonlinear model of adsorption masstransfer, numerical methods, diffusion processes.

Розглянуто проблему математичного моделювання нелінійного адсорбційного масопереносу в каталітичному середовищі частинок мікропористої структури. При цьому досліджено два типи адсорбційного масопереносу, що виникають у такому середовищі: перенос на макрорівні, що відбувається за рахунок простору між частинками, та перенос на мікрорівні, тобто в нанопорах частинок цього середовища. Кожен із цих типів масопереносу вносить свій вклад у загальну картину процесу адсорбції, тому для повноти математичної моделі потрібно враховувати обидва масопереноси

Питання математичного моделювання дворівневого адсорбційного масопереносу в каталітичних пористих середовищах і побудова аналітичних розв'язків математичних моделей, що його описують, розглянуто в попередніх працях авторів [1-4]. Також дослідження цих питань є у працях Дейнеки, Скопечького[5], Ленюка[6], Fraissard та інших.

Метою даної роботи була побудова розв'язку математичної моделі дворівневого нелінійного адсорбційного масопереносу в пористому середовищі з використанням чисельних методів та отримання графічних залежностей зміни значень концентрацій у макро- та мікропросторах від значень різних параметрів середовища.

Математичну модель нелінійного адсорбційного масопереносу можна описати за допомогою такої крайової задачі: побудувати обмежений в області $D = \{(t, r, z) : t > 0, 0 < r < R, 0 < z < l\}$ розв'язок системи рівнянь у частинних похідних [4]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[D_{\text{inter}}(c) \frac{\partial c}{\partial z} \right] - 3(1 - \varepsilon_{\text{inter}}) \frac{D_{\text{intra}}^0}{R} \frac{\partial}{\partial r} q \Big|_{r=R} \quad (1)$$

$$\frac{\partial q}{\partial t} = D_{\text{intra}}(q) \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) q \quad (2)$$

з нульовими початковими умовами

$$c(t=0, z) = 0 \quad q(t=0, r, z) = 0 \quad (3)$$

та крайовими умовами

$$c(t, z=l) = c_{\infty} \quad q(t, r=R, z) = K \cdot c(t, z) \quad (4)$$

$$\frac{\partial c(t, z=0)}{\partial z} = 0 \quad \frac{\partial q(t, r=0, z)}{\partial r} = 0. \quad (5)$$

Тут $D_{\text{inter}}(c) = D_{\text{inter}}^0 \cdot f(c)$, $D_{\text{intra}}(q) = D_{\text{intra}}^0 \cdot g(q)$, тобто коефіцієнти дифузії для мікро- і макропросторів каталітичного середовища дорівнюють постійні складові коефіцієнта дифузії D_{intra}^0 , D_{inter}^0 помноженій на деяку функцію від концентрації.

Здійснивши перехід до безрозмірних величин у рівняннях (1) – (5) та замінивши $N = X \cdot Q$, отримаємо задачу про побудову в області $D^* = \{(t, X, Z) : t > 0, 0 < X < 1, 0 < Z < 1\}$ розв'язку системи диференціальних рівнянь у частинних похідних вигляду

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{l^2} \frac{\partial}{\partial Z} \left[D_{\text{inter}}(C) \frac{\partial C}{\partial Z} \right] - \frac{1}{P_{\text{inter}}} D_{\text{intra}}^0 \cdot \left(\frac{\partial N}{\partial X} - N \right) \Big|_{X=1} \quad (6)$$

$$\frac{\partial N}{\partial t} = \frac{1}{R^2} D_{\text{intra}}(N) \frac{\partial^2 N}{\partial X^2} \quad (7)$$

з крайовими та початковими умовами

$$C(t, Z) \Big|_{Z=0} = 0; \quad N(t, X, Z) \Big|_{Z=0} = 0; \quad (8)$$

$$C(t, Z) \Big|_{Z=1} = 1; \quad N(t, X, Z) \Big|_{X=1} = C(t, Z); \quad (9)$$

$$\frac{\partial C(t, Z)}{\partial Z} \Big|_{Z=0} = 0; \quad \frac{\partial N(t, X, Z)}{\partial X} \Big|_{X=0} = 0, \quad (10)$$

де

$$\left. \begin{aligned} C &= \frac{c}{c_\infty}; & Q &= \frac{q}{q_\infty}; & K &= \frac{q_\infty}{c_\infty}; \\ Z &= \frac{z}{l}; & X &= \frac{r}{R}; & p_{\text{inter}} &\approx \frac{\varepsilon_{\text{inter}}}{3 \cdot (1 - \varepsilon_{\text{inter}}) K R^2} \cdot l^2 \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

Введемо в області D^* рівномірну ортогональну сітку

$$D^* = \left\{ (t_k, Z_i, X_{ij}) : t_k = k \cdot \Delta t, i = \overline{1, N}; Z_i = i \cdot \Delta Z, i = \overline{1, M}; X_{ij} = j \cdot \Delta X, i = \overline{1, L}; \Delta t = \frac{t}{N}, \Delta Z = \frac{Z}{M}, \Delta X = \frac{X}{L} \right\}, \text{де}$$

$N, M, L \in \Gamma$ – параметри розбиття області, $\Delta t, \Delta Z, \Delta X$ – кроки сітки за змінними t, Z, X відповідно.

Вихідну систему рівнянь будемо апроксимувати, використовуючи шеститочковий шаблон методу Кранка-Ніколсона, і в результаті отримаємо систему рівнянь, розв'язувати яку будемо у внутрішній сітковій області D^* .

Запропонована числова схема має другий порядок апроксимації і є повністю збіжною та стійкою[7].

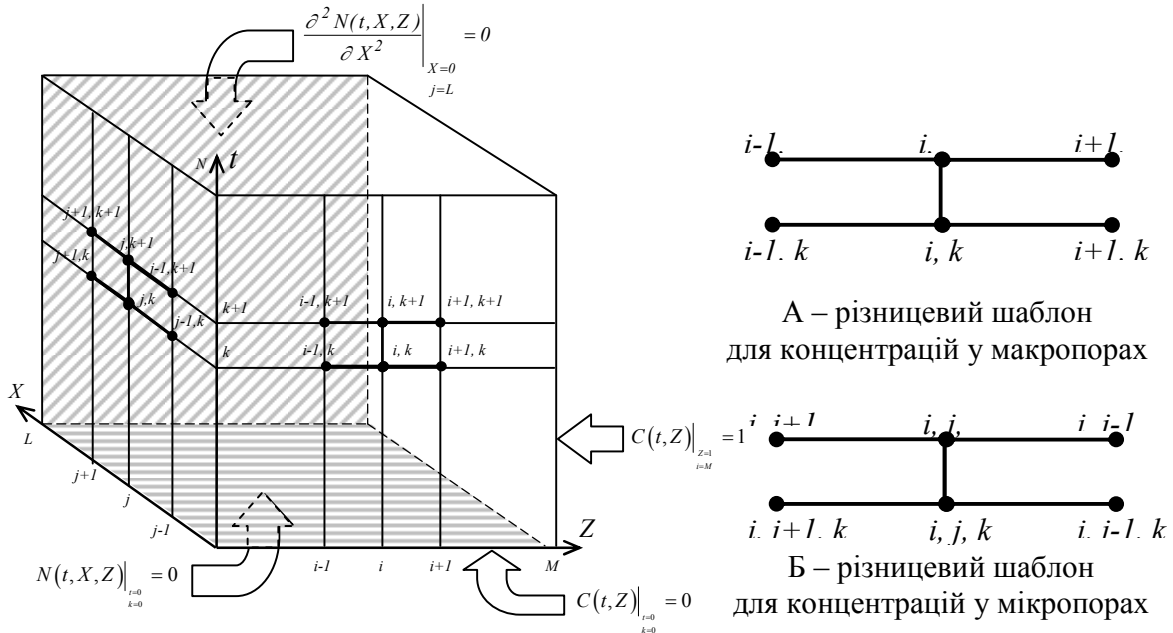


Рис. 1. Сіткова область з шеститочковим шаблоном різницевої схеми

Застосувавши різницеву схему за шаблоном, зображеним на рис 1 до рівняння (6)-(7), отримаємо

$$\frac{C_i^{k+1} - C_i^k}{\Delta t} = \frac{l}{l^2} \frac{l}{2\Delta Z} \left[\left(D_{\text{inter}_{i+1/2}}^k \frac{C_{i+1}^{k+1} - C_i^{k+1}}{\Delta Z} - D_{\text{inter}_{i-1/2}}^k \frac{C_i^{k+1} - C_{i-1}^{k+1}}{\Delta Z} \right) + \left(D_{\text{inter}_{i+1/2}}^k \frac{C_{i+1}^k - C_i^k}{\Delta Z} - D_{\text{inter}_{i-1/2}}^k \frac{C_i^k - C_{i-1}^k}{\Delta Z} \right) \right] +$$

$$+ \frac{3}{2 \cdot p_{\text{inter}}} \frac{\beta_{\text{intra}}}{R^2} \left[\frac{l}{\Delta x} \left[N_{iL}^{k+1} - N_{iL-2}^{k+1} + N_{iL}^k - N_{iL-2}^k \right] + N_{iL}^{k+1} + N_{iL}^k \right]$$

$$\frac{N_{ij}^{k+1} - N_{ij}^k}{\Delta t} = \frac{l}{R^2} \frac{l}{2\Delta X} \left[\left(D_{\text{intra}_{j+1/2}}^k \frac{N_{ij+1}^{k+1} - N_j^{k+1}}{\Delta X} - D_{\text{intra}_{j-1/2}}^k \frac{N_{ij}^{k+1} - N_{ij-1}^{k+1}}{\Delta X} \right) + \left(D_{\text{intra}_{j+1/2}}^k \frac{N_{ij+1}^k - N_j^k}{\Delta X} - D_{\text{intra}_{j-1/2}}^k \frac{N_{ij}^k - N_{ij-1}^k}{\Delta X} \right) \right].$$

(13)

$$k = \overline{1, N}; i = \overline{1, M}; j = \overline{1, L}$$

Тут C_i^k – описує концентрацію для i -го вузла k -го часового шару міжчастинкового простору; N_{ij}^k – описує концентрацію для i, j -го вузла k -го часового шару простору в частинці; $D_{\text{inter}_{i+1/2}}^k = \frac{l}{2} (D_{\text{inter}}(C_i^k) + D_{\text{inter}}(C_{i+1}^k))$.

Розкривши дужки та згрупувавши подібні доданки, отримуємо

$$\sigma_l D_{\text{inter}_{i-1/2}}^k \cdot C_{i-1}^{k+1} + (-l - \sigma_l (D_{\text{inter}_{i+1/2}}^k + D_{\text{inter}_{i-1/2}}^k)) C_i^{k+1} + \sigma_l D_{\text{inter}_{i+1/2}}^k \cdot C_{i+1}^{k+1} =$$

$$= -C_i^k - \overline{N}_i^{k+1} + \sigma_l (D_{\text{inter}_{i+1/2}}^k (C_{i+1}^k - C_i^k) - D_{\text{inter}_{i-1/2}}^k (C_i^k - C_{i-1}^k))$$

(14)

$$\sigma_2 D_{\text{intra}_{j-1/2}}^k \cdot N_{ij-1}^{k+1} + (-l - \sigma_2 (D_{\text{intra}_{j+1/2}}^k + D_{\text{intra}_{j-1/2}}^k)) N_j^{k+1} + \sigma_2 \cdot D_{\text{intra}_{j+1/2}}^k N_{j+1}^{k+1} =$$

$$= -N_{ij}^k + \sigma_2 (D_{\text{intra}_{j+1/2}}^k (N_{ij+1}^k - N_{ij}^k) - D_{\text{intra}_{j-1/2}}^k (N_{ij}^k - N_{ij-1}^k))$$

(15)

де $\sigma_l = \frac{l}{l^2} \frac{\Delta t}{2(\Delta Z)^2}$; $\sigma_2 = \frac{l}{R^2} \frac{\Delta t}{2(\Delta X)^2}$;

$$\overline{N}_i^{k+1} = -\frac{3 \cdot \Delta t}{2 \cdot p_{\text{inter}}} \frac{\beta_{\text{intra}}}{R^2} \left[\frac{l}{\Delta x} \left[N_{iL}^{k+1} - N_{iL-2}^{k+1} + N_{iL}^k - N_{iL-2}^k \right] + N_{iL}^{k+1} + N_{iL}^k \right],$$

або

$$a_i^{c,k} \cdot C_{i-1}^{k+1} + d_i^{c,k} \cdot C_i^{k+1} + b_i^{c,k} \cdot C_{i+1}^{k+1} = f_i^{c,k}, \quad a_j^{q,k} \cdot N_{ij-1}^{k+1} + d_j^{q,k} \cdot N_{ij}^{k+1} + b_j^{q,k} \cdot N_{ij+1}^{k+1} = f_j^{q,k}, \quad (16)$$

де $a_i^{c,k} = \sigma_l D_{\text{inter}_{i-1/2}}^k$; $b_i^{c,k} = \sigma_l D_{\text{inter}_{i+1/2}}^k$; $d_i^{c,k} = -(l + \sigma_l (D_{\text{inter}_{i+1/2}}^k + D_{\text{inter}_{i-1/2}}^k))$;

$$a_j^{q,k} = \sigma_2 D_{\text{intra}_{j-1/2}}^k; \quad b_j^{q,k} = \sigma_2 \cdot D_{\text{intra}_{j+1/2}}^k; \quad d_j^{q,k} = -(l + \sigma_2 (D_{\text{intra}_{j+1/2}}^k + D_{\text{intra}_{j-1/2}}^k));$$

$$f_i^c = \sigma_l (D_{\text{inter}_{i+1/2}}^k (C_{i+1}^k - C_i^k) - D_{\text{inter}_{i-1/2}}^k (C_i^k - C_{i-1}^k)) - C_i^k - \overline{N}_i;$$

$$f_{ij}^{q,k} = \sigma_2 \left(D_{\text{intra},j+1/2}^k \left(N_{ij+1}^k - N_{ij}^k \right) - D_{\text{intra},j-1/2}^k \left(N_{ij}^k - N_{ij-1}^k \right) \right) - N_{ij}^k.$$

Аби відшукати значення концентрації в міжчастинковому просторі для $(k+1)$ -го часового шару, необхідно розв'язати систему рівнянь (16), для якої i змінюється в межах від 0 до M , а для значень концентрацій у частинці – розв'язати для кожного значення i систему рівнянь, для якої j змінюється від 0 до L .

Для розв'язання цих систем рівнянь застосуємо метод прогонки [8], згідно з яким, концентрація в i -му та j -му вузлах $(k+1)$ -го шару відповідно дорівнює:

$$C_i^{k+1} = \alpha_i^c \cdot C_{i+1}^{k+1} + \beta_i^c; \quad N_{ij}^{k+1} = \alpha_{ij}^q \cdot N_{ij+1}^{k+1} + \beta_{ij}^q. \quad (18)$$

Тут α_i^c , β_i^c , α_{ij}^q , β_{ij}^q – значення коефіцієнтів, які визначаємо при прямому ході методу прогонки за формулами

$$\alpha_i^c = -\frac{b^c}{a^c \cdot \alpha_{i-1}^c + d^c}; \quad \beta_i^c = \frac{f_i^c + \beta_{i-1}^c}{a^c \cdot \alpha_{i-1}^c + d^c}; \quad \alpha_{ij}^q = -\frac{b^q}{a^q \cdot \alpha_{ij-1}^q + d^q}; \quad \beta_{ij}^q = \frac{f_j^q + \beta_{ij-1}^q}{a^q \cdot \alpha_{ij-1}^q + d^q}. \quad (19)$$

Використовуючи крайові умови (10), знайдемо значення цих коефіцієнтів для першого вузла:

$$\alpha_1^c = -\frac{b^c + a^c}{d^c}; \quad \beta_1^c = \frac{f_1^c}{a^c}; \quad \alpha_{i1}^q = -\frac{b^q + a^q}{d^q}; \quad \beta_{i1}^q = \frac{f_{i1}^q}{a^q} \quad (20)$$

А скориставшись крайовими умовами (11), знайдемо значення концентрацій в останнього вузла:

$$C_M^{k+1} = I; \quad N_{iL}^{k+1} = C_i^{k+1} \quad (21)$$

На базі наведеного чисельного алгоритму відшукування значень концентрації в макрота мікропорах для процесу адсорбції в каталітичному пористому середовищі розроблено програмне забезпечення і здійснено процедуру моделювання внутрішньої кінетики процесу. Результати моделювання представлені у вигляді часово-просторових графічних залежностей (рис. 2 – 4).

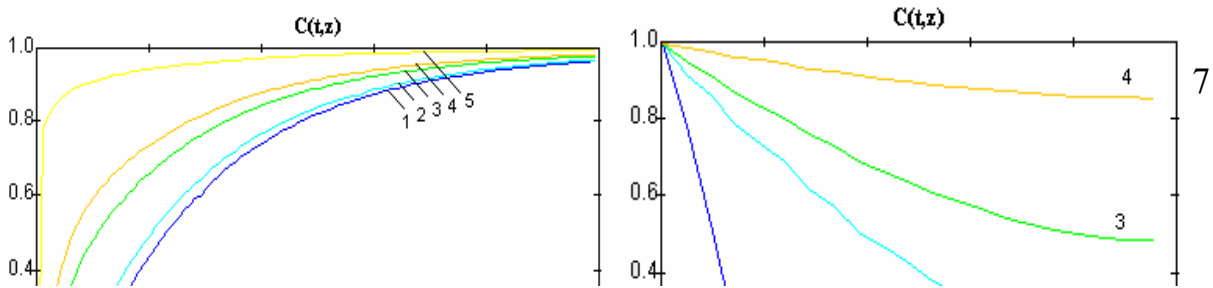
Для проведення процедури моделювання було прийнято, що

$$D_{\text{inter}}(C) = D_{\text{inter}}^0 \cdot C^\alpha, \quad D_{\text{intra}}(Q) = D_{\text{intra}}^0 \cdot Q^\alpha,$$

де $\alpha \ll 1$.

На рисунку 2 зображено динаміку зміни концентрацій у міжчастинковому просторі $C(t,Z)$ для різних положень Z усередині середовища при зміні часу (а) та для різних моментів часу при зміні координати Z .

На рисунку 3 зображено профілі зміни концентрації в міжчастинковому просторі $Q(t,X,Z)$ при зміні координати X для різних положень Z .



а)

б)

Рис. 2. Профіль зміни концентрації в міжчастинковому протсорі $C(t, z)$ середовища від часу t (а) та від координати z (б).

а) 1 - $z=0.05$, 2 - $z=0.3$; 3 - $z=0.6$; 4 - $z=0.8$; 5 - $z=0.95$

б) 1 - $t=20$, 2 - $t=200$; 3 - $t=400$; 4 - $t=1000$

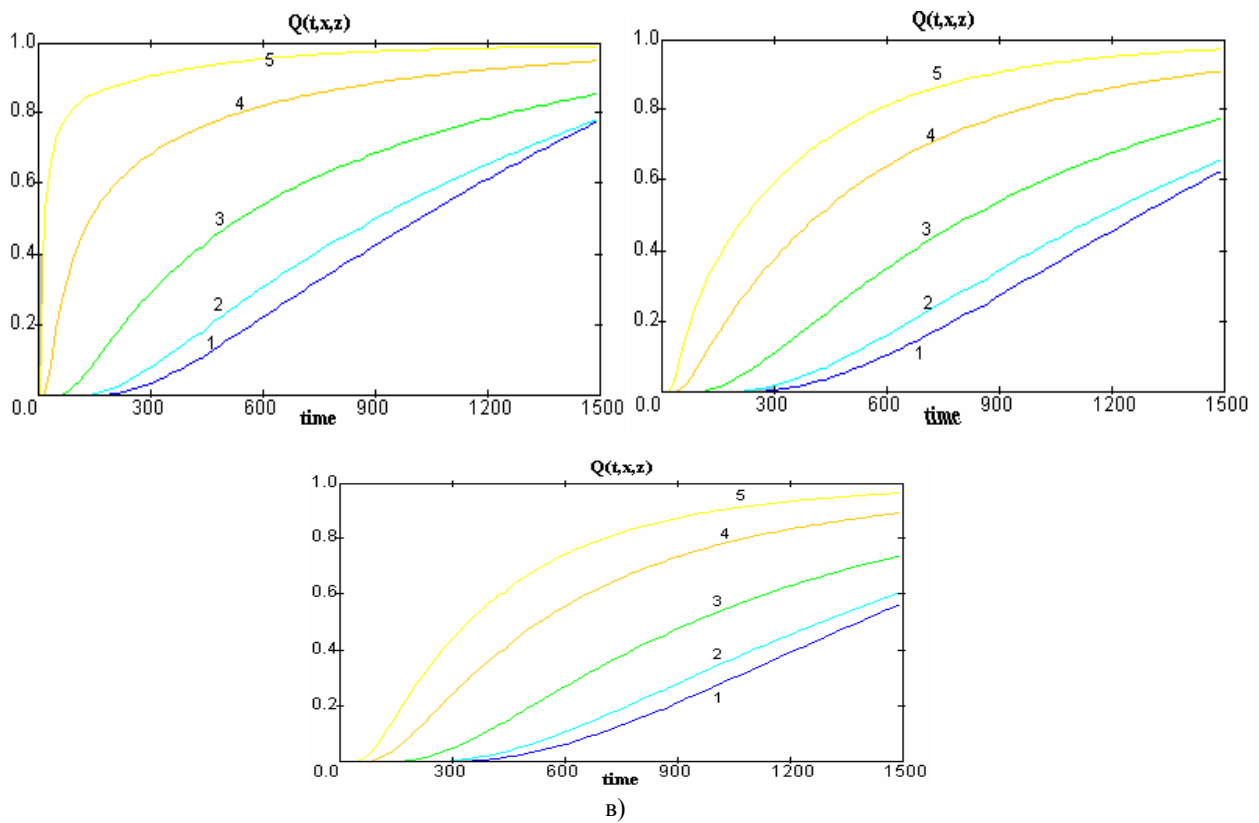


Рис 3. Профілі зміни концентрації для простору в частинці $Q(t, x, z)$ від часу t :

а) $Z=0.95$; б) $Z=0.5$; в) $Z=0.1$;
 1 - $X=0.2$, 2 - $X=0.4$; 3 - $X=0.7$;
 4 - $X=0.9$; 5 - $X=1.0$

Висновки. Як результат чисельного розв'язання моделі нелінійного адсорбційного масопереносу в каталітичному пористому середовищі розроблено програмне забезпечення, що дозволяє здійснювати побудови часово-просторових графічних залежностей концентрацій на макро- і мікрорівнях як функції від часу і від координат із заданими характеристиками самого середовища.

Література

1. Петрик М.Р. Моделирование и анализ концентрационных полей нелинейной компетитивной диффузии в среде нанопористых частиц / М.Р. Петрик, Ж. Фрессард, Д.М. Михалик // Проблемы управления и информатики. — 2009. — № 4. — С.1 – 12.
2. Петрик М.Р. Математичне моделювання нелінійного ізотермічного адсорбційного масопереносу для обмежених нанопористих середовищ / М.Р.Петрик, М.Л.Глинська // Весник Херсонського національного технічного університету. — 2008. — Вип. 2(31). — С.392 – 398.
3. Ленюк М.П. Інтегральні перетворення Фур'є, Бесселя зі спектральним параметром у задачах математичного моделювання масопереносу в неоднорідних середовищах / М. П. Ленюк, М. Р. Петрик. — К.: Наукова думка, 2000. — 372с.
4. Петрик М.Р. Математичне моделювання нелінійних динамічних задач адсорбції та дифузії для нерухомого шару адсорбенту / М. Р. Петрик // Інтегральні перетворення та їх застосування до крайових задач: Зб. наук. пр. – К.: Ін-т. матем. НАНУ. — 1993. — Вип. 5. — С. 201—215.
5. Сергиенко И.В. Математическое моделирование и исследование процессов в неоднородных средах / И.В. Сергиенко, В.В. Скопецкий, В.С. Дейнека. — К.: Наукова думка, 1991. — 432 с.
6. Ленюк М.П. Математичне моделювання адсорбційного масопереносу зі спектральним параметром для неоднорідних n -інтерфейсних циліндричних обмежених мікропористих середовищ з порожниною / М. П. Ленюк, М. Р. Петрик // Вісник Тернопільського державного технічного університету. — 2004. — Т. 9. № 4. — С. 147 — 148.
7. Беллман Р. Динамическое программирование и уравнения в частных производных / Беллман Р., Энджел Э. — М.:Издательство “МИР”, 1974. — 205с.
8. Бахвалов Н.С. Численне методи / Бахвалов Н.С. — М.: Главная редакция физико-математической литературы издательства “Наука”, 1973. — 632с.

Одержано 12.11.2009 р