

СПОСОБ ОБРАБОТКИ КИНЕТИЧЕСКИХ КРИВЫХ СОРБЦИИ В РАМКАХ МОДЕЛИ ДИФФУЗИИ ПРИ НАЛИЧИИ ОБРАТИМОЙ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ 1-го ПОРЯДКА

И.Н. Бекман, А.В. Тарасов, И.Б. Копытова

Рассмотрен математический аппарат диффузии газов в твердых телах при наличии химической реакции первого порядка между диффузантом и материалом образца, а также предложен способ оценки коэффициента диффузии, констант скоростей прямой и обратной реакций, основанный на использовании метода моментов. Эффективность способа продемонстрирована на модельном примере.

Как известно, во многих системах процессы массопереноса сопровождаются химическими реакциями диффузанта с матрицей твердого тела. Так, диффузия водорода в палладии сопровождается реакцией образования гидридов, диффузия кислорода в облученных полимерах лимитируется реакцией кислорода со свободными радикалами, газопроницаемость квазижидких мембран активного переноса управляется процессом образования комплексов пенетранта с комплексообразователем и др. Существует также ряд процессов, которые нельзя отнести к классу химических реакций, однако конверсию диффузанта в ходе транспортного процесса можно описать в рамках формально-кинетического подхода. К ним относятся: диффузия короткоживущих радионуклидов, распад которых описывается кинетикой необратимой химической реакции 1-го порядка, адсорбция газов цеолитами или другими адсорбентами, описываемая диффузией при наличии обратимой химической реакции 1-го (закон Генри) или 2-го (закон Ленгмюра) порядков, диффузия в дефектных средах, в которых взаимодействие газа с ловушками трактуется как необратимая химическая реакция 1-го и 2-го порядков (необратимый захват), обратимая химическая реакция 1-го порядка (временное удержание диффузанта в ловушках неограниченной емкости) или 2-го порядка (временное удержание газа в ловушках ограниченной емкости) и т. п.

Формальному описанию кинетики диффузии газов в твердых телах при наличии взаимодействия диффузанта с материалом твердого тела посвящено много работ [1—3]. К сожалению, решение соответствующих дифференциальных уравнений приводит к громоздкому математическому аппарату, затрудняющему выявление физической сущности протекающих процессов.

Цель настоящей работы — исследование перспектив использования метода параметрических моментов [4—6] для выявления особенностей кинетики массопереноса, сопровождающегося химическими превращениями диффузанта. Основное внимание уделено процессу адсорбции газа плоской пластиной при диффузии с обратимой химической реакцией 1-го порядка. Отметим, что данная ситуация полностью аналогична адсорбции газа биопористым сорбентом, в каждой фазе которого адсорбция описывается законом Генри, но в каждом компоненте среды функционирует своя константа растворимости. Методами математического моделирования проверена эффективность предложенного подхода с точки зрения получения начальных оценок всех параметров, входящих в математическое описание данной модели.

Диффузия газов в материале при наличии обратимой химической реакции между диффузантом и матрицей твердого тела описывается решением системы дифференциальных уравнений [7]:

$$\begin{cases} \frac{\partial C_1}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} - K_1^* C_1 + K_2^* C_2 \\ \frac{\partial C_2}{\partial t} = K_1^* C_1 - K_2^* C_2 \end{cases} \quad (1)$$

где C_1 и C_2 — концентрация диффузанта в транспортных каналах и ловушках (адсорбционных центрах, дефектах и др.), соответственно $K_1^* = K_1 N_2$, $K_2^* = K_2 N_1$, K_1 и K_2 — константы скорости обмена диффузантом между каналом переноса и местами иммобилизации, N_1 и N_2 — числа диффузионных и адсорбционных местоположений, D — коэффициент диффузии.

При достижении адсорбционного равновесия линейная изотерма адсорбции описывается законом Генри. Тогда средняя концентрация

$$\bar{C} = \bar{C}_1 + \bar{C}_2 = p(1 + K_x)\delta_1$$

где $\bar{C}_1 = \delta_1 p$, $\bar{C}_2 = \delta_2 p$, $\bar{C}_1 = K_1^*/K_2^*$, $\bar{C}_1 = K_1\theta_1/K_2\theta_2$, $\bar{C}_2 = K\bar{C}_1/(1 + K_x)$ — обобщенная константа растворимости, p — парциальное давление газа на поверхности образца, σ_1 и σ_2 — константы растворимости диффузанта в фазах 1 и 2, $\theta_1 = N_1/N$ и $\theta_2 = N_2/N$ — атомные доли 1 и 2 фазы, $N = N_1 + N_2$, $K_x = K_1^*/K_2^* = K\theta_2/\theta_1$ — константа равновесия реакции захвата.

Для описания кинетики адсорбции газа пластиной толщиной H систему (1) следует решить при граничных условиях $C_1(0, t) = C_{10} = \sigma_1 p$, $C_2(0, t) = C_{20} = \sigma_2 p$ (при наличии локального равновесия на входе в образец $C_{20} = KC_{10}$) и начальном условии $C(x, 0) = C(H, 0) = 0$. Тогда изменение во времени количества газа в адсорбенте описывается выражением [7]:

$$M_t / M_\infty = 1 + \frac{4}{(1 + K)H^2} \sum_0^N \frac{1}{A\omega^2} \left[(\alpha_1 - K_1 - K_2 - K\alpha_2)e^{-\alpha_1 t} - (\alpha_1 - K_1 - K_1 - K\alpha_1)e^{-\alpha_2 t} \right], \quad (2)$$

где $\alpha_1 = 0,5(K_1 + K_2 + D\omega^2) - A$; $\alpha_2 = \alpha_1 + 2A$; $A = K_1 K_2 + 0,25(K_1 - K_2 + D\omega^2)^2$; $\omega = (2m + 1)\pi/H$;
 $m = 0, 1, 2 \dots N$;

M_t — текущее значение массы диффузанта, поглощенного пластиной толщиной H ко времени t ; M_∞ — равновесное значение поглощенной массы диффузанта, равное $C_{10}(1 + K_x)HS$; K — константа локального равновесия на границе пластины площадью S между диффузантом в транспортном канале и иммобилизованным диффузантом, равная K_1/K_2 , C_{10} — концентрация диффузанта на границе образца в транспортном канале.

Возникает вопрос, можно ли однозначно найти параметры модели D , K_1 , K_2 , имея точное аналитическое решение системы (1) и экспериментальную кинетическую кривую сорбции. Очевидно, что использование градиентных методов нелинейного поиска в данном случае неэффективно из-за громоздкости производных, а прямые методы оптимизации нуждаются в хорошем начальном приближении искомых величин.

Для решения такой обратной задачи мы применили метод статистических моментов, который был успешно использован Золотаревым П. П. и его сотрудниками для расчета кинетических кривых адсорбции на бипористых адсорбентах [4—6]. Функцию относительного прироста массы образца в процессе сорбции M_t/M_∞ можно рассматривать как интегральную функцию распределения случайной величины t . Дифференцируя ее по t , определяем плотность распределения $p(t)$. По формуле статистических моментов:

$$M_k = \int_0^\infty t^k \rho(t) dt$$

можно получить для кинетической кривой модели (1) следующие значения двух первых начальных моментов:

$$M_1 = \frac{1}{12} H^2 (1 + K) D + \frac{K}{K_2 (1 + K)}, \quad (3)$$

$$M_2 = \frac{2K}{K_2^2 (1 + K)} + \frac{H^2 K}{3KD} + \frac{H^4 (1 + K)^2}{60D^2} \quad (4)$$

Выражение (3) для M_1 достаточно просто, но содержит три неизвестных величины. Определив D каким-либо независимым способом: методом функционального масштаба в рамках классической модели Фика [8] или по известной формуле тангенса угла наклона начального участка кинетической кривой:

$$D = \pi H^2 / 16 t g^2 \alpha,$$

что для рассматриваемой модели дает одинаковые значения коэффициента диффузии, мы можем это значение использовать в качестве начальной оценки D для нелинейного МНК. Для начальной

оценки оставшихся констант K и K_2 можно было бы решать численно систему уравнений (3—4), но мы предлагаем воспользоваться только аналитической формулой для первого начального момента и в качестве экспериментальных данных использовать две кинетические кривые для двух образцов с различной толщиной.

Статистические моменты экспериментальных кривых с достаточной степенью точности можно найти численным методом. Зная M_1' и M_1'' соответственно для образцов толщиной H_1 и H_2 и используя начальную оценку D , можно определить K и K_2 :

$$K = \frac{12(M_1' - M_2'')D}{H_1^2 - H_2^2} - 1, \quad (5)$$

$$K_2 = \frac{K}{(K+1) \left[M_1' - (1+K) \left(\frac{H_1^2}{12D} \right) \right]} \quad (6)$$

$$K_1 = K_2 K \quad (7)$$

Таким образом, получив начальные оценки K_1 , K_2 и D , окончательное уточнение параметров проводим нелинейным МНК по алгоритму Хука-Дживса [9].

Предложенный алгоритм был проверен с помощью следующего вычислительного эксперимента. Для ряда температур в интервале $0 - 120^\circ$ мы использовали решение (2), а также аррениусовские зависимости параметров модели (1) от температуры:

$D = D_0 \exp(-E_D/RT)$, $K_1 = K_{10} \exp(-E_{K1}/RT)$, $K_2 = K_{20} \exp(-E_{K2}/RT)$, где E_D , E_{K1} , E_{K2} — энергии активации диффузии и констант скоростей перехода диффузанта между фазами.

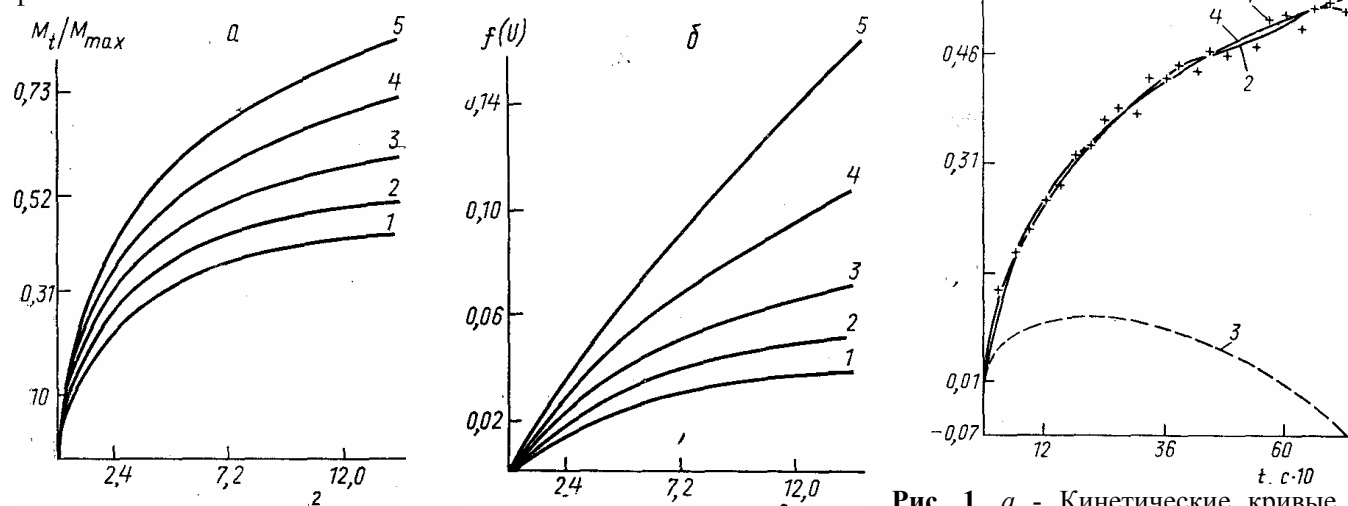


Рис. 1. а - Кинетические кривые

модели диффузии и химической реакции 1-го порядка для разных температур, $^\circ\text{C}$: 1 — 0, 2 — 30, 3 — 60, 4 — 90, 5 — 120; $D_0 = 0,45 \cdot 10^6$ см²/с; $E_D = 1000$ кал/мол; $K_{10} = 1,5$ с⁻¹; $E_{K1} = 5500$ кал/мол; $E_{K2} = 6000$ кал/мол; $C_0 = 0,75$; б — построение в функциональном масштабе кинетических кривых, приведенных на рис. 1, а

Рис. 2. Кинетические кривые: 1 — модельная «экспериментальная» кривая с заданной ошибкой, равной 5%; 2 — сглаживающая экспериментальные точки кривой 1; 3 — с параметрами начального приближения; 4 — с параметрами, вычисленными методом нелинейного МНК (алгоритм Хука — Дживса)

Оценка D проводилась с помощью функционального масштаба методом линеаризации. Ансамбль исходных кинетических кривых в обычном и функциональном масштабах приведен на рис. 1, а, б. Расчеты проводили при относительной ошибке 5%. Для подгонки использовали кинетические кривые, сглаженные по методу Форсайта [10]. Поиск производили только по одному параметру D , поскольку другие можно вычислить, используя (5—7). Это существенно сократило время поиска и сделало его более детерминированным. Результаты расчетов параметров модели и их истинные значения для пяти различных температур приведены в таблице. На рис. 2 приведены результаты подгонки

Параметры модели диффузии и химической реакции, полученные для разных температур с использованием статистических начальных моментов и окончательной подгонки кинетической кривой нелинейным МНК

T°	Оцениваемый параметр	Начальная оценка параметров	Истинное значение параметров	Оценка параметров нелинейным МНК	Ошибка*, %
0	D	9,257e ⁻⁹	7,289e ⁻⁸	7,186e ⁻⁶	1,41
	K ₁	8,285e ⁻⁵	2,983e ⁻⁵	2,456e ⁻⁵	17,66
	K ₂	-1,137e ⁻⁴	2,375e ⁻⁵	2,221e ⁻⁵	6,48
	Функционал**	0,036	0,0	5,800e ⁻⁵	
30	D	1,146e ⁻⁸	8,747e ⁻⁸	8,632e ⁻⁸	1 31
	K ₁	2,472e ⁻⁴	8,131e ⁻⁵	7,607e ⁻⁵	6,43
	K ₂	-3,426e ⁻³	7,091e ⁻⁴	6,925e ⁻⁴	2,33
	Функционал**	0,051	0,0	5,727e ⁻⁵	
60	D	1,443e ⁻⁸	1,016e ⁻⁷	1,003e ⁻⁷	1,21
	K ₁	2,759e ⁻⁴	1,850e ⁻⁴	3,770e ⁻⁴	4,37
	K ₂	-3,142e ⁻⁴	1,739e ⁻⁴	3,711e ⁻⁴	1,56
	Функционал**	0,080	0,0	7,090e ⁻⁵	
90	D	1,900e ⁻⁸	1,157e ⁻⁷	1,133e ⁻⁷	1,57
	K ₁	9,997e ⁻⁴	3,674e ⁻⁴	3,488e ⁻⁴	5,08
	K ₂	-1,492e ⁻³	3,676e ⁻⁴	3,610e ⁻⁴	1,29
	Функционал**	0,142	0,0	6,035e ⁻⁵	
120	D	0,522e ⁻⁸	1,279e ⁻⁷	1,256e ⁻⁷	1,79
	K ₁	1,407e ⁻³	6,573e ⁻⁴	6,195e ⁻⁴	5,75
	K ₂	-2,284e ⁻³	8,923e ⁻⁴	6,790e ⁻⁴	2,04
	Функционал**	0,287	0,0	7,239e ⁻⁵	

* Вычисляется как относительное отклонение истинного значения параметра от полученного в результате нелинейного МНК.

** Вычисляется $\sum_{i=1}^n \frac{(y_i^m - y_i^g)^2}{(m - n)}$, где n —число экспериментальных точек, m —число оцениваемых параметров,

y_i^m, y_i^g - значение функции в модели и в эксперименте.

для кривой при T=60°. Отклонения от истинных значений параметров не превышают 7% за исключением константы K₁ при 0°. Следовательно, приведенный здесь алгоритм можно рекомендовать для обработки кинетических кривых сорбции и получения истинных значений параметров модели диффузии при наличии обратимой химической реакции 1-го порядка.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Crank J. The mathematics of diffusion. Oxford, 1956. 347 p. [2] Бекман И. Н. //Взаимодействие водорода с металлами/Под ред. А. П. Захарова. М., 1987. С. 143. [3] Бекман И. Н., Романовский И. П. //Усп. хим. 1988. № 6. С. 944. [4] Золотарев П. П., Катаева Л. И., Улин В. И. //Изв. АН СССР. Сер. хим. 1977. № 12. С. 2507. [5] Катаева Л. И., Улин В. И. //Изв. АН СССР. Сер. хим. 1977. № 5. С. 975. [6] Волощук А. М., Золотарев П. П., Улин В. И. //Изв. АН СССР. Сер. хим. 1974. № 6. С. 1250. [7] Бекман И. Н. //Радиохимия. 1983. **25**. С. 252. [8] Швыряев А. А., Бекман И. Н. //Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2, Химия. 1981. **22**. С. 517. [9] Химмельблау Д. Нелинейный регрессионный анализ. М., 1975. С. 157. [10] Джонсон К. Численные методы в химии. М., 1984. С. 273.