

# МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СЛОЖНЫХ УПРАВЛЯЕМЫХ СИСТЕМ

---

УДК 519.6:541.18

*М.Р. Петрик, А.Н. Химич, М.М. Петрик, Ж. Фрессард*

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕПЛОМАССОПЕРЕНОСА, АДСОРБЦИИ И ДЕСОРБЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ В НАНОПОРИСТЫХ ЦЕОЛИТ-КАТАЛИЗАТОРАХ СИСТЕМ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ВЫХЛОПНЫХ ГАЗОВ

### Введение

Разработка эффективных математических моделей исследования кинетики процессов теплопереноса углеводородов, протекающих в микро- и макропорах цеолитных катализаторов систем нейтрализации выхлопных газов, — важная задача, способствующая снижению основных источников загрязнения атмосферы объектами энергетики и транспортом. Выбросы автотранспорта, особенно продуктов неполного сгорания, количество которых стремительно увеличивается при частых включениях–выключениях бензиновых двигателей (режимы холостых и «холодных» пусков) во время многочасовых остановов в многокилометровых пробках в крупных городах, в настоящее время составляют наибольшую угрозу окружающей среде и здоровью людей, приближая процесс глобального потепления [1]. К глубокому сожалению, подобная тенденция прогнозируется и в ближайшем будущем, поэтому Европейским Союзом принимается комплекс решений на постепенное снижение выбросов, основную часть которых составляют полностью отработанные углеводородные продукты, часть которых достигает 40 % [2].

На основе анализа международного опыта одно из эффективных решений этой проблемы — технологии включения различных «углеводородных ловушек» на базе нанопористых цеолит-адсорбентов перед нейтрализатором двигателя, имеющие сравнительно низкую стоимость и компактность [3, 4]. Оптимальное проектирование таких объектов определяется экспериментальными и теоретическими исследованиями кинетики сложного комплекса процессов теплопереноса, адсорбции и десорбции углеводородов, протекающих в микро- и макропорах цеолитных катализаторов [4–6].

Значительная часть экспериментальных методов, изложенных в литературе, касается количественной оценки переноса газа через молекулярные сита для изучения диффузии при установившихся температурных режимах в макро- и микропорах внутри кристаллитов цеолита с прогнозированием имитационных моделей [7–12]. В [13] разработан новый метод измерения внутрикристаллитной диффузии (о-ксилола) в кристаллах NaX на основе хроматографической кривой десорбции без учета теплообмена диффузии ложка. В [14] использован метод импульсной газовой хроматографии для определения эффективной внутричастичной диффузии газов (He, Ar и N<sub>2</sub>) в молекулярном сите 5A. В [15] проводились отдельные исследования адсорбции углеводородов в цеолитах, связанных с моделированием адсорбции и диффузии (циклопропана на X-цеолитах и бутилацетата на Y-цеолите и Ag-ZSM-5). В [16] изучался процесс адсорбции *n*-бутана и 1-бутана на цеолите ZSM-5 с разным соотношением Si/Al, а в [17] выполнено моделирование процесса адсорбции–десорбции NO на Y-цеолите.

В [4, 18] акцентировалось внимание на необходимости интенсификации исследований адсорбции–десорбции углеводородов и паров воды в цеолитах в условиях хо-

© М.Р. ПЕТРИК, А.Н. ХИМИЧ, М.М. ПЕТРИК, Ж. ФРЕССАРД, 2018

*Международный научно-технический журнал  
«Проблемы управления и информатики», 2018, № 2*

лодного пуска (нынешний уровень явно недостаточен), выполнены комплекс экспериментальных исследований и моделирование численными методами углеводородных ловушек в условиях, близких к реальным условиям эксплуатации бензиновых двигателей [4].

В предлагаемой работе выполнено моделирование процессов адсорбции и десорбции пропана как основной составляющей выбросов продуктов неполного сгорания в цеолите ZSM-5 относительно условий холодного пуска с получением высокоскоростных аналитических решений методом операционного исчисления Хевисайда. Данный нанопористый вид адсорбента рекомендован на основе ранее опубликованных результатов [4, 18] как имеющий лучшие адсорбционные свойства благодаря распределенной сети каналов разных размеров, способных адсорбировать молекулы разной природы, и достаточно стабилен при многократных циклах адсорбции–десорбции. В качестве модельного адсорбата выбран пропан, объем которого покрывает приблизительно 30 % общего потока газа, вытекающего с двигателя на протяжении первой минуты его работы [19]. Более тяжелые углеводороды (гексан), в отличие от легких (пропан), нейтрализуются на стадии старта. Легкие углеводороды пропускаются нейтрализатором до момента, когда последний достигнет своей рабочей температуры [20–22]. Другие соединения, такие как вода, присутствуют в выхлопных газах в концентрации, близкой к 10 % от объема. Исследования показывают, что наличие воды приводит к снижению эффективности работы всех испытываемых узлов и материалов [23].

### Математическая модель циклических фаз неизотермической адсорбции и десорбции в среде микропористых частиц

Входной поток газовой смеси диффундирует в макропорах (междучастичное пространство) каталитической среды и в микро- и нанопорах частиц (кристаллитов) цеолита. Основные гипотезы и допущения: в системе достигается состояние динамического равновесия (насыщения), что определяется соответствующим градиентом концентраций адсорбированного вещества (пропана); закон динамического равновесия определяется зависимостью Ленгмюра [24]. Процессы адсорбции и десорбции рассматриваются в виде последовательно чередующихся фаз, определенных продолжительностью насыщения рабочего слоя адсорбента, а также продолжительностью его регенерации (десорбции поглощенного вещества из микропор адсорбента). Схема экспериментального блока циклической адсорбции и десорбции, моделирующая процессы массопереноса в углеводородных ловушках выхлопов, приведена на рис. 1. Ввиду изменения температурных режимов работы системы и входных потоков учитывается влияние температурных эффектов на внутреннюю кинетику массопереноса.

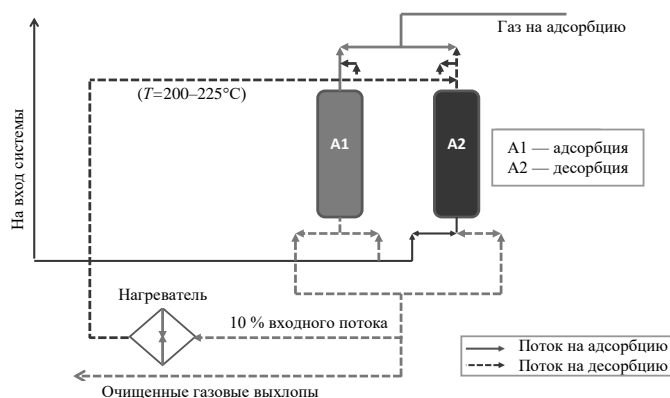


Рис. 1

В основе моделей лежит система дифференциальных уравнений в частных производных диффузионного массопереноса, которые описывают внешнюю диффузию адсорбтива в макропорах (газовая фаза между кристаллитами цеолита) и внутреннюю диффузию в микро- и нанопорах кристаллитов (адсорбированная фаза) с учетом взаимовлияния потоков в макропорах междучастичного пространства и суммарного количества микропотоков в порах частиц каталитической среды.

Моделирование кинетики циклической адсорбции и десорбции для НС-ловушек выхлопов в микропористой рабочей среде адсорбента базируется на допущениях [25] и описывается следующей краевой задачей баланса массы и тепла [25–27]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial c(t, z)}{\partial t} + \frac{\partial a(t, z)}{\partial t} + u \frac{\partial c}{\partial z} &= D_{\text{inter}} \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}, \\ -H \frac{\partial T(t, z)}{\partial t} - u h_g \frac{\partial T}{\partial z} - Q \frac{\partial a}{\partial t} - X^2 T + \Lambda \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} &= 0, \quad \frac{\partial a}{\partial t} = \beta(c - \gamma a(z, t)). \end{aligned} \quad (1)$$

**Начальные условия**

$$\begin{aligned} \text{а) адсорбция:} & & \text{б) десорбция:} \\ c(t, z)|_{t=0} &= 0; & c(t, z)|_{t=0} &= c_0, \end{aligned} \quad (2)$$

$$T(t, z)|_{t=0} = T_0. \quad (3)$$

**Граничные условия**

$$\begin{aligned} \text{а) адсорбция:} & & \text{б) десорбция:} \\ c(t, z)|_{z=0} &= c_{in}, & c(t, z)|_{z=0} &= c_{in}(t), \end{aligned} \quad (4)$$

$$\frac{\partial}{\partial z} c(t, z)|_{z=\infty} = 0; \quad \frac{\partial}{\partial z} c(t, z)|_{z=\infty} = 0, \quad (5)$$

$$T(t, z)|_{z=0} = T_{in}(t), \quad \frac{\partial}{\partial z} T(t, z)|_{z=\infty} = 0. \quad (6)$$

Здесь  $c, a$  — концентрации адсорбтива в газовой фазе и микропорах адсорбента (в твердой фазе);  $T$  — температура газового потока,  $u$  — скорость потока газовой фазы,  $D_{\text{inter}}$  — эффективный коэффициент диффузии,  $\Lambda$  — коэффициент теплового продольного перемешивания вдоль слоя адсорбента,  $h_g$  — теплоемкость газа,  $Q$  — величина теплового эффекта адсорбции;  $H$  — суммарная теплоемкость адсорбента и газа,  $X^2$  — коэффициент теплопотерь через стенку адсорбера,  $\beta$  — общий коэффициент массопереноса.

**Аналитическое решение модели**

Аналитическое решение краевой задачи (1)–(6) по определению неизвестных функций зависимостей концентраций  $c(t, z)$ ,  $a(t, z)$  и температуры  $T(t, z)$  от времени и координаты  $z$  выполнено с помощью операционного метода Хевисайда [29, 30]. Предполагается, что искомые функции  $c(t, z)$ ,  $a(t, z)$ ,  $T(t, z)$  — оригиналы по Лапласу [30]:

$$c^*(p, z) = \int_0^{\infty} c(t, z) e^{-pt} dt \equiv L[c], \quad a^*(p, z) = \int_0^{\infty} a(t, z) e^{-pt} dt \equiv L[a], \quad (7)$$

$$T^*(p, z) = \int_0^{\infty} T(t, z) e^{-pt} dt \equiv L[T],$$

где  $p$  — комплексный параметр преобразования Лапласа.

Применяя к задаче (1)–(6) интегральные операторы преобразования Лапласа (7), получаем:

$$pc^*(p, z) - c_0 + pa^*(p, z) + u \frac{d}{dz} c^* = D_{\text{inter}} \frac{d^2}{dz^2} c^*, \quad (8)$$

$$-H(pT^*(p, z) - T_0) - u h_g \frac{\partial}{\partial z} T^* - Qpa^* - X^2 T^* + \Lambda \frac{d^2 T^*}{dz^2} = 0,$$

$$a^* = \frac{\beta}{p + \beta\gamma} c^*. \quad (9)$$

**Граничные условия**

а) адсорбция:

$$c^*(p, z)|_{z=0} = \frac{1}{p} c_{in},$$

$$\frac{\partial}{\partial z} c^*(p, z)|_{z=\infty} = 0;$$

б) десорбция:

$$\frac{d}{dz} c^*(p, z)|_{z=\infty} = 0, \quad (10)$$

$$c^*(p, z)|_{z=0} = \frac{1}{p} c_{in}, \quad (11)$$

$$\frac{\partial}{\partial z} T^*(p, z)|_{z=\infty} = 0, \quad T^*(p, z)|_{z=0} = T_{in}^*(p). \quad (12)$$

Уравнения (8), (9) приводим к виду

$$\frac{d^2 c^*}{dz^2} - u_1 \frac{dc^*}{dz} - q^2 c^* = -\mathcal{F}^*, \quad (13)$$

$$\frac{d^2 T^*}{dz^2} - u_2 \frac{dT^*}{dz} - q_2^2(p) T^* = -\mathcal{F}_2^*(p), \quad (14)$$

где  $u_1 = \frac{u}{D_{int\bar{a}r}}$ ,  $q^2(p) = \frac{p(p + \beta(\gamma + 1))}{D_{int\bar{a}r}(p + \beta\gamma)}$ ,  $\mathcal{F}^* = \frac{c_0}{D_{int\bar{a}r}}$ ,  $u_2 = \frac{uh_g}{\Lambda}$ ,  $q_2^2(p) = \frac{Hp + X^2}{\Lambda}$ ,  
 $\mathcal{F}_2^*(p) = \frac{1}{\Lambda} (HT_0 - Q\beta \frac{p}{p + \beta\gamma} c^*(p, z))$ .

Запишем решение уравнения (13) с граничными условиями (10)–(12) (см. [27–29]):

$$c^*(p, z) = c_{in}^*(p) e^{\left(\frac{u_1 - \omega(p)}{2}\right)z} + \frac{c_0}{D_{inter}} \int_0^\infty \mathcal{E}^*(p, z, \xi) d\xi. \quad (15)$$

Здесь  $\omega(p) = \left(\frac{1}{4}u_1^2 + q^2(p)\right)^{1/2}$ ,  $\text{Re}\omega > 0$ ,  $\mathcal{E}^*(p, z, \xi)$  — функция Коши строится в виде [27, 29]

$$\mathcal{E}^*(p, z, \xi) = \begin{cases} \mathcal{E}^{-*} = D_1 e^{\left(\frac{u_1 + \omega(p)}{2}\right)z} + E_1 e^{\left(\frac{u_1 - \omega(p)}{2}\right)z}, & 0 < z < \xi < \infty, \\ \mathcal{E}^{+*} = E_2 e^{\left(\frac{u_1 - \omega(p)}{2}\right)z}, & 0 < \xi < z < \infty, \end{cases}$$

удовлетворяя условиям

$$\begin{aligned} \mathcal{E}^{+*}(p, z, \xi)|_{z=\xi+0} - \mathcal{E}^{-*}(p, z, \xi)|_{z=\xi-0} &= 0, \\ \frac{d}{dz} \mathcal{E}^{+*}(p, z, \xi)|_{z=\xi+0} - \frac{d}{dz} \mathcal{E}^{-*}(p, z, \xi)|_{z=\xi-0} &= -1, \\ \mathcal{E}^{-*}(p, z, \xi)|_{z=0} &= 0. \end{aligned}$$

После преобразований функция  $\mathcal{E}^*(p, z, \xi)$  имеет вид

$$\mathcal{E}^*(p, z, \xi) = \frac{1}{2\omega(p)} e^{\frac{u_1}{2}(z-\xi)} \left( e^{-|z-\xi|\omega(p)} - e^{-(z+\xi)\omega(p)} \right). \quad (16)$$

После интегрирования выражение (15) с учетом (16) запишем

$$c^*(p, z) = c_{in}^*(p) e^{\frac{u_1}{2}z} e^{-\omega(p)z} + c_0 \frac{1}{1+\gamma} \left[ \frac{\gamma}{p} + \frac{1}{p + \beta(1+\gamma)} \right] \left( 1 - e^{\frac{u_1}{2}z} e^{-\omega(p)z} \right). \quad (17)$$

Возвращаясь к оригиналу по Лапласу в (17), имеем

$$c(t, z) = c_0 \frac{\gamma}{1+\gamma} L^{-1} \left[ \frac{1}{p} \right] + \frac{c_0}{1+\gamma} L^{-1} \left[ \frac{1}{p+\beta(1+\gamma)} \right] + c_0 e^{\frac{u_1}{2}z} L^{-1} [c_{in}^*(p)] * L^{-1} [e^{-\omega(p)z}] - c_0 e^{\frac{u_1}{2}z} L^{-1} \left[ \frac{e^{-\omega(p)z}}{p} \right] + c_0 \beta L^{-1} \left[ \frac{1}{p+\beta(\gamma+1)} \right] * L^{-1} \left[ \frac{e^{-\omega(p)z}}{p} \right] e^{\frac{u_1}{2}z}, \quad (18)$$

где  $L^{-1}$  — символ интегрального оператора обратного преобразования Лапласа, \* — символ оператора свертки.

Вычислим оригинал функции  $\frac{e^{-\omega(p)z}}{p}$ :

$$L^{-1} \left[ \frac{e^{-\omega(p)z}}{p} \right] = \frac{1}{2\pi i} \int_{\sigma_0-i\infty}^{\sigma_0+i\infty} \frac{e^{-\omega(p)z}}{p} e^{pt} dp \equiv \mathcal{W}_c^0(t, z). \quad (19)$$

Особые точки функции  $\frac{e^{-\omega(p)z}}{p}$  — полюсы первого порядка  $p=0$  и точки

ветвления  $p=\infty$  и

$$p_{1,2} = -\frac{1}{2} \left[ \beta(\gamma+1) + \frac{1}{4} \frac{u^2}{D_{inter}} \pm \sqrt{\left( \beta(\gamma+1) + \frac{1}{4} \frac{u^2}{D_{inter}} \right)^2 - \beta\gamma \frac{u^2}{D_{inter}}} \right] < 0,$$

где  $\omega(p)=0$ .

Это позволяет согласно теореме Коши в формуле (19) при вычислении интеграла по контуру Бромвича перейти от интегрирования на прямой  $\text{Re } p = \sigma_0 > 0$  к интегрированию на мнимой оси ( $\text{Re } p = 0$ ) [27, 29]:

$$\mathcal{W}_c^0(t, z) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-\omega(iv)z}}{iv} e^{ivt} d\eta = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \text{Re} \left[ \frac{e^{-\omega(iv)z}}{iv} e^{ivt} \right] dv + e^{-\frac{u}{2D_{inter}}z}. \quad (20)$$

После преобразования формула (20) имеет вид

$$\mathcal{W}_c^0(t, z) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} e^{-\phi_1(v)z} \frac{\sin(vt - z\phi_2(v)^2)}{v} dv + e^{-\frac{u}{2D_{inter}}z}. \quad (21)$$

Аналогично вычисляем оригинал

$$\mathcal{W}_c^{in}(t, z) \equiv L^{-1} [e^{-\omega(p)z}] = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} e^{-\phi_1(v)z} \cos(vt - \phi_2(v)) dv, \quad (22)$$

$$\phi_{1,2}(v) = \left[ \frac{(\Gamma_1^2(v) + v^2 \Gamma_2^2(v))^{1/2} \pm \Gamma_1^2(v)}{2} \right]^{1/2}, \quad \Gamma_1(v) = \frac{u^2}{4D_{inter}^2} + \frac{v^2 \beta}{D_{inter}^2 (v^2 + \beta^2 \gamma^2)},$$

$$\Gamma_2(v) = \frac{v^3 + v\beta^2(\gamma+1)\gamma}{D_{inter} (v^2 + \beta^2 \gamma^2)}.$$

Подставляя выражения (21), (22) в формулу (18), получаем аналитическое решение задачи (1)–(6), которое описывает зависимости концентрации адсорбата в газовой фазе (междучастичное пространство) и концентрации адсорбтива (поглощенного вещества) в микропорах частиц адсорбента вдоль координаты слоя катализатора и во времени:

$$c(t, z) = \frac{\gamma c_0}{1+\gamma} + \frac{c_0}{1+\gamma} e^{-\beta(\gamma+1)t} + e^{\frac{u_1}{2D_{\text{inter}}}z} \int_0^t \mathcal{W}_c^{\text{in}}(t-s, z) c_{\text{in}}(s) ds -$$

$$- c_0 e^{\frac{u_1}{2D_{\text{inter}}}z} \mathcal{W}_c^0(t, z) + \beta c_0 e^{\frac{u}{2D_{\text{inter}}}z} \int_0^t e^{-\beta(\gamma+1)(t-s)} \mathcal{W}_c(s, z) ds, \quad (23)$$

$$a(t, z) = \beta \int_0^t e^{-\gamma\beta(t-\tau)} c(\tau, z) d\tau. \quad (24)$$

Приведем решение дифференциального уравнения (14) с условиями (12) согласно [27, 30]:

$$T^*(p, z) = T_{\text{in}}^*(p) e^{\left(\frac{u_2}{2} - \omega_2(p)\right)z} +$$

$$+ \int_0^\infty \frac{1}{2\omega_2(p)} e^{\frac{u_2}{2}(z-\xi)} \left( e^{-|z-\xi|\omega_2(p)} - e^{-(z+\xi)\omega_2(p)} \right) \mathcal{F}_2^*(p, \xi) d\xi, \quad (25)$$

где  $\omega_2(p) = \left(\frac{1}{4}u_2^2 + q_2^2(p)\right)^{1/2}$ ,  $\text{Re } \omega_2 > 0$ .

После интегрирования в (25) получим

$$T^*(p, z) = T_{\text{in}}^*(p) e^{\frac{u_2}{2}z} e^{-\omega_2(p)z} + \frac{1}{Hp + X^2} \left( 1 - e^{\frac{u_2}{2}z} e^{-\omega_2(p)z} \right) \times$$

$$\times \left( HT_0 - Q\beta \left( 1 - \frac{\beta\gamma}{p + \beta\gamma} \right) c^*(p, z) \right). \quad (26)$$

Вычисляя оригиналы по Лапласу в (26), получаем [27, 30]

$$T(t, z) = L^{-1} [T_{\text{in}}^*(p) e^{-\omega_2(p)z}] e^{\frac{u_2}{2}z} + T_0 L^{-1} \left[ \frac{1}{p + X^2/H} \right] - T_0 L^{-1} \left[ \frac{1}{p + X^2/H} e^{-\omega_2(p)z} \right] e^{\frac{u_2}{2}z} -$$

$$- \frac{Q\beta}{H} \left( L^{-1} \left[ \frac{1}{p + X^2/H} \right] - \frac{\beta\gamma}{\beta\gamma - X^2/H} L^{-1} \left[ \frac{1}{p + X^2/H} - \frac{1}{p + \beta\gamma} \right] \right) * L^{-1} [c^*(p, z)] + \frac{Q\beta}{H} \times$$

$$\times \left( L^{-1} \left[ \frac{e^{-\omega_2(p)z}}{p + X^2/H} \right] - \frac{1}{\beta\gamma - X^2/H} L^{-1} \left[ \frac{e^{-\omega_2(p)z}}{p + X^2/H} - \frac{e^{-\omega_2(p)z}}{p + \beta\gamma} \right] \right) * L^{-1} [c^*(p, z)] e^{\frac{u_2}{2}z}. \quad (27)$$

Здесь оригиналы по Лапласу функций  $e^{-\omega_2(p)z}$ ,  $\frac{e^{-\omega_2(p)z}}{p}$ ,  $\frac{e^{-\omega_2(p)z}}{p + X^2/H}$ ,  $\frac{e^{-\omega_2(p)z}}{p + \beta\gamma}$  имеют вид [27–30]:

$$\mathcal{W}_T^{\text{in}}(t, z) \equiv L^{-1} [e^{-\omega_2(p)z}] = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty e^{-\varphi_1(v)z} \cos(vt - z\varphi_2(v)) dv,$$

$$\mathcal{W}_{T_{\text{HX}}}(t, z) \equiv L^{-1} \left[ \frac{e^{-\omega_2(p)z}}{p + X^2/H} \right] = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty e^{-\varphi_1(v)z} \frac{(X^2/H \cos(\varphi_2(v)z - vt) - v \sin(\varphi_2(v)z - vt))}{(X^2/H)^2 + v^2} dv,$$

$$\mathcal{W}_{T_{\beta\gamma}}(t, z) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} e^{-\phi_1(v)z} \frac{(\beta\gamma \cos(\phi_2(v)z - vt) - v \sin(\phi_2(v)z - vt))}{(\beta\gamma)^2 + v^2} dv, \quad (28)$$

где

$$\phi_{1,2}(v) = \left[ \frac{(\Gamma_{T_1}^2(v) + v^2 \Gamma_{T_2}^2(v))^{1/2} \pm \Gamma_{T_1}^2(v)}{2} \right]^{1/2}, \quad \Gamma_{T_1}(v) = \frac{u^2 + 4\Lambda X^2}{4\Lambda^2}, \quad \Gamma_{T_2}(v) = \frac{Hv}{\Lambda}.$$

Подставляя выражения (28) в формулу (27), получаем аналитическое решение задачи (1)–(6), описывающее температурное распределение в слое адсорбента:

$$\begin{aligned} T(t, z) = & e^{\frac{uh_g}{2\Lambda}z} \int_0^t \mathcal{W}_T^{in}(t-\tau, z) T_{in}(\tau) d\tau + T_0 e^{-\frac{X^2}{H}t} - T_0 e^{\frac{u_2}{2}z} \int_0^t e^{-X^2/H(t-\tau)} \mathcal{W}_T^{HX^2} \times \\ & \times (\tau, z) d\tau - \frac{Q\beta}{H} e^{\frac{uh_g}{2\Lambda}z} \left( e^{-\frac{X^2}{H}t} - \frac{\beta\gamma}{\beta\gamma - X^2/H} \int_0^t \left( e^{-\frac{X^2}{H}(t-\tau)} - e^{-\beta\gamma(t-\tau)} \right) c(\tau, z) d\tau \right) + \\ & + \frac{Q\beta}{H} e^{\frac{uh_g}{2\Lambda}z} \int_0^t \left( \left( 1 - \frac{1}{\beta\gamma - X^2/H} \right) \mathcal{W}_T^{HX^2}(\tau, z) + \frac{1}{\beta\gamma - X^2/H} \mathcal{W}_T^{\beta\gamma}(\tau, z) \right) c(\tau, z) d\tau. \quad (29) \end{aligned}$$

**Теорема** (о разрешимости краевой задачи). Если выполняется условие однозначной разрешимости краевой задачи (1)–(6), заданные и искомые функции — оригиналы по Лапласу по временной переменной  $t$ , то решение краевой задачи (1)–(6) существует и единственно и определяется формулами (23), (24) (29).

### Численное моделирование и анализ

На рис. 2 представлены зависимости концентраций адсорбтива в твердой фазе (суммарные концентрации в пространствах макро- и микропор) для стадии адсорбции продолжительностью 3 часа. Кривые 1 и 6 определяют распределение концентраций адсорбтива соответственно вблизи входа и выхода из рабочей области (экспериментальные данные [25]). Значение концентрации адсорбата во входном газовом потоке принималось 2000 ppm. Модельные кривые 2–4 определяют изменение «фронта адсорбции» вдоль слоя адсорбента, обеспечивая сходимость решения (23) при приближении к заданным входному и выходному условиям соответственно.

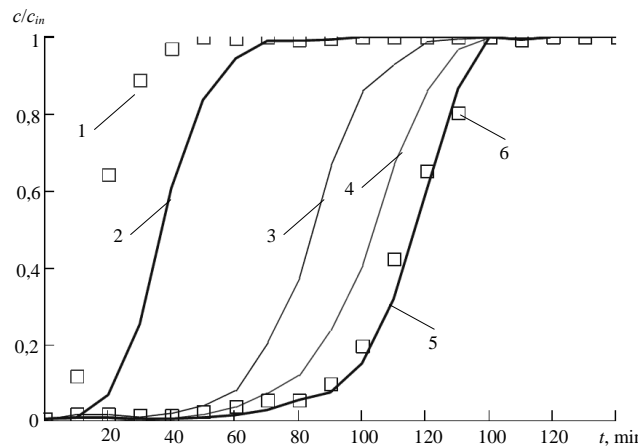


Рис. 2

На рис. 3 показаны температурные зависимости для стадии десорбции, изменяющиеся в пределах 30–320°C и обеспечивающие достаточно быстрый режим десорбции (1 — вход, 2, 3 — выход; линия — модель; точки — эксперимент).

Кривая 1 определяет первое краевое условие (6). кривые 2, 3 — модельную и экспериментальную зависимости на выходе из рабочего слоя адсорбента, которые достаточно точно согласовываются между собой.

На рис. 4 представлены зависимости концентрации десорбированной массы из макро- и микропор адсорбента на стадии десорбции продолжительностью 18 мин. Кривые 1, 2 определяют модельную и экспериментальную зависимости на выходе из рабочего слоя адсорбента, согласовывающиеся между собой в заданных пределах. Наличие пика (максимума) на каждом из графиков и повышение концентрации адсорбтива от минимального значения до максимального в первом периоде времени стадии десорбции, а затем убывание ее в последующем периоде до нуля свидетельствуют о полном выделении адсорбированной массы из микро- и макропор рабочего слоя адсорбента.

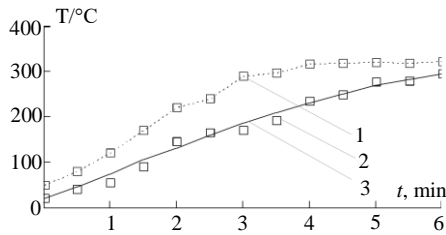


Рис. 3

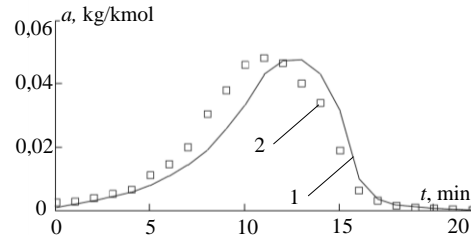


Рис. 4

### Заключение

Сформулирована математическая модель процессов адсорбции и десорбции пропана как основная составляющая выбросов продуктов неполного сгорания в цеолите ZSM-5 относительно условий холодного пуска. Методом операционного исчисления Хевисайда построено высокоскоростное аналитическое решение модели, описывающее зависимость концентраций в газовой фазе и микропорах частиц адсорбента и температуры для адсорбции и десорбции. Выполнено численное моделирование концентрационных и температурных распределений.

*М.Р. Петрик, О.М. Хімич, М.М. Петрик, Ж. Фрессард*

### МОДЕЛЮВАННЯ ТЕПЛОМАСОПЕРЕНОСУ, АДСОРБЦІЇ І ДЕСОРБЦІЇ ВУГЛЕВОДНІВ В НАНОПОРИСТИХ ЦЕОЛІТ-КАТАЛІЗАТОРАХ СИСТЕМ НЕЙТРАЛІЗАЦІЇ ВИХЛОПНИХ ГАЗІВ

Сформульовано математичну модель адсорбції і десорбції основної складової викидів продуктів неповного згоряння в нанопористому цеоліт-середовищі стосовно умов холодного пуску. Методом операційного числення Хевісайда побудовано аналітичний розв'язок моделі, що забезпечує високошвидкісне моделювання залежності концентрацій в газовій фазі і мікропорах частинок адсорбента та температури для стадій адсорбції і десорбції. Виконано чисельне моделювання та аналіз концентраційних і температурних полів.

*M.R. Petryk, A.N. Khimich, M.M. Petryk, J. Fraissard*

### MODELING OF HEAT AND MASS TRANSFER, ADSORPTION AND DESORPTION OF HYDROCARBONS IN NANOPOROUS ZEOLITE-CATALISATORS OF NEUTRALIZING SYSTEMS OF EXHAUST GASES

The mathematical model of adsorption and desorption as the main component of emissions of incomplete combustion products in nanoporous zeolite-medium for the cold start conditions is formulated. Using the method of Heveside's operating calculus, the model analytical solution provides high-speed modeling of concentration dependences in the gas phase and micropores of particles adsorbent and temperature for



the adsorption and desorption steps is constructed. Numerical simulation and analysis of concentration and temperature fields is executed.

1. Attribution of climate forcing to economic sectors / N. Unger, T.C. Bond, J.S. Wang, D.M. Koch, S. Menon, D.T. Shindell, S. Bauer // Proc. Natl. Acad. Sci. — 2010. — **107**(8). — P. 3382–3387.
2. Euro 5 and Euro 6 standards: reduction of pollutant emissions from light vehicles. Available at: [uropa.eu/legislation\\_summaries/environment/air\\_pollution/128186\\_es.htm](http://uropa.eu/legislation_summaries/environment/air_pollution/128186_es.htm) (May 5, 2010).
3. Ballinger T.H., Anderson P.J. Hydrocarburatation trap/catalyst for reducing cold-cast emission from internal combustion engines. — US Ptent 6617276. B1, 2003.
4. Modelling the heat and mass transfers of propane onto a ZSM-5 zeolite / B. Puertolas, M.V. Navarro, J.M. Lopez, R. Murillo, A.M. Mastral, T. Garcia // Separation and Purification Technology. — 2012 — **86**. — P. 127–136.
5. Szczygiel J., Szyja B. Diffusion of hydrocarburations in the reforming catalyst: molecular modeling // J. Mol. Graphocs. Modell. — 2004 — **22**. — P. 231–239.
6. Kanzanski V.B. Adsorbed carbocations as transition states in heterogeneous acid catalyzed transformations of hydrocarbons // Catal. Today. — 1999. — **51**. — P. 419–434.
7. Hussain I., Titiloye J.O. Molecular dynamics simulations of the adsorption and diffusion behaviour of pure and mixed alkanes in silicalite // Microporous Mesoporous Mater. — 2005. — **85**. — P. 143–156.
8. Studies of unusual adsorption and diffusion behaviour of benzene in silicalite-1 / L. Song, Z.-L. Sun, H.-Y. Ban, M. Dai, L.V.C. Rees // Phys. Chem. Chem. Phys. — 2004. — **6**. — P. 4722–4731.
9. Szczygiel J., Szyja B. Adsorption equilibria of hydrocarbons in the structure of the reforming catalyst: molecular modelling // J. Mol. Graphics Modell. — 2006. — **25**. — P. 116–125.
10. Mixture Diffusion in Zeolites Studied by MAS PFG NMR and Molecular Simulation. Microporous Mesoporous Mater / M. Fernandez, J. Kärger, D. Freude, A. Pampel, J.M. van Baten, R. Krishna // Microporous and Mesoporous Materials. — 2007. — **105**. — P. 124–131.
11. Haugaard J., Livbjerg H. Models of pore diffusion in porous catalysts // Chem. Eng. Sci. — 1998. — **53** (16). — P. 2941–2948.
12. Qinglin H., Sundaram S.M., Farooq S. Revisiting transport of gases in the micropores of carbon molecular sieves // Langmuir. — 2003. — **19** (2). — P. 393–405.
13. Eic M., Ruthven D.M. A new exoerimental technique for measuerement of intracrystalline diffusivity // Zeolites. — 1988. — **8**. — P. 49–45.
14. Baiker A., New M. Determination of macropore diffusion in molecular sieve particles by pulse gas chromatography // J. Chromatogr. — 1982. — **238**. — P. 13–28.
15. Bhatia S., Abdullah A.Z., Wong C.T. Adsorption of butyl acetate in air over silver-loaded Y and ZSM-5 zeolites: experimental and modelling studies // J. Hazard. Mater. — 2009. — **163**. — P. 73–81.
16. Experiment and modeling of pure and binary adsorption of n-butane and butene-1 on ZSM-5 zeolites with different Si/Al ratios // W. Fei, W. Wenchuan, H. Shiping, T. Jiawei, X. Zaiku // Chin. J. Chem. Eng. — 2007. — **15** (3). — P. 376–386.
17. Modeling of NOx adsorption–desorption–reduction cycles on a ruthenium loaded Na–Y zeolite / M. Labaki, M. Issa, S. Smeekens, S. Heylen, C.E.A. Kirschhock, K. Villani // Appl. Catal. — 2010. — **97**. — P. 13–20.
18. Screening of different zeolites and silicoaluminophosphates for the retention of propene under cold start conditions / J.M. López, M.V. Navarro, T. Garcia, R. Murillo, A.M. Mastral, F.J. Varela-Candia, D. Lozano-Castello, A. Bueno-López, D. Cazola-Amoros // Microporous Mesoporous Mater. — 2010. — **130**. — P. 239–247.
19. Heck R.M., Farrauto R.J. Catalytic air pollution control: commercial technology, second ed. — New York : Wiley-Interscience, 2002.
20. Burke N.R., Trimm D.L., Howe R.F. The effect of silica:alumina ratio and hydrothermal ageing on the adsorption characteristics of BEA zeolites for cold start emission control // Appl. Catal. — 2003. — **46**. — P. 97–104.
21. Control of hydrocarbon coldstart emissions: a search for potential adsorbents / A. Iliyas, M.H. Zahedi-Niaki, M. Eic, S. Kaliaguine // Microporous Mesoporous Mater. — 2007. — **102**. — P. 171–177.
22. Baek S.W., Kim J.R., Ihm S.K. Design of dual functional adsorbent/catalyst system for the control of VOC's by using metal-loaded hydrophobic Y-zeolites // Catal. Today. — 2004. — **93–95**. — P. 575–581.
23. Iliyas A., Zahedi-Niaki H.M., Eic M. One-dimensional molecular sieves for hydrocarbon cold-start emission control: influence of water and CO2 // Appl. Catal. — 2010. — **382**. — P. 213–219.
24. Kärger J. and Ruthven D. Diffusion in Zeolites and Other Microporous Solids. — New York : John Wiley & Sons, 1992. — 605 p.
25. Mathematical modelling of diffusion process in microporous media (numerical analysis and application) / I. Sergienko, M. Petryk, O.N. Khimith, D. Mykhalyk, S. Leclerc, J. Fraissard. — Kyiv : National Academy of Sciences of Ukraine, 2014. — 196 p.
26. The gas dehydration block of NGV filling stations BCV 250 / M. Petryk, V. Parafeinyk, T. Kruchnevych, A. Zeria // Chemical Technology. — 1988. — **6**. — P. 59–61.
27. Petryk M. Mathematical modeling of nonlinear non-isothermic process of diffusion and adsorption in compressed layer of adsorbent // Integral Transformations and Application in Boundary Problems. Bulletin of Institute of Mathematics. — Kyiv : National Academy of Sciences of Ukraine. — 1994. — **6**. — P. 151–164.
28. The Competitive Diffusion of Gases in a zeolite bed: NMR and Slice Procedure, Modelling amd Identification of Parameters / M. Petryk, S. Leclerc, D. Canet, I.V. Sergienko, V.S. Deineka, J. Fraissard // The Journal of Physical Chemistry C. ACS (USA). — 2015. — **119** (47). — P. 26519–26525.
29. Heaviside O. Electromagnetic theory // The Electrician. — 1893. — **1–3**. E.C.

30. *Lavrentiev M.A., Shabat B.V.* Methods of theory of functions of a complex variable. — М. : Nauka, 1973. — 736 p.

*Получено 23.10.2017*