

МОДЕЛИРОВАНИЕ АДсорбЦИИ И десорбЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ В НАНОПОРИСТЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ СИСТЕМ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ВЫХЛОПНЫХ ГАЗОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НЕЛИНЕЙНОЙ ИЗОТЕРМЫ ЛЕНГМЮРА

Введение

Качество математических моделей процессов адсорбции и десорбции углеводородов в нанопористых каталитических средах определяет эффективность технологических решений для нейтрализации и снижения выбросов выхлопных газов автотранспорта, количество которых стремительно увеличивается, способствуя глобальному потеплению [1, 2].

В настоящее время проводится множество экспериментальных и теоретических исследований таких процессов, особенно по усовершенствованию их математических моделей, учитывающих влияния различных факторов, лимитирующих внутреннюю кинетику адсорбции в нанопорах каталитических сред. Детальный анализ этих работ проведен в [3].

В настоящей публикации выполнено моделирование циклических процессов адсорбции и десорбции основной составляющей выбросов продуктов неполного сгорания (пропана) в цеолите ZSM-5 применительно к условиям холодного пуска на основе линейной модели адсорбционного равновесия. В [4–6] рассмотрены вопросы управляемости распределенных систем в классах обобщенных воздействий. Изложены теоретические основы моделирования нелинейной адсорбции и десорбции в нанопористых катализаторах для нелинейной изотермы, полученной американским физиком, нобелевским лауреатом И. Ленгмюром, как наиболее полно определяющей механизм адсорбционного равновесия для систем нанопор класса цеолитов ZSM-5 с получением операционным методом Хевисайда высокоскоростных аналитических решений, повышающих качество распараллеливания вычислений.

Математическая модель циклических фаз нелинейной нелинейной изотермической адсорбции и десорбции в среде микропористых частиц

Общее описание взаимодействия диффундирующего газового потока в бипористой системе пор каталитической среды нанопористых частиц с учетом основных лимитирующих факторов внутренней кинетики массопереноса, включая взаимодействие микро- и макропереноса, приведено в [3].

Основная гипотеза, принятая при разработке данной модели, — это адсорбционное взаимодействие между молекулами адсорбтива и активными центрами адсорбции на поверхности разделения фаз в нанопорах кристаллитов определяется на основании нелинейной функции адсорбционного равновесия (adsorption equilibrium) Ленгмюра с учетом следующих физических предпосылок [7–9]:

1. Адсорбция локализована и вызвана силами, близкими к химическим: дисперсионными силами, взаимодействие которых установлено Ленардом, и электростатическими силами притяжения и отталкивания, механизм которых описан Й.Д. ван дер Ваальсом [7].

2. Адсорбция происходит в активных центрах на поверхности адсорбента, распределенных по всей внутренней поверхности нанопор.

3. Каждый активный центр адсорбирует только одну молекулу адсорбтива и на поверхности нанопоры образуется его молекулярный слой адсорбата.

4. Адсорбированные молекулы удерживаются активными центрами в течение определенного времени, зависящего от температуры.

Исходя из этого, функция адсорбционного равновесия (изотерма адсорбции) типа Ленгмюра, описывающая фазовый переход адсорбтива из среды движимого газового потока в нанопоры частиц слоя, определится нелинейной зависимостью, устанавливающей связь между равновесной концентрацией c_{eq} и величиной адсорбции a (концентрацией адсорбата в нанопорах среды) [8]

$$a \equiv f(c_{eq}) = a_{full} \frac{bc_{eq}}{1 + bc_{eq}}. \quad (1)$$

Здесь a_{full} , $0 < b < 1$ — эмпирические коэффициенты, зависящие от свойств нанопористой среды и диффундируемого вещества: a_{full} — концентрация (количество) адсорбата в нанопорах цеолита при полном заполнении центров адсорбции, моль/гр, b — коэффициент, равный отношению констант скоростей десорбции и адсорбции.

Выразив из (1) функцию равновесной концентрации c_{eq} относительно величины адсорбции a на поверхности раздела фаз, получим

$$c_{eq}(a) = \frac{1}{b} \frac{a}{a_{full} - a}. \quad (2)$$

Уточненную таким образом кинетику неизотермических адсорбции и десорбции для систем нейтрализации выхлопных газов в нанопористых катализаторах с учетом нелинейной функции адсорбционного равновесия (2) и приведенных физических обоснований опишем системой нелинейных дифференциальных уравнений в частных производных [8, 9]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial c(t, z)}{\partial t} + \frac{\partial a(t, z)}{\partial t} + u \frac{\partial c}{\partial z} &= D_{inter} \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}, \\ -H \frac{\partial T(t, z)}{\partial t} - uh_g \frac{\partial T}{\partial z} - Q \frac{\partial a}{\partial t} - X^2 T + \Lambda \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} &= 0, \end{aligned} \quad (3)$$

$$\frac{\partial a}{\partial t} = \beta \left(c - \frac{1}{b} \frac{a}{a_{full} - a} \right).$$

Начальные условия

а) адсорбция:

$$c(t, z)|_{t=0} = 0,$$

$$T(t, z)|_{t=0} = T_0,$$

Граничные условия

а) адсорбция:

$$c(t, z)|_{z=0} = c_{in},$$

б) десорбция:

$$c(t, z)|_{t=0} = c_0, \quad (4)$$

$$T(t, z)|_{t=0} = T_0. \quad (5)$$

б) десорбция:

$$c(t, z)|_{z=0} = c_{in}(t), \quad (6)$$

$$\frac{\partial c(t, z)}{\partial z} \Big|_{z=\infty} = 0, \quad \frac{\partial c(t, z)}{\partial z} \Big|_{z=0} = 0, \quad (7)$$

$$T(t, z) \Big|_{z=0} = T_{in}, \quad \frac{\partial T(t, z)}{\partial z} \Big|_{z=\infty} = 0, \quad T(t, z) \Big|_{z=0} = T_{in}(t), \quad \frac{\partial T(t, z)}{\partial z} \Big|_{z=0} = 0. \quad (8)$$

Здесь c, a — концентрации адсорбтива в газовой фазе и адсорбата в нанопорах адсорбента; T, u — температура и скорость газового потока. Обозначения и значения всех остальных параметров приведены в [3].

Учитывая, что величина $\frac{a}{a_{full}} < 1$, разложим выражение (2) в ряд Маклорена [10]:

$$c_{eq}(a) \equiv \varphi(a) = \frac{1}{b} \frac{a/a_{full}}{1 - a/a_{full}} \approx \frac{1}{ba_{full}} a + \frac{1}{b(a_{full})^2} a^2 = \gamma a(t, z) + \varepsilon a^2(t, z), \quad (9)$$

где $\gamma = \frac{1}{ba_{full}}$ — константа адсорбции, описывающая линейную составляющую функции адсорбционного равновесия $c_{eq}(a)$ (согласно закону Генри), $\varepsilon = \frac{1}{b(a_{full})^2}$ — малый параметр, учитывающий нелинейную составляющую изо-термы адсорбции.

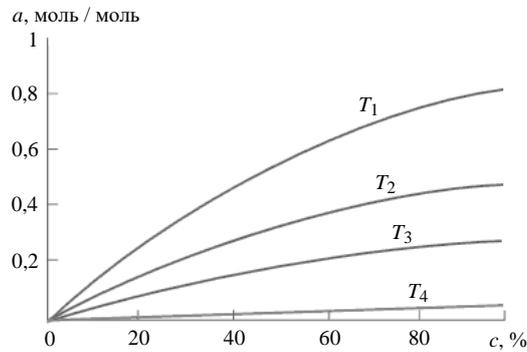


Рис. 1

На рис. 1 приведены типичные для нанопористых цеолитов ZSM-5 кривые адсорбционного равновесия (выпуклые изотермы адсорбции) в диапазоне температур адсорбционной среды от 0 до 350° С. Из рис. 1 видно, что величина адсорбции a возрастает по нелинейному закону вида $\frac{a/a_{full}}{1 - a/a_{full}}$ по мере увеличения

концентрации адсорбтива в газовой фазе c , сопровождаемая «заполнением» активных центров адсорбции на поверхности микропор и убывает с ростом температуры среды T ($T_1 < T_2 < T_3 < T_4$) [8].

Подставив разложенное выражение (9) вместо зависимости $c_{eq}(a)$ в третье уравнение системы (3), получим

$$\frac{\partial a}{\partial t} = \beta(c - \gamma a(z, t) - \varepsilon a^2(z, t)). \quad (10)$$

Схема линеаризации нелинейной модели и построения решения линеаризованной системы задач

Задача (3)–(8) с учетом аппроксимированного кинетического уравнения фазового превращения (10), содержащего малый параметр ε , — смешанная краевая задача для нелинейной системы дифференциальных уравнений второго порядка в

частных производных. Решение задачи (3)–(8) будем искать с помощью асимптотических разложений по малому параметру ε в виде следующих степенных рядов [10, 11]:

$$\begin{aligned} c(t, z) &= c_0(t, z) + \varepsilon c_1(t, z) + \varepsilon^2 c_2(t, z) + \dots, \\ T(t, z) &= T_0(t, z) + \varepsilon T_1(t, z) + \varepsilon^2 T_2(t, z) + \dots, \\ a(t, z) &= a_0(t, z) + \varepsilon a_1(t, z) + \varepsilon^2 a_2(t, z) + \dots \end{aligned} \quad (11)$$

В результате подстановки асимптотических сумм (11) в уравнения (3) с учетом (10) исходная нелинейная краевая задача (3)–(8) распараллеливается на два типа линеаризованных краевых задач [11].

Задача A_0 (нулевое приближение с начальными и краевыми условиями исходной задачи). Найти ограниченное в области $D = \{(t, z) : t > 0, z \in (0, \infty)\}$ решение системы уравнений в частных производных:

$$\frac{\partial c_0(t, z)}{\partial t} + \frac{\partial a_0(t, z)}{\partial t} + u \frac{\partial c_0}{\partial x} = D_{\text{inter}} \frac{\partial^2 c_0}{\partial z^2}, \quad (12)$$

$$-H \frac{\partial T_0(t, z)}{\partial t} - uh_g \frac{\partial T_0}{\partial z} - Q \frac{\partial a_0}{\partial t} - X^2 T_0 + \Lambda \frac{\partial^2 T_0}{\partial z^2} = 0, \quad (13)$$

$$\frac{\partial a_0}{\partial t} = \beta(c_0 - \gamma a_0). \quad (14)$$

Начальные условия

а) адсорбция:

$$c_0(t, z)|_{t=0} = 0,$$

$$T_0(t, z)|_{t=0} = T_0^0,$$

б) десорбция:

$$c_0(t, z)|_{t=0} = c_0^0, \quad (15)$$

$$T_0(t, z)|_{t=0} = T_0^0. \quad (16)$$

Граничные условия

а) адсорбция:

$$c_0(t, z)|_{z=0} = c_{in},$$

$$\frac{\partial}{\partial z} c_0(t, z)|_{z=\infty} = 0,$$

$$T_0(t, z)|_{z=0} = T_{in}, \quad \frac{\partial}{\partial z} T_0(t, z)|_{z=\infty} = 0, \quad T_0(t, z)|_{z=0} = T_{in}(t), \quad \frac{\partial}{\partial z} T_0(t, z)|_{z=\infty} = 0. \quad (17)$$

б) десорбция:

$$c_0(t, z)|_{z=0} = c_{in}(t), \quad (17)$$

$$\frac{\partial}{\partial z} c_0(t, z)|_{z=\infty} = 0, \quad (18)$$

Задача A_n , $n = \overline{1, \infty}$ (n -е приближения с нулевыми начальными и краевыми условиями). Построить в области D ограниченное решение системы уравнений

$$\frac{\partial c_n(t, z)}{\partial t} + \frac{\partial a_n(t, z)}{\partial t} + u \frac{\partial c_n}{\partial z} = D_{\text{inter}} \frac{\partial^2 c_n}{\partial z^2}, \quad (20)$$

$$-H \frac{\partial T_n(t, z)}{\partial t} - uh_g \frac{\partial T_n}{\partial z} - Q \frac{\partial a_n}{\partial t} - X^2 T_n + \Lambda \frac{\partial^2 T_n}{\partial z^2} = 0, \quad (21)$$

$$\frac{\partial a_n}{\partial t} = \beta(c_n - \gamma a_n - \sum_{i=0}^{n-1} a_i(t, z) a_{n-1-i}(t, z)) \quad (22)$$

с нулевыми начальными краевыми условиями.

Задача A_0 (12)–(19) — линейная относительно нулевого приближения a_0 ; задача A_n , $n = \overline{1, \infty}$, (20)–(22) — линейная относительно n -го приближения a_n и нелинейная относительно всех предыдущих $n-1$ приближений a_0, \dots, a_{n-1} . Все уравнения задач A_n , $n = \overline{0, \infty}$, получены путем линеаризации нелинейного дифференциального уравнения внутренней кинетики адсорбции с помощью асимптотических сумм (11), группируя слагаемые в левых и правых частях уравнений и условий исходной краевой задачи при одинаковых степенях малого параметра ε .

Поскольку вследствие физики переноса:

а) функции $c(t, z)$, $a(t, z)$ и $T(t, z)$ непрерывны вместе со своими производными для $t > 0$;

б) для $\forall t < 0$ $c(t, z) = a(t, z) = T(t, z) = 0$;

в) $c(t, z)$, $a(t, z)$ и $T(t, z)$ возрастают не быстрее показательной функции, т.е.

\exists такие постоянные $M_c > 0$, $M_a > 0$, $M_T > 0$; $S_c \leq 0$, $S_a \leq 0$, $S_T \leq 0$, что для $\forall \tau$ $|c(t, z)| < M_c e^{S_c \cdot t}$, $|a(t, z)| < M_a e^{S_a \cdot t}$, $|T(t, z)| < M_T e^{S_T \cdot t}$ (функции распределений концентраций c , a и температуры T ограничены), следовательно, задачи A_0 и A_n эффективнее решать операционным методом Хевисайда по временной переменной t [12, 13].

Определив $L[c(t, z)] \equiv c^*(p, z) = \int_0^{\infty} c(p, z) e^{-pt} dt$, $L[T(t, z)] \equiv T^*(p, z) = \int_0^{\infty} T(t, z) e^{-pt} dt$, $L[a(t, z)] \equiv a^*(p, z) = \int_0^{\infty} a(p, z) e^{-pt} dt$, где p — комплексный па-

раметр преобразования Лапласа, в изображениях по Лапласу получим следующие краевые задачи: A_0^* и A_n^* .

Задача A_0^* . Построить ограниченное в области $D^* = \{z \in (0, \infty)\}$ решение системы уравнений

$$\frac{d^2 c_0^*(p, z)}{dz^2} - u_1 \frac{dc_0^*}{dz} - q_1^2(p) c_0^* = -\mathcal{F}_{c_0}^*(p), \quad (23)$$

$$\frac{d^2 T_0^*}{dz^2} - u_2 \frac{dT_0^*}{dz} - q_2^2(p) T_0^* = -\mathcal{F}_{T_0}^*(p), \quad (24)$$

$$a_0^*(p, z) = \beta \frac{1}{p + \beta\gamma} c_0^*(p, z). \quad (25)$$

Граничные условия

а) адсорбция:

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

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

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

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

б) десорбция:

$$\frac{d}{dz} c^*(p, z)|_{z=\infty} = 0, \quad (26)$$

$$c^*(p, z)|_{z=0} = \frac{1}{p} c_{in}, \quad (27)$$

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

$$T^*(p, z)|_{z=0} = T_{in}^*(p). \quad (28)$$

Задача A_n^* , $n = \overline{1, \infty}$. Построить ограниченное в области $D^* = \{z \in (0, \infty)\}$ решение системы уравнений в частных производных:

$$\frac{d^2 c_n^*}{dz^2} - u_1 \frac{dc_n^*}{dz} - q_1^2(p) c_n^* = -\mathcal{F}_{c_n^*}(p, z), \quad (29)$$

$$\frac{d^2 T_n^*}{dz^2} - u_2 \frac{dT_n^*}{dz} - q_2^2(p) T_n^* = -\mathcal{F}_{T_n^*}(p, z), \quad (30)$$

$$a_n^*(p, z) = \beta \frac{1}{p + \beta\gamma} \left(c_n^* - \left(\sum_{i=0}^{n-1} a_i a_{n-1-i} \right)^* (p, z) \right). \quad (31)$$

Здесь $u_1 = \frac{u}{D_{\text{inter}}}$, $u_2 = \frac{h_g}{\Lambda} u$, $q_1^2(p) = \frac{p(p + \beta(\gamma + 1))}{D_{\text{inter}}(p + \beta\gamma)}$, $q_2^2(p) = \frac{Hp + X^2}{\Lambda}$,

$$\mathcal{F}_{c_0^*} = \frac{c_0^0}{D_{\text{inter}}}, \quad \mathcal{F}_{T_0^*}(p) = \frac{1}{\Lambda} \left(HT_0^0 - Q\beta \left(1 - \frac{\beta\gamma}{p + \beta\gamma} \right) c_0^*(p, z) \right),$$

$$\mathcal{F}_{c_n^*}(p) = \frac{\beta}{D_{\text{inter}}} \left(1 - \frac{\beta\gamma}{p + \beta\gamma} \right) \left(\sum_{i=0}^{n-1} a_i a_{n-1-i} \right)^* (p, z),$$

$$\mathcal{F}_{T_n^*}(p) = -\frac{Q\beta}{\Lambda} \left(1 - \frac{\beta\gamma}{p + \beta\gamma} \right) \left(c_n^*(p, z) - \left(\sum_{i=0}^{n-1} a_i a_{n-1-i} \right)^* (p, z) \right).$$

Решение неоднородной краевой задачи нулевого приближения A_0^*

Фундаментальные системы решений для дифференциальных уравнений краевой задачи A_0^* (26), (27) соответственно представлены функциями $e^{\left(\frac{u_1 + \omega_1(p)}{2}\right)z}$, $e^{\left(\frac{u_1 - \omega_1(p)}{2}\right)z}$ и $e^{\left(\frac{u_2 + \omega_2(p)}{2}\right)z}$, $e^{\left(\frac{u_2 - \omega_2(p)}{2}\right)z}$ [11]. Здесь $\omega_1(p) = \left(\frac{u_1^2}{4} + q_1^2(p)\right)^{1/2}$,

$$\omega_2(p) = \left(\frac{u_2^2}{4} + q_2^2(p)\right)^{1/2}, \quad \text{Re } \omega_1 > 0, \text{Re } \omega_2 > 0.$$

Фиксируя для функции $c_0^*(p, z)$ ветку $\text{Re } \omega_1(p) > 0$, а для $T_0^*(p, z)$ — $\text{Re } \omega_2(p) > 0$, решение краевой задачи A_0^* (23)–(28) строим методом функций Коши [3, 13]:

$$\begin{aligned} c_0^*(p, z) &= \\ &= c_{in}^*(p) e^{\left(\frac{u_1 - \omega_1(p)}{2}\right)z} + \frac{c_0^0}{D_{\text{inter}}} \frac{1}{2\omega_1(p)} \int_0^\infty e^{\frac{u_1}{2}(z-\xi)} \left(e^{-\omega_1(p)|z-\xi|} - e^{-\omega_1(p)(z+\xi)} \right) d\xi, \quad (32) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} T_0^*(p, z) &= \\ &= pT_{in}^*(p) \frac{e^{\left(\frac{u_2 - \omega_2(p)}{2}\right)z}}{p} + \int_0^\infty e^{\frac{u_2}{2}(z-\xi)} \left(\frac{e^{-\omega_2(p)|z-\xi|}}{2\omega_2(p)} - \frac{e^{-\omega_2(p)(z+\xi)}}{2\omega_2(p)} \right) \mathcal{F}_{T_0^*}(p, z, \xi) d\xi, \quad (33) \end{aligned}$$

После интегрирования второго слагаемого в (32) получим

$$c_0^*(p, z) = (pc_{in}^*(p))e^{\frac{u_1 z}{2}} \frac{e^{-\omega_1(p)z}}{p} + c_0^0 \frac{\gamma}{\gamma+1} \left(\frac{1}{p} + \frac{1}{p+\beta(\gamma+1)} - \frac{\gamma+1}{\gamma} e^{\frac{u_1 z}{2}} \frac{e^{-\omega_1(p)z}}{p} \right) + c_0^0 \frac{\beta}{(p+\beta(\gamma+1))} \frac{e^{-\omega_1(p)z}}{p} e^{\frac{u_1 z}{2}}. \quad (34)$$

Применяя к формулам (33), (34) интегральный оператор обратного преобразования Лапласа $L^{-1}[\dots^*(p, z)] = \frac{1}{2\pi i} \int_{\sigma_0-i\infty}^{\sigma_0+i\infty} \dots^*(p, z)e^{pt}$, получаем формулы обращения для определения распределений концентрации адсорбтива в газовой фазе $c_0(t, z)$, температуры слоя $T_0(t, z)$ и концентрации адсорбата (поглощенного вещества) в нанопорах частиц адсорбента $a_0(t, z)$:

$$c_0(t, z) = e^{\frac{u_1 z}{2}} L^{-1}[pc_{in}^*(p)] * L^{-1} \left[\frac{e^{-\omega_1(p)z}}{p} \right] + \left(c_0^0 \frac{\gamma}{\gamma+1} L^{-1} \left[\frac{1}{p} \right] + L^{-1} \left[\frac{1}{p+\beta(\gamma+1)} \right] - \frac{\gamma+1}{\gamma} e^{\frac{u_1 z}{2}} L^{-1} \left[\frac{e^{-\omega_1(p)z}}{p} \right] \right) + c_0^0 \beta L^{-1} \left[\frac{1}{p+\beta(\gamma+1)} \right] * L^{-1} \left[\frac{e^{-\omega_1(p)z}}{p} \right] e^{\frac{u_1 z}{2}}, \quad (35)$$

$$T_0(t, z) = e^{\frac{u_2 z}{2}} L^{-1}[pT_{in}^*(p)] * L^{-1} \left[\frac{e^{-\omega_2(p)z}}{p} \right] + \int_0^\infty e^{\frac{u_2}{2}(z-\xi)} \left(L^{-1} \left[\frac{e^{-\omega_2(p)|z-\xi|}}{2\omega_2(p)} \right] - L^{-1} \left[\frac{e^{-\omega_2(p)(z+\xi)}}{2\omega_2(p)} \right] \right) * L^{-1}[\mathcal{F}_{T_0}^*(p, z, \xi)] d\xi, \quad (36)$$

$$a_0(t, z) = L^{-1} \left[\frac{\beta}{p+\gamma\beta} \right] * c_0(t, z). \quad (37)$$

Здесь L^{-1} — символ интегрального оператора обратного преобразования Лапласа, i — мнимая единица, $*$ — символ оператора свертки двух функций.

Вычисление оригиналов компонентов выражений (35)–(37). Особые точки функций: для $\frac{e^{-\omega_1(p)z}}{p}$ — полюсы первого порядка $p=0$ и точки ветвления

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

для $\frac{e^{-\omega_2(p)z}}{p}$ — полюсы первого порядка $p=0$ и точки ветвления $p = \infty$ и

$$p_1 = -\frac{1}{H} \left(\frac{(uh_g)^2}{4\Lambda} + X^2 \right) < 0, \text{ где } \omega_1(p) = 0, \omega_2(p) = 0. \text{ Это позволяет согласно тео-}$$

реме Коши при вычислении интегралов по контуру Бромвича в $L^{-1}\left[\frac{e^{-\omega_1(p)z}}{p}\right]$, $L^{-1}\left[\frac{e^{-\omega_1(p)z}}{2\omega_1(p)}\right]$, $L^{-1}\left[\frac{e^{-\omega_2(p)z}}{p}\right]$, $L^{-1}\left[\frac{e^{-\omega_2(p)z}}{2\omega_2(p)}\right]$ перейти от интегрирования на прямой $\text{Re } p = \sigma_0 > 0$ к интегрированию на мнимой оси ($\text{Re } p = 0$) [13]:

$$\begin{aligned}\Phi_c^0(t, z) &\equiv L^{-1}\left[\frac{e^{-\omega_1(p)z}}{p}\right] = \frac{1}{2\pi i} \int_{\sigma_0 - i\infty}^{\sigma_0 + i\infty} \frac{e^{-\omega_1(p)z}}{p} e^{pt} dp = \\ &= \frac{1}{\pi} \int_0^\infty e^{-\phi_1(v)z} \frac{\sin(vt - z\phi_2(v)^2)}{v} dv + e^{-\frac{u}{2D_{\text{inter}}}z},\end{aligned}\quad (38)$$

$$\Phi_c(t, z) = \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty \frac{\phi_1(v) \cos(vt - \phi_2(v)z) + \phi_2(v) \sin(vt - \phi_2(v)z)}{(\Gamma_1^2(v) + v^2 \Gamma_2^2(v))^{1/2}} dv. \quad (39)$$

Аналогично вычисляются остальные оригиналы:

$$\Phi_T^0(t, z) \equiv L^{-1}\left[\frac{e^{-\omega_2(p)z}}{p}\right] = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty e^{-\phi_1(v)z} \frac{\sin(vt - \phi_2(v)^2)}{v} dv + e^{-\frac{h_g}{2\Lambda}uz}, \quad (40)$$

$$\Phi_T(t, z) \equiv L^{-1}\left[\frac{e^{-\omega_2(p)z}}{2\omega_2(p)}\right] = \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty \frac{\phi_1(v) \cos(vt - \phi_2(v)z) + \phi_2(v) \sin(vt - \phi_2(v)z)}{(\Gamma_1^2(v) + v^2 \Gamma_2^2(v))^{1/2}} dv, \quad (41)$$

$$\begin{aligned}&L^{-1}\left[\frac{1}{2\omega_2(p)} e^{\frac{u_2}{2}(z-\xi)} e^{-\omega_2(p)|z-\xi|}\right] = \\ &= \frac{1}{2\pi i} \int_{\sigma_0 - i\infty}^{\sigma_0 + i\infty} \frac{1}{2\omega_2(p)} e^{\frac{u_2}{2}(z-\xi)} e^{-\omega_2(p)|z-\xi|} e^{pt} dp \equiv e^{\frac{1}{2}u_2(z-\xi)} \Phi_T(t, |z-\xi|),\end{aligned}$$

$$L^{-1}\left[\frac{1}{2\omega_2(p)} e^{\frac{u_2}{2}(z-\xi)} e^{-\omega_2(p)(z+\xi)}\right] \equiv e^{\frac{1}{2}u_2(z-\xi)} \Phi_T(t, z+\xi).$$

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

$$\begin{aligned}\Gamma_2(v) &= \frac{v^3 + v\beta^2(\gamma+1)\gamma}{D_{\text{inter}}(v^2 + \beta^2 \gamma^2)}, \quad \phi_{1,2}(v) = \left(\frac{(\Gamma_1^2(v) + v^2 \Gamma_2^2(v))^{1/2} \pm \Gamma_1^2(v)}{2}\right)^{1/2}, \quad \Gamma_1(v) = \\ &= \frac{u^2 + 4\Lambda X^2}{4\Lambda^2}, \quad \Gamma_2(v) = \frac{Hv}{\Lambda}.\end{aligned}$$

Подставляя выражения (38)–(41) в формулы (35)–(37), получаем аналитическое решение задачи нулевого приближения A_0 , описывающее зависимости концентрации адсорбтива в газовой фазе (межчастичное пространство), температуры и концентрации адсорбата в нанопорах частиц адсорбента вдоль координаты слоя катализатора и во времени для стадий адсорбции ($c_0(t, z)|_{t=0} = 0$, $T^*(p, z)|_{z=0} = \frac{1}{p} T_{in}$) и десорбции ($T^*(p, z)|_{z=0} = T_{in}^*(p)$):

$$c_0(t, z) = c_{in}(0) e^{\frac{u}{2D_{inter}} z} \Phi_c^0(t, z) + e^{\frac{u}{2D_{inter}} z} \int_0^t \frac{d}{d\tau} c_{in}(\tau) \Phi_c^0(t - \tau, z) d\tau + c_0^0 \frac{\gamma}{1 + \gamma} \times$$

$$\times \left(1 + \frac{1}{\gamma} e^{-\beta(\gamma+1)t} - \frac{\gamma+1}{\gamma} e^{\frac{u}{2D_{inter}} z} \Phi_c^0(t, z) \right) + \beta c_0^0 e^{\frac{u}{2D_{inter}} z} \int_0^t e^{-\beta(\gamma+1)(t-\tau)} \Phi_c^0(\tau, z) d\tau, \quad (42)$$

$$T_0(t, z) = T_{in}(0) \Phi_T^0(t, z) + \int_0^t \frac{d}{d\tau} T_{in}(\tau) \Phi_T^0(t - \tau, z) d\tau +$$

$$+ \frac{1}{\Lambda} \int_0^t \int_0^\infty \left(HT_0^0 \mathcal{H}_T(t - \tau; z, \xi) - Q\beta(\mathcal{H}_T(t - \tau; z, \xi) - \right.$$

$$\left. - \beta\gamma \int_0^{t-\tau} e^{-\beta\gamma(t-\tau-s)} \mathcal{H}_T(\tau - s; z, \xi) ds \right) c_0(\tau, \xi) d\xi d\tau, \quad (43)$$

$$a_0(t, z) = \beta \int_0^t e^{-\beta\gamma(t-\tau)} c_0(\tau, z) d\tau. \quad (44)$$

Если $c_{in} = \text{const}$, формула (42) будет иметь вид

$$c_0(t, z) = c_{in} e^{\frac{u_1}{2} z} \Phi_c^0(t, z) +$$

$$+ c_0^0 \frac{\gamma}{\gamma+1} \left(1 + \frac{1}{\gamma} e^{-\beta(\gamma+1)t} - \frac{\gamma+1}{\gamma} e^{\frac{u_1}{2} z} \Phi_c^0(t, z) \right) + \beta c_0^0 e^{\frac{u_1}{2} z} \int_0^t e^{-\beta(\gamma+1)(t-\tau)} \Phi_c^0(\tau, z) d\tau.$$

При переходе к оригиналу по Лапласу в формуле (36) обращения ее первой составляющей осуществлялись с помощью интеграла Дюамеля [13].

Здесь $\mathcal{H}_T(\tau; z, \xi) = e^{-\frac{u_2}{2}(z-\xi)} (\Phi_T(\tau, |z-\xi|) - \Phi_T(\tau, z+\xi))$.

Решение неоднородной краевой задачи n -го приближения A_n^* , $n = \overline{1, \infty}$.

Решениями задач A_n^* (29)–(31) являются следующие функции [13, 14]:

$$c_n^*(p, z) = \int_0^\infty e^{\frac{u_1}{2}(z-\xi)} \left(\frac{e^{-\omega_1(p)|z-\xi|}}{2\omega_1(p)} - \frac{e^{-\omega_1(p)(z+\xi)}}{2\omega_1(p)} \right) \mathcal{F}_{c_n}^*(p, \xi) d\xi, \quad (45)$$

$$T_n^*(p, z) = \int_0^\infty e^{\frac{u_2}{2}(z-\xi)} \left(\frac{e^{-|z-\xi|\omega_2(p)}}{2\omega_2(p)} - \frac{e^{-(z+\xi)\omega_2(p)}}{2\omega_2(p)} \right) \mathcal{F}_{T_n}^*(p, \xi) d\xi, \quad (46)$$

$$a_n^*(p, z) = \frac{\beta}{p + \gamma\beta} \left[c_n^*(p, z) - \left(\sum_{i=0}^{n-1} a_i a_{n-1-i} \right)^*(p, z) \right]. \quad (47)$$

Подставляя значения $\mathcal{F}_{c_n}^*(p, \xi)$ и $\mathcal{F}_{T_n}^*(p, \xi)$ соответственно в формулы (45), (46) и применяя к формулам (45)–(47) интегральный оператор обратного преобразования Лапласа $L^{-1}[\dots]$, получаем формулы обращения для определения составляющих концентраций $c_n(t, z)$, $a_n(t, z)$ и температуры $T_n(t, z)$:

$$c_n(t, z) = \frac{\beta}{D_{\text{inter}}} \int_0^\infty e^{\frac{u_1}{2}(z-\xi)} L^{-1} \left[\frac{e^{-\omega_1(p)|z-\xi|}}{2\omega(p)} - \frac{e^{-\omega_1(p)(z+\xi)}}{2\omega(p)} \right] * \left(\sum_{i=0}^{n-1} a_i a_{n-1-i} \right) (\tau, \xi) d\xi -$$

$$- \frac{\beta}{D_{\text{inter}}} \beta\gamma \int_0^\infty e^{\frac{u_1}{2}(z-\xi)} L^{-1} \left[\frac{1}{p+\beta\gamma} \left(\frac{e^{-\omega_1(p)|z-\xi|}}{2\omega_1(p)} - \frac{e^{-\omega_1(p)(z+\xi)}}{2\omega_1(p)} \right) \right] *$$

$$* \left(\sum_{i=0}^{n-1} a_i a_{n-1-i} \right) (\tau, \xi) d\xi, \quad (48)$$

$$T_n(t, z) = \frac{Q\beta}{\Lambda} \int_0^\infty e^{\frac{u_2}{2}(z-\xi)} \left(L^{-1} \left[\frac{e^{-|z-\xi|\omega_2(p)}}{2\omega_2(p)} - \frac{e^{-(z+\xi)\omega_2(p)}}{2\omega_2(p)} \right] * \right.$$

$$\left. * \left(\sum_{i=0}^{n-1} a_i a_{n-1-i} \right) (t, \xi) - c_n(t, \xi) \right) d\xi +$$

$$- \frac{Q\beta}{\Lambda} \beta\gamma \int_0^\infty e^{\frac{u_2}{2}(z-\xi)} L^{-1} \left[\frac{1}{p+\beta\gamma} \left(\frac{e^{-|z-\xi|\omega_2(p)}}{2\omega_2(p)} - \frac{e^{-(z+\xi)\omega_2(p)}}{2\omega_2(p)} \right) \right] *$$

$$* \left(\sum_{i=0}^{n-1} a_i a_{n-1-i} \right) (t, \xi) - c_n(t, \xi) \right) d\xi, \quad (49)$$

$$a_n(t, z) = \beta L^{-1} \left[\frac{1}{p+\beta\gamma} \right] * L^{-1} \left[c_n^*(p, z) - \left(\sum_{i=0}^{n-1} a_i a_{n-1-i} \right)^*(p, z) \right]. \quad (50)$$

Осуществляя переход к оригиналам по Лапласу в формулах (48)–(50), используя полученные формулы обратных преобразований по Лапласу для их компонентов, получим единственное решение задачи A_n , $n = \overline{1, \infty}$, описывающее временно-пространственные распределения концентраций адсорбтива в газовой фазе, температуры и величины адсорбции (концентрации адсорбтива в микро- и нанопорах частиц адсорбента) для стадий адсорбции десорбции:

$$c_n(t, z) = \frac{\beta}{D_{\text{inter}}} \times$$

$$\times \int_0^\tau \int_0^\infty \left[\mathcal{H}_c(t-\tau; z, \xi) - \beta\gamma \int_0^{t-\tau} e^{-\beta\gamma(\tau-s)} \mathcal{H}_c(s; z, \xi) ds \right] \left(\sum_{i=0}^{n-1} a_i a_{n-1-i} \right) (\tau, \xi) d\xi d\tau, \quad (51)$$

$$T_n(t, z) = \frac{Q\beta}{\Lambda} \int_0^t \int_0^\infty \left(\mathcal{H}_T(t-\tau; z, \xi) - \beta\gamma \int_0^{t-\tau} e^{-\beta\gamma(t-\tau-s)} \mathcal{H}_T(s; z, \xi) ds \right) \times$$

$$\times \left[\sum_{i=0}^{n-1} a_i(\tau, \xi) a_{n-1-i}(\tau, \xi) - c_n(\tau, \xi) \right] d\xi d\tau, \quad (52)$$

$$a_n(t, z) = \beta \int_0^t e^{-\beta\gamma(t-\tau)} \left(c_n(\tau, z) - \sum_{i=0}^{n-1} a_i(\tau, z) a_{n-1-i}(\tau, z) \right) d\tau. \quad (53)$$

Здесь $\mathcal{H}_c(\tau; z, \xi) = e^{-\frac{u_1}{2}(z-\xi)} (\Phi_c(\tau, |z-\xi|) - \Phi_c(\tau, z+\xi))$.

Теорема (о разрешимости линеаризованной системы краевых задач). Если заданные и искомые функции краевых задач $A_0, A_n, n = \overline{1, \infty}$, — оригиналы по Лапласу по временной переменной t и выполняются условия однозначной разрешимости краевых задач в изображениях по Лапласу $A_0^*, A_n^*, n = \overline{1, \infty}$, то решения системы краевых задач $A_0, A_n, n = \overline{1, \infty}$, существуют и единственные и определяются соответственно формулами (42)–(44) и (51)–(53), являющимися составными решениями исходной нелинейной краевой задачи (3)–(8).

Следствие. Для первого приближения решения нелинейной краевой задачи (3)–(8) формулы (51)–(53) имеют вид

$$c_1(t, z) = \frac{\beta}{D_{\text{inter}}} \int_0^t \int_0^\infty \left(\mathcal{H}_c(t-\tau; z, \xi) - \beta\gamma \int_0^{t-\tau} e^{-\beta\gamma(\tau-s)} \mathcal{H}_c(s; z, \xi) ds \right) a_0^2(\tau, \xi) d\xi d\tau,$$

$$T_1(t, z) =$$

$$= \frac{Q\beta}{\Lambda} \int_0^t \int_0^\infty \left(\mathcal{H}_T(t-\tau; z, \xi) - \beta\gamma \int_0^{t-\tau} e^{-\beta\gamma(t-\tau-s)} \mathcal{H}_T(s; z, \xi) ds \right) [a_0^2(\tau, \xi) - c_1(\tau, \xi)] d\xi d\tau,$$

$$a_1(t, z) = \beta \int_0^t e^{-\beta\gamma(t-\tau)} (c_1(\tau, z) - a_0^2(\tau, z)) d\tau.$$

Численное моделирование и анализ

С использованием развитой теории выполнялось моделирование и расчет концентрационных зависимостей неизотермических процессов адсорбции и десорбции в нанопористых катализаторах. Непосредственные расчеты выполнялись для экспериментально исследуемого нанопористого образца [8], геометрические размеры которого: длина $l = 1,5 \cdot 10^{-2}$ м, радиус $R = 0,7 \cdot 10^{-2}$ м. Физические параметры цеолита известны из литературы [8, 9].

На рис. 2 приведена логарифмическая зависимость погрешности $\sigma = \text{abs}(c_{n+1}(t, z) - c_n(t, z)) / c_n(t, z)$ вычисления концентрации $c(t, z)$ в зависимости от номера приближения n . Из рис. 2 видно, что погрешность, принятая в последующих вычислениях, равная $\sigma = 10^{-5}$, достигается посредством не более $n \approx 50$ приближений.

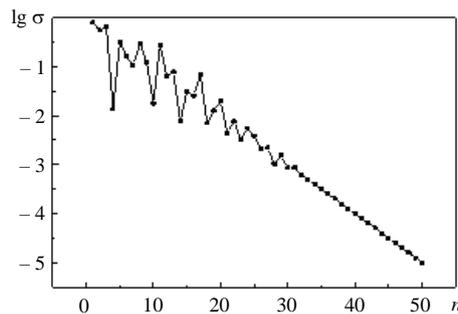


Рис. 2

С использованием развитой теории, и зависимостей (42)–(44), (51)–(53) проведено моделирование концентраций адсорбата (пропана) в газообразной и твердой фазах и температуры внутри образца. На рис. 3, где 1 — 0,25; 2 — 0,5; 3 — 0,75, приведены зависимости концентрации $c(t, z)$ в газовой фазе, рассчитанные при температуре 20°C (а), 50°C (б), 300°C (в) и температуры внутри образца $T(t, z)$ (г) от времени для фиксированных значений z ($z/l = 0,25; 0,5; 0,75$). Как видно из рассчитанных зависимостей концентраций в газообразной фазе во времени (рис. 3, а–в), их общий

характер является качественно подобным: значения безразмерной концентрации адсорбтива $c(t, z)/c_0$ возрастают во времени. На графиках виден эффект незначительного колебания концентрации адсорбтива, но при приближении к состоянию равновесия этот процесс затухает. Также с ростом температуры обнаруженный эффект становится все менее выраженным. Появление этого колебательного эффекта связано с тем, что при малых температурах молекулы адсорбата отталкиваются одна от другой, как это видно из соотношения Ленарда–Джонса. Это вызывает частичное высвобождение нанопор цеолита частью адсорбированных молекул. С ростом температуры силы отталкивания между молекулами ослабевают и упомянутый эффект становится слабо выраженным.

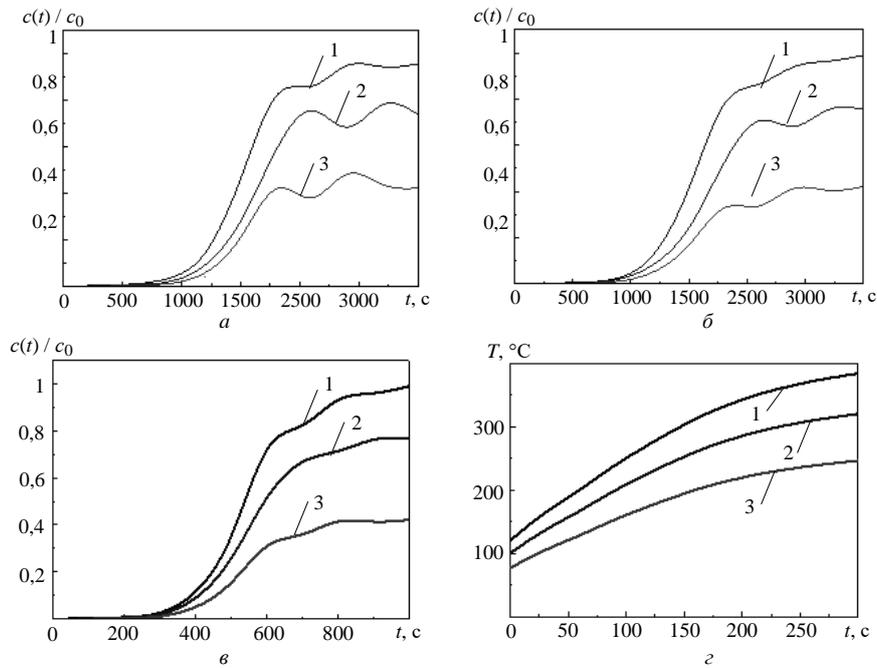
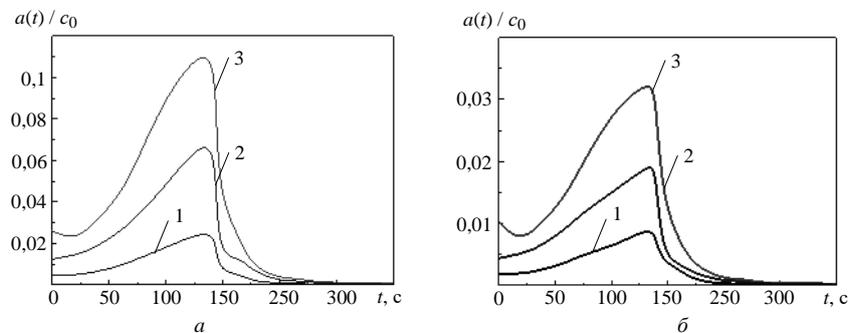


Рис. 3

На рис. 4 (а–г), где 1 — 0,25, 2 — 0,5, 3 — 0,75, приведены результаты расчета концентрации адсорбата в нанопорах цеолита для фиксированных значений ($z/l=0,25; 0,5; 0,75$), рассчитанные при температуре 20°C (а), 50°C (б), 100°C (в), 300°C (г). Из анализа этих зависимостей следует, что их графики имеют характерную особенность: в каждом из них с изменением времени формируется наклонное плато, связанное с ростом концентрации в нанопорах цеолита. После достижения максимума в каждой из зависимостей формируется вертикальная стенка, определяющая с физической точки зрения диапазон времени, за который нанопоры теряют захваченный адсорбтив. С ростом температуры концентрация в нанопорах адсорбента резко уменьшается. Кроме того, максимумы каждой из зависимостей с ростом температуры смещаются в шкале времени вправо. Уменьшение концентрации происходит в течение того же самого интервала времени.



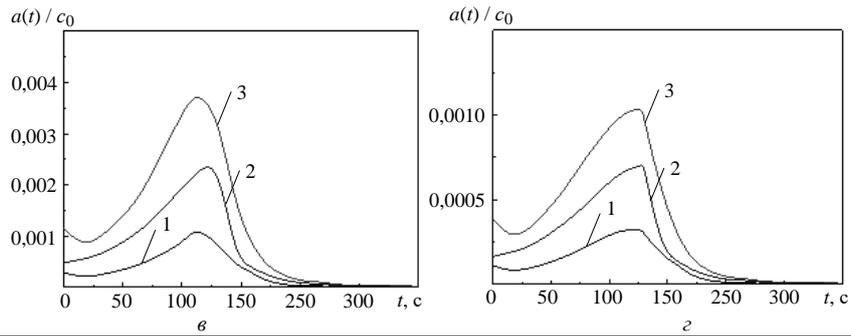


Рис. 4

Заключение

Изложены теоретические основы математического моделирования неизоотермических адсорбции и десорбции в нанопористых катализаторах систем нейтрализации выхлопных газов для нелинейной изотермы Ленгмюра, наиболее полно определяющей механизм адсорбционного равновесия для систем микро- и нанопор класса цеолитов ZSM-5. Реализована эффективная схема линеаризации нелинейной модели. Обоснованы и получены с помощью операционного метода Хевисайда, повышающие качество распараллеливания и оптимизации вычислений высокоскоростные аналитические решения системы линеаризованных краевых задач адсорбции и десорбции в нанопористых средах.

М.Р. Петрик, О.М. Хімич, М.М. Петрик

МОДЕЛЮВАННЯ АДСОРБЦІЇ І ДЕСОРБЦІЇ ВУГЛЕВОДНІВ У НАНОПОРИСТИХ КАТАЛІЗАТОРАХ СИСТЕМ НЕЙТРАЛІЗАЦІЇ ВИХЛОПНИХ ГАЗІВ ІЗ ВИКОРИСТАННЯМ НЕЛІНІЙНОЇ ІЗОТЕРМИ ЛЕНГМЮРА

Викладено теоретичні основи математичного моделювання неізоотермічних адсорбції і десорбції в нанопористих катализаторах систем нейтралізації вихлопних газів для нелінійної ізотерми Ленгмюра, що найбільш повно визначає механізм адсорбційної рівноваги для систем мікро- і нанопор класу цеолітів ZSM-5. Реалізовано ефективну схему лінеаризації нелінійної моделі. Обґрунтовано та отримано за допомогою операційного методу Хевісайда високоскоростні аналітичні розв'язки системи лінеаризованих крайових задач адсорбції і десорбції в нанопористих середовищах.

M.R. Petryk, A.N. Khimich, M.M. Petryk

MODELING OF ADSORPTION AND DESORPTION OF HYDROCARBONS IN NANOPOROUS CATALISATORS OF NEUTRALIZING SYSTEMS OF EXHAUST GASES USING NONLINEAR LANGMUIR ISOTHERM

The theoretical bases of mathematical modeling of nonisothermal adsorption and desorption in nanoporous catalisators of exhaust gas neutralisation systems for the Langmuir's nonlinear isotherm are given. They most fully determine the mechanism

of adsorption equilibrium for micro and nanoporous systems of ZSM-5 zeolite class. The effective scheme of linearization of a nonlinear model is implemented. High-speed analytical solutions of the system of linearized boundary problems of adsorption and desorption in nanoporous media are justified and obtained using the Heaviside's operational method.

1. Euro 5 and Euro 6 standards: reduction of pollutant emissions from light vehicles. Available at: europa.eu/legislation_summaries/environment/air_pollution/128186_es.htm (May 5, 2010).
2. 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.
3. Петрик М.Р., Химич А.Н., Петрик М.М., Фрескард Ж. Моделирование тепломассопереноса, адсорбции и десорбции углеводородов в нанопористых цеолит-катализаторах систем нейтрализации выхлопных газов // Международный научно-технический журнал «Проблемы управления и информатики». — 2018. — № 2. — С. 49–57.
4. Ляшко С.И., Семенов В.В. Об управляемости линейных распределенных систем в классах обобщенных воздействий // Кибернетика и системный анализ. — 2001. — № 1. — С. 18–42.
5. Ляшко С.И., Номировский Д.А., Сергиенко Т.И. Траекторная и финальная управляемость в гиперболических и псевдогиперболических системах с обобщенным воздействием // Там же. — 2001. — № 5. — С. 157–166.
6. Lyashko S.I., Klyushin D.A., Nomirovsky D.A., Semenov V.V. Identification of age — structured contamination sources in ground water // Optimal control of age — structured populations in economy, demography, and the environment (ed. By R. Boucek et al.). — London and New York : Routledge, 2013. — P. 277–292.
7. Kärger J., Ruthven D. Diffusion in zeolites and other microporous solids. — New York : John Wiley & Sons, 1992. — 605 p.
8. Kärger J., Ruthven D., Theodorou D. Diffusion in nanoporous materials. — Hoboken : John Wiley & Sons, 2012. — 660 p.
9. Chen, N.Y., Degnan T.F. and Smith M.C. Molecular transport and reaction in zeolites: design and application of shape selective catalysis. — New York : Wiley-VCH, 1994. — 510 p.
10. Прудников А.П., Бричков Ю.А., Марычев О.И. Интегралы и ряды. Дополнительные главы. — М. : Наука, 1986. — 800 с.
11. Mathematical modelling of diffusion process in microporous media (Numerical analysis and application) / I. Sergienko, M. Petryk, A.N. Khimith, D. Mykhalyk, S. Leclerc, J. Fraissard. — Kyiv : National Academy of Sciences of Ukraine, 2014. — 196 p.
12. Heaviside O. Electromagnetic theory. — London : The Electrician, 1893. — **1-3**. — E.C.
13. Lavrentiev M.A., Shabat B.V. Methods of theory of functions of a complex variable. — М. : Наука, 1973. — 736 p.
14. The competitive diffusion of gases in a zeolite bed: NMR and slice procedure, modelling ANMD 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.

Получено 10.04.2018