

УДК 519.6

М.Р. ПЕТРИК, Д.М. МИХАЛИК, О.Ю. ПЕТРИК

Тернопільський національний технічний університет імені Івана Пулюя

М.І. ШИНКАРИК

Тернопільський національний економічний університет

**МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ДВОКОМПОНЕНТНОЇ ДЕСОРБЦІЇ В  
НАНОПОРИСТОМУ СЕРЕДОВИЩІ**

*Розглянуто проблему математичного моделювання та дослідження кінетики десорбції в нанопористому середовищі, яка враховує масоперенос на двох рівнях – на рівні між частинками середовища та в самих частинках. Побудовано точний аналітичний розв'язок з використанням операційного числення. Проведено числове моделювання основних кінетичних параметрів процесу двоконпонентної десорбції.*

*Ключові слова: математичне моделювання, десорбція, кінетичні параметри, інтегральні перетворення*

М.Р. ПЕТРИК, Д.М. МИХАЛИК, О.Ю. ПЕТРИК

Тернопольский национальный технический университет имени Ивана Пулюя

М.И. ШИНКАРИК

Тернопольский национальный экономический университет

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ ДЕСОРБЦИИ В  
НАНОПОРИСТОЙ СРЕДЕ**

*Рассмотрена проблема математического моделирования и исследования кинетики десорбции в нанопористых среде, которая учитывает массоперенос на двух уровнях - уровне между частицами среды и в самих частицах. Построено точное аналитическое решение с использованием операционного исчисления. Проведено численное моделирование основных кинетических параметров процесса двухкомпонентной десорбции.*

*Ключевые слова: математическое моделирование, десорбция, кинетические параметры, интегральные преобразования*

M.R. PETRYK, D.M. MYKHALYK, O.Y. PETRYK

Ternopil National Ivan Pul'uj Technical University

M.I. SHYNKARYK

Ternopil National Economic University

**MATHEMATICAL MODELING OF BINARY DESORPTION  
IN NANOPOROUS MEDIA**

*The problem of mathematical modeling of desorption kinetics in nanoporous medium, which take into account mass transport on two levels - the level of protection between the particles and in the particles itself has been studied. An exact analytical solution using operational calculus has been build. Numerical modeling of the main kinetic parameters of the two-desorption process has been conducted.*

*Keywords: mathematical modeling, desorption, kinetic parameters, integral transforms*

**Постановка проблеми**

Створення сучасних ресурсо- та енергозберігаючих технологій в галузі хімічної, фармацевтичної, харчової промисловостей ставить ряд задач по вивченню процесів десорбції матеріалів. Нестационарної процес десорбції в насиченому молекулами сорбату порах адсорбенту є зворотнім до адсорбції ним вхідного потоку газу чи рідини і відбувається за рахунок внутрішніх градієнтів концентрацій в мікро- і макропорах сорбенту, як правило нагрітого до температури, що забезпечує режим протікання десорбції. Опис кінетики в значній мірі опирається на використанні подібності елементів уявлень кінетики адсорбції [1]. Маючи якісно розроблену математичну модель адсорбції, можна скористатись основними балансовими рівняннями, враховуючи основні напрями переносу субстанції, специфіку початково-крайових умов та умов рівноваги, можна у такий спосіб отримати якісну модель десорбції. Основними припущеннями побудови моделі десорбції на основі інтегральної схематизації процесу та ленгмюрівською ізотермою десорбції є наступні: десорбований потік газу рухається вздовж координати товщини нанопористого каталітичного середовища, попередньо нагрітого до температури десорбції, що відповідає десорбційній здатності адсорбційного каталізатора; здійснюється вздовж товщини пласти нанопористого середовища; десорбційний перенос адсорбтиву здійснюється за законом Фіка-Нернста; фазовий перехід адсорбтиву із простору мікро- і нанопорів середовища в міжчастинковий простір має рівноважний характер і визначається на основі опуклої ізотерми десорбції Ленгмюра.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій**

Дослідження, що проводяться у цій області, як правило розглядають молекулярний транспорт окремих речовин в пористому середовищі, зумовлений масопереносом на макрорівні без врахування істотного впливу ефектів і особливостей мікро- і нанопереносу в частинках [2-4], які, як відомо, є лімітуючим і визначальним фактором загальною кінетики [2]. При цьому, головні проблеми міжмолекулярної взаємодії, що мають місце в реальних системах багатокомпонентної дифузії речовин, зважаючи на принцип Ленгмюра-Хіншенвуда [2], практично не досліджені. В попередніх працях авторів розроблено математичні моделі, методи числового моделювання та ідентифікації кінетичних параметрів для процесів адсорбції в цеолітних нанопористих середовищах [5-8].

**Мета роботи**

Метою роботи є математичне моделювання двокомпонентної десорбції в нанопористому середовищі з врахуванням як міжчастинкового масопереносу, так і ефекту масопереносу в порах частинок.

**Постановка задачі**

Розглядається складна система масопереносу двох дифундованих компонент в каталітичному середовищі мікрочастинок нанопористої структури. Процеси дифузії в таких системах визначаються двома типами масопереносу: дифузія в макропори в межчастинковому просторі (intercrystallite space), і дифузійною в мікро- і нанопорах частинок - кристалітів (intraparticle space). Нанопористий шар товщиною  $l$  складається з великої кількості пористих частинок, що розглядаються як мікроструктури сферичної форми радіуса  $R$  ( $0 < R < l < \infty$ ), які містять компоненти адсорбату (рис.1). Процес дифузії для двох газів здійснюється в осьовому напрямку  $z$  простору макропор (від  $l$  до  $0$ ) і в радіальному просторі мікропор для кожної частки (від  $R$  до  $0$ ). Приймаються такі допущення: градієнти концентрацій у макропорах і мікропорах еволюють до настання рівноваги; теплові ефекти є незначними; дифузія відбувається за законом Генрі; всі нанопористі частинки мають однаковий розмір і є щільно упаковані для кожного шару середовища [1-3].

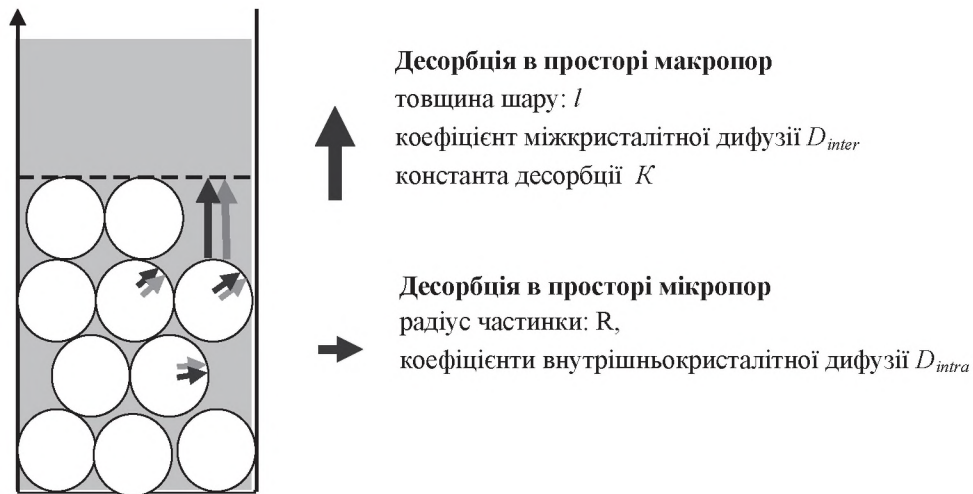


Рис. 1 Схематизація двокомпонентної десорбції в середовищі пористих частинок

Математична модель, що описує кінетику десорбції газів в розглядуваній системі з урахуванням зазначених фізичних факторів може бути описана, як наступна задача.

На областях  $\Omega_T = (0, T) \times \Omega$ ,  $(\Omega = (0, L), 0 < L = 1)$  концентрації  $C_s(t, Z)$ ,  $Q_s(t, X, Z)$ , задовольняють системі рівнянь в частинних похідних

$$\frac{\partial C_s(t, Z)}{\partial t} = \frac{D_{inter_s}}{l^2} \frac{\partial^2 C_s}{\partial Z^2} + e_{inter} K_s \frac{D_{intra_s}}{R^2} \left( \frac{\partial Q_s}{\partial X} \right)_{X=l}, \tag{1}$$

$$\frac{\partial Q_s(t, X, Z)}{\partial t} = \frac{D_{intra_s}}{R^2} \left( \frac{\partial^2 Q_s}{\partial X^2} + \frac{2}{X} \frac{\partial Q_s}{\partial X} \right) \tag{2}$$

Початкові умови

$$C_s(t=0, Z) = 1; \quad Q_s(t=0, X, Z) = Q_{s\infty}; \quad X \in (0, 1), Z \in \Omega, \tag{3}$$

Крайові умови для концентрацій  $C_s$



$$C_s(t, l) = 0, \quad \frac{\partial C_s}{\partial Z}(t, Z = 0) = 0, \quad t \in (0, T); \quad (4)$$

Крайові умови для кожної точки  $(Z, t) \in \Omega_T$  для концентрацій  $Q_s$  по радіусу частинки  $X$  :

$$\frac{\partial}{\partial X} Q_s(t, X = 0, Z) = 0 \quad (\text{умова симетрії}), \quad (5)$$

$$Q_s(t, X = l, Z) = C_s(t, Z) \quad (\text{умова рівноваги}), \quad t \in (0, T), \quad Z \in \Omega; \quad (6)$$

Рівняння (1) описує масоперенос в просторі макропор, а рівняння (2) – дифузію в просторі мікропор сферичних складових частинок з радіусом  $R$  і центром в точці  $Z \in \Omega$ .

Точний аналітичний розв'язок задачі (1)-(6) (для моделювання концентрацій в припущенні, що коефіцієнти  $D_{\text{intra}_s}$ ,  $D_{\text{inter}_s}$  є відомі) можна побудувати з використанням операційного методу Гевісайда [9].

В припущенні що шукані функції  $C_s$  і  $N_s$  ( $N_s = X \cdot Q_s$ ), як розподіли концентрацій від часу та координати є оригіналами по Лапласу, то розв'язок рівняння (2) в зображеннях матиме вигляд [10]

$$N_s^*(p, X, Z) = C_s^*(p, Z) \frac{\text{sh}\left(R\sqrt{\frac{p}{D_{\text{intra}_s}}}\right) X}{\text{sh}\left(R\sqrt{\frac{p}{D_{\text{intra}_s}}}\right)} + \int_0^1 E_s^*(p, X, \zeta) Y_s(1/2) d\zeta, \quad s = \overline{1, 2}, \quad (7)$$

де функція впливу Коші має вигляд:

$$E_s^*(p, X, \zeta) = \frac{1}{R\sqrt{\frac{p}{D_{\text{intra}_s}}}} \begin{cases} \text{sh}\left(R\sqrt{\frac{p}{D_{\text{intra}_s}}}(1-\zeta)\right) \frac{\text{sh}\left(R\sqrt{\frac{p}{D_{\text{intra}_s}}}\right) X}{\text{sh}\left(R\sqrt{\frac{p}{D_{\text{intra}_s}}}\right)}, & 0 < X < \zeta < 1 \\ \text{sh}\left(R\sqrt{\frac{p}{D_{\text{intra}_s}}}(1-X)\right) \frac{\text{sh}\left(R\sqrt{\frac{p}{D_{\text{intra}_s}}}\right) \zeta}{\text{sh}\left(R\sqrt{\frac{p}{D_{\text{intra}_s}}}\right)}, & 0 < \zeta < X < 1 \end{cases} \quad (8)$$

Повертаючись в (8) до оригіналу за Лапласом з використанням теореми Гевісайда про розвинення в ряд, отримаємо [9]:

$$E_s(t, X, \zeta) = L^{-1}[E_s^*(p, X, \zeta)] = \frac{2D_{\text{intra}_s}}{R^2} \sum_{k=0}^{\infty} \begin{cases} (-1)^{k+1} \sin(\eta_k(1-\zeta)) \sin(\eta_k X) e^{-D_{\text{intra}_s} \eta_k^2 t}, & 0 < \zeta < X < 1 \\ (-1)^{k+1} \sin(\eta_k(1-X)) \sin(\eta_k \zeta) e^{-D_{\text{intra}_s} \eta_k^2 t}, & 0 < X < \zeta < 1 \end{cases}, \quad (9)$$

де  $\eta_k = k\pi$ ,  $k = \overline{0, \infty}$ .

Роблячи підстановку отриманого розв'язку  $N_s(p, X, Z)|_{X=l} = C_s(p, Z)$  в рівняння для міжчастинкової десорбції отримаємо:

$$\frac{d^2 C_s^*}{dZ^2} - \gamma_s^2(p) C_s^* = -\frac{l^2}{D_{\text{inter}_s}} C_{s_\infty}(Z), \quad (10)$$

$$\gamma_s^2(p) = \frac{3}{e_{\text{inter}}} \frac{l^2}{R^2} \frac{D_{\text{intra}_s}}{D_{\text{inter}_s}} \left( \frac{e_{\text{inter}}}{3} \frac{R^2}{D_{\text{intra}_s}} p - R\sqrt{\frac{p}{D_{\text{intra}_s}}} \text{cth}\left(R\sqrt{\frac{p}{D_{\text{intra}_s}}}\right) + 1 \right). \quad (11)$$

Загальний розв'язок рівняння (10) з врахуванням крайових та початкових умов має вигляд [9]:

$$C_s^*(p, Z) = -\frac{l^2}{D_{\text{inter}_s}} \int_0^1 K_s^*(p, Z, \xi) C_{s_\infty}(\xi) d\xi, \quad s = \overline{1, 2}. \quad (12)$$

де  $K_s^*(p, Z, \xi)$  - функція Коші

Повертаючись в (12) до оригіналу за Лапласом з використанням теореми Гевісайда про розвинення в ряд, отримаємо [9]:

$$K_s(t, Z, \xi) = \begin{cases} -\sum_{k=1}^{\infty} e^{-\frac{D_{int r a_s} \tilde{\beta}_k^2 t}{R^2}} \frac{\sin(\gamma_s(\tilde{\beta}_k)(1-\xi)) \cos(\gamma_s(\tilde{\beta}_k)Z)}{\cos(\gamma(\tilde{\beta}_k)) \tilde{\gamma}(\tilde{\beta}_k)}, & 0 < Z < \xi < 1 \\ -\frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{k=1}^{\infty} e^{-\frac{D_{int r a_s} \beta_{jn}^2 t}{R^2}} \frac{\sin(\gamma_s(\beta_{jn})(1-Z)) \cos(\gamma_s(\beta_{jn})\xi)}{(2n-1)(-1)^n \tilde{\gamma}(\beta_{jn})}, & 0 < \xi < Z < 1 \end{cases} \quad (13)$$

тут  $\tilde{\beta}_k, k = \overline{1, \infty}$  є коренями трансцендентного рівняння  $\frac{e_{inter}}{3} \beta^2 - \beta \operatorname{ctg} \beta + 1 = 0$ ,

В результаті, розв'язок задачі (1)-(6) для функції  $C_s(t, Z)$  набуде вигляду:

$$C_s(t, Z) = \frac{l^2}{D_{inter_s}} \int_0^1 K_s(t, Z, \xi) C_{s_0}(\xi) d\xi, \quad s = \overline{1, 2}. \quad (14)$$

Тоді, функцію  $Q_s$ , зважаючи, що  $N_s = X \cdot Q_s$ , можна записати у вигляді

$$N_s(p, X, Z) = C_s(p, Z) \frac{l^2}{D_{inter_s}} \int_0^1 K_s(t, Z, \xi) \frac{\sin(\beta X)}{\sin(\beta)} C_{s_0}(\xi) d\xi + \int_0^1 E_s(p, X, \zeta) Y_s(1/2) d\zeta, \quad s = \overline{1, 2}, \quad (15)$$

де функції впливу Коші у міжчастинковому просторі  $E_s(p, X, \zeta)$  та внутрішньочастинковому просторі  $K_s(t, Z, \xi)$  для кожної із десорбованих компонент визначаються відповідно формулами (8) і (13) відповідно.

Таким чином, в результаті побудовано розв'язок прямої задачі багатокомпонентної десорбції (1)-(6), що визначається формулами (14) та (15).

### Висновки

Для математичної моделі десорбції, яка враховує масоперенос на двох рівнях – на рівні між частинками середовища та в самих частинках, побудовано точний аналітичний розв'язок з використанням методів операційного числення. Отриманий розв'язок моделі може бути використаний для задачі ідентифікації кінетичних параметрів десорбції, і зокрема дифузійних коефіцієнтів, що дозволить суттєво підвищити точність числового моделювання.

### Список використаної літератури

1. Золотарев П.П. О некоторых теоретических моделях кинетики сорбции и десорбции и их взаимосвязи // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10. Вып. 6. С.853-863
2. Kärger, J. Diffusion fundamentals / Kärger, J., Grinberg F., Heitjans P. – Leipziger Unviersite, Leipzig, 2005. – 615p.
3. Gladen L.F., Mantle M.D. and Sederman J. Handbook of Heterogeneous Catalysis, 2nd Edition Eds: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp, Wiley-VCH, Weinheim. 2008.
4. N'Gokoli-Kekele P. An analytical study of molecular transport in a zeolite crystallite bed / N'Gokoli-Kekele P., Springuel-Huet, M.-A., Fraissard J. // Adsorption. – 2002. – 8(3). – P. 35-44.
5. Petryk M. Mathematical modeling and visualization of gas transport in a zeolite bed using a slice selection procedure / Petryk M., Leclerc S., Canet D., Fraissard J. // Diffusion Fundamentals. – 2007. – 4. – P. 11.1-11.23.
6. M. Petryk The Competitive Diffusion of Gases in a zeolite bed: NMR and Slice Procedure, Modelling and 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.- Vol. 119.- Issue 47. – 26519–26525.
7. Petryk M. Parameter Identification of Competitive Diffusion of Nanoporous Particles Media Using Gradient Method and the Heviside's Operational Method // Radioelectronics & Informatics Journal. – 2015. – Volume 68. – Issue 1. – P. 30–36. (IEEE, Computer Society USA, TTTC, ISSN).
8. Petryk M. et al. Mathematical Modeling and Research for Diffusion Process in Multilayer and Nanoporous Media. Fluid Transport in Nanoporous Materials. (W.C. CONNER and J. FRAISSARD, eds.), NATO Science Series, Series II : Mathematics, Physics and Chemistry, Springer Publishers, Netherlands – 2006 - vol. 219, P.685-655.
9. Лыков А.В. Тепломассообмен (Справочник). - М.: Энергия, 1971. - 560с.
10. Ленюк М.П. Интегральные перетворення Фур'є, Бесселя із спектральним параметром в задачах математичного моделювання масопереносу в неоднорідних і нанопористих середовищах / Ленюк М.П., Петрик М.Р. К. Наукова думка, 2000. – 372 с.