

УДК 519.6

В. Дейнека<sup>1</sup>, докт. фіз.-мат. наук; М. Петрик<sup>2</sup>, канд. техн. наук;  
Д. Михалик<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Інститут кібернетики ім. В.М. Глушкова НАН України

<sup>2</sup>Тернопільський національний технічний університет імені Івана Пулюя

## ІДЕНТИФІКАЦІЯ КІНЕТИЧНИХ ПАРАМЕТРІВ АДСОРБЦІЇ В НЕОДНОРІДНИХ БАГАТОСКЛАДОВИХ НАНОПОРИСТИХ СЕРЕДОВИЩАХ ІЗ ВИКОРИСТАННЯМ ІНТЕГРАЛЬНОГО ПІДХОДУ ОЦІНЮВАННЯ ВПЛИВУ МІКРОПЕРЕНОСУ

**Резюме.** Для математичної моделі масопереносу в неоднорідних багатоскладових нанопористих середовищах з інтегральним урахуванням впливу мікропереносу побудовано її аналітичний розв'язок із використанням інтегральних перетворень Фур'є та Лапласа. Виконано постановку та побудову прямої та спряженої задач ідентифікації внутрішніх кінетичних параметрів масопереносу, на основі чого, з використанням результатів натурних експериментів адсорбції бензолу, здійснено визначення наведених профілів кінетичних комплексів дифузії у внутрішньочастинковому просторі каталітичного середовища. Виконано побудову концентраційних профілів процесу адсорбції на основі отриманих розподілів кінетичних комплексів та проведено їх порівняння з експериментальними.

**Ключові слова:** математична модель, параметрична ідентифікація, пряма і спряжена початково-крайові задачі, адсорбційний масоперенос, інтегральне перетворення Фур'є, операційний метод Гевісайда, нанопористе середовище, градієнт функціоналу-нев'язки.

V. Deineka, M. Petryk, D. Mykhalyk

## IDENTIFICATION OF KINETIC PARAMETERS OF ADSORPTION IN HETEROGENEOUS MULTICOMPONENT NANOPOROUS MEDIUM WITH INTEGRATED APPROACH MICROPOROUS ASSESSMENT

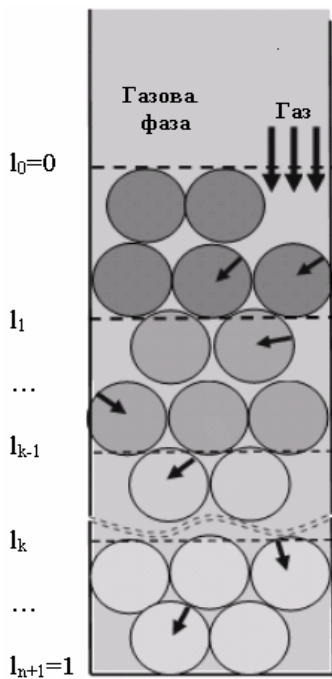
**The summary.** Analytical solution of mathematical model of mass transfer in heterogeneous nanoporous medium with integrated microporous assessment, using Laplace and Fourier transformations, has been built. Formulation and construction of direct and conjugated identification problems for inner kinetic parameters of mass transfer has been made. The reduced diffusion complex of intraparticle space of catalytic medium, using experimental data of benzen adsorption, has been identified. Concentration's profiles for adsorption has been built, according to obtained coefficients distributions, and has been compared with corresponding experimental curves.

**Key words:** mathematical model, adsorption mass transfer, identification diffusion coefficients, Fourier transformation, Heaviside method, nanoporous medium, functional-residue.

**Вступ.** Застосування до складних багатокомпонентних процесів та систем, до яких зокрема відносяться і процеси адсорбційного масопереносу в багатоскладових нанопористих середовищах частинок, методів ідентифікації внутрішніх кінетичних параметрів дозволяє істотно підвищити якість моделювання фізичної картини досліджуваних систем, на основі чого можна здійснювати оптимальне керування фізичними процесами та істотно знизити витрати на їх експериментальне дослідження. Питання моделювання масопереносу в мікропористих середовищах із різними характеристиками поглинання розглядалися в працях [1–10]. У працях [5–10] виконано теоретичне обґрунтування та наведено результати моделювання систем дворівневого адсорбційного масопереносу в неоднорідних середовищах каталітичних мікропористих частинок. У роботах [11–13] із використанням теорії оптимального керування станом

складних систем [14, 15] виконані постановки прямих та спряжених крайових задач для отримання градієнтів функціоналів-нев'язок і виконано ідентифікацію параметрів внутрішньої кінетики переносу та відновлення середніх (на виділених проміжках часу), розподілів значень коефіцієнтів дифузії для внутрішньочастинкового переносу з використанням результатів експериментальних досліджень [2]. Розглянемо застосування вказаного підходу для моделей адсорбційного переносу, що використовують інтегральний підхід оцінювання кінетики на мікрорівні.

**Математичний опис проблеми.** Розглядається масоперенос в неоднорідному  $n$ -інтерфейсному по координаті  $z$  нанопористому середовищі, що складається з системи  $n+1$  секторів, заповнених частинками пористих матеріалів, з різними фізичними характеристиками на кожному з секторів (рис.1).



Дифузія в макropорах міжчастинкового простору:

$\ell$  – довжина ложка;

$\Delta l_k = l_k - l_{k-1}$  – товщина  $k$ -го сектора;

$D_k$  – коефіцієнт дифузії.

Дифузія в мікропорах внутрішньочастинкового простору:

$\beta_k \gamma_k$  – приведений внутрішньокінетичний комплекс;

$\beta_k$  – коефіцієнт масообміну;

$\gamma_k$  – константа адсорбції.

Рисунок 1. Схематизація дифузії і молекулярного транспорту в неоднорідному мікропористому каталітичному цеоліт-ложі

Математична модель такого переносу з урахуванням фізичних передумов, викладених в [6-8, 16], описана у вигляді змішаної крайової задачі: побудувати

обмежений в області  $D_n = \left\{ (t, z) : t > 0, z \in \bigcup_{k=1}^{n+1} (l_{k-1}, l_k), l_0 = 0, l_{n+1} = \infty \right\}$  розв'язок системи

диференціальних рівнянь в частинних похідних

$$\frac{\partial C_k(t, z)}{\partial t} + \frac{\partial a_k(t, z)}{\partial t} = D_k \frac{\partial^2 C_k}{\partial z^2}, \quad (1)$$

$$\frac{\partial a_k}{\partial t} = \beta_k (C_k - \gamma_k a_k), \quad (2)$$

що задовольняють початковим умовам

$$C_k(t, z)_{t=0} = C_{0k}(z), \quad a_k(t, z)_{t=0} = a_{0k}(z), \quad (3)$$

крайовим умовам

$$\frac{\partial}{\partial z} C_1(t, z)|_{z=0} = 0, \quad [\alpha_{22}^{n+1} \frac{\partial}{\partial z} + \beta_{22}^{n+1}] C_{n+1}(t, z)|_{z=l_{n+1}} = \omega_{l_{n+1}}(t) \quad (4)$$

і системі умов інтересних взаємодій по координаті  $z$

$$\left[ [\alpha_{j1}^k \frac{\partial}{\partial z} + \beta_{j1}^k] C_k(t, z) - [\alpha_{j2}^k \frac{\partial}{\partial z} + \beta_{j2}^k] C_{k+1}(t, z) \right]_{z=l_k} = 0, \quad k = \overline{1, n}, \quad j = \overline{1, 2}. \quad (5)$$

Тут  $C_k, a_k$  – концентрації дифундованої маси в макропорах міжчастинкового простору та в мікропорах частинок (міжчастинковому просторі) для  $k$ -го сегмента неоднорідного середовища;  $D_k, \eta_k^2$  – коефіцієнт молекулярної дифузії і константа дисипації маси в макропорах міжчастинкового простору для  $k$ -го сегмента середовища;  $\beta_k, \gamma_k$  – коефіцієнт масообміну, що лімітує дифузію та молекулярний транспорт у порах частинок і константа адсорбції внутрішньочастинкового простору для  $k$ -го сегмента середовища;  $\alpha_{ij}^k \beta_{ij}^k, i, j = \overline{1, 2}$  – коефіцієнти, що визначають в узагальненому вигляді можливі типи крайових умов і системи умов інтерфейсних взаємодій,  $k = \overline{1, n+1}$ .

**Загальна схема побудови аналітичного розв'язку моделі.** Математичне обґрунтування існування і єдиності, а також методики побудови шуканого розв'язання моделі наведено в [6].

Виходячи з умов, що задані  $\omega_{l_{n+1}}(t), f_k(t, z)$  і шукані  $C(t, z), a(t, z)$  вектор-функції є оригіналами по Лапласу, застосуємо до неоднорідної крайової задачі (1)–(5) інтегральне перетворення Лапласа по змінній  $t$  [17]. У результаті отримаємо таку крайову задачу: побудувати обмежений на множині

$$I_n = \left\{ z : z \in \bigcup_{k=1}^{n+1} (l_{k-1}, l_k), l_0 = 0, l_{n+1} < \infty \right\} \text{ розв'язок системи рівнянь}$$

$$p \cdot C_k^*(p, z) + p \cdot a_k^*(p, z) = D_k \frac{d^2 C_k^*}{dz^2} + C_{0k}(z) + a_{0k}(z), \quad (6)$$

$$p \cdot a_k^* - a_{0k}(z) = \beta_k (C_k^* - \gamma_k a_k^*), \quad (7)$$

з крайовими умовами

$$\frac{d}{dz} C_1^*(p, z)|_{z=0} = 0, \quad [\alpha_{22}^{n+1} \frac{\partial}{\partial z} + \beta_{22}^{n+1}] C_{n+1}^*(p, z)|_{z=l_{n+1}} = \omega_{l_{n+1}}^*(p) \quad (8)$$

і системою умов інтерфейсних взаємодій

$$\left[ [(\alpha_{j1}^k \frac{d}{dz} + \beta_{j1}^k)] C_k^*(p, z) - (\alpha_{j2}^k \frac{d}{dz} + \beta_{j2}^k) C_{k+1}^*(p, z) \right]_{z=l_k} = 0, \quad k = \overline{1, n}, \quad j = \overline{1, 2}. \quad (9)$$

Виражаючи функцію  $C_k^*(p, z)$  рівняння (7) через функцію  $a_k^*(p, z)$ , отримаємо

$$C_k^*(p, z) = \frac{1}{\beta_k} [(p + \beta_k \gamma_k) a_k^* - a_{0k}(z)],$$

(10)

Підставимо в (6) граничні умови (8) і систему інтерфейсних умов (9). У результаті отримаємо крайову задачу зі спектральним параметром Лапласа: побудувати обмежений в області  $I_n = \left\{ z : z \in \bigcup_{k=1}^{n+1} (l_{k-1}, l_k), l_0 = 0, l_{n+1} < \infty \right\}$  розв'язок системи рівнянь

$$\frac{d^2 a_k^*}{dz^2} - q_k^2(p) a_k^*(p, z) = -F_k^*(p, z), \quad (11)$$

з граничними умовами

$$\frac{d}{dz} a_1^*(p, z)|_{z=0} = 0, \quad [\bar{\alpha}_{22}^{n+1} \frac{\partial}{\partial z} + \bar{\beta}_{22}^{n+1}] a_{n+1}^*(p, z)|_{z=l_{n+1}} = \omega_{n+1}^*(p) \quad (12)$$

і системою умов інтерфейсних взаємодій

$$\left[ [(\bar{\alpha}_{j1}^k \frac{d}{dz} + \bar{\beta}_{j1}^k)] a_k^*(p, z) - (\bar{\alpha}_{j2}^k \frac{d}{dz} + \bar{\beta}_{j2}^k) a_{k+1}^*(p, z) \right]_{z=l_k} = \omega_{jk}, \quad k = \overline{1, n}, j = \overline{1, 2}, \quad (13)$$

де

$$F_k^*(p, z) = \frac{1}{D_k} a_{0k}(z) + \frac{1}{D_k(p + \beta_k \gamma_k)} \left[ \beta_k \cdot C_{o_k}(z) + \left( \beta_k(1 - \gamma_k) + \eta_k^2 - D_k \frac{d^2}{dz^2} \right) a_{0k}(z) \right], \quad (14)$$

$$\omega_{jk} = \left[ \frac{1}{\beta_k} \left( \alpha_{j1}^k \frac{d}{dz} + \beta_{j1}^k \right) a_{0k}(z) - \frac{1}{\beta_{k+1}} \left( \alpha_{j2}^k \frac{d}{dz} + \beta_{j2}^k \right) a_{0_{k+1}}(z) \right]_{z=l_k}, \quad (15)$$

$$\omega_{n+1}^*(p) = \frac{1}{\beta_{n+1}} [\omega_{n+1}^*(p) + (\alpha_{22}^{n+1} \frac{d}{dz} + \beta_{22}^{n+1}) a_{0_{n+1}}(z)|_{z=l_{n+1}}] \equiv \frac{1}{\beta_{n+1}} [\omega_{n+1}^*(p) + \omega_{n+1,1}], \quad (16)$$

$$q_k^2(p) = \frac{1}{D_k(p + \beta_k \gamma_k)} \left[ p^2 + p(\beta_k(1 + \gamma_k) + \eta_k^2) + \beta_k \gamma_k \cdot \eta_k^2 \right], \quad (17)$$

$$\bar{\alpha}_{jm}^k = \alpha_{jm}^k \frac{p + \beta_s \gamma_s}{\beta_s}; \bar{\beta}_{jm}^k = \beta_{jm}^k \frac{p + \beta_s \gamma_s}{\beta_s} + \gamma_{jm}^k \cdot p; k = \overline{1, n}; j, m = \overline{1, 2}; s = \{k, k+1\}.$$

Тут  $p$  – комплексозначний спектральний параметр перетворення Лапласа, присутній у граничних й інтерфейсних умовах. Індeksi  $i, m$  в умовах системи  $n$ -інтерфейсної взаємодії визначають тип інтерфейсної умови для  $j$ -го інтерфейсу: при  $i=1$  маємо першу умову, при  $i=2$  – другу. Значення індексу  $m=1$  відповідає лівій частині інтерфейсної умови (на границі  $z = l_{k-0} + 0$ ),  $m=2$  – правій частині умови (на границі  $z = l_{k+0} + 0$ ).

В припущенні однозначного розв'язку крайової задачі (11)–(13), зафіксувавши гілку дволісної функції, на якій унаслідок властивостей функцій, що утворюють фундаментальну систему розв'язків рівняння (11), розв'язок неоднорідної крайової задачі з системою  $n$ -інтерфейсних взаємодій (11)–(13) отримуємо, за допомогою методу фундаментальних функцій Коші [17],

$$a_k^*(p, z) = W_{n+1_k}^*(p, z) \cdot \omega_{n+1}^*(p) + \sum_{j=1}^n \left[ R_{1_{k,j}}^*(p, z) \cdot \omega_{1_j} + R_{2_{k,j}}^*(p, z) \cdot \omega_{2_j} \right] + \sum_{j=1}^{n+1} \int_{l_{j-1}}^{l_j} H_{k,j}^*(p, z, \xi) \cdot F_j^*(p, \xi) d\xi, \quad k = \overline{1, n+1}, \quad l_0 = 0, \quad (18)$$

Особливими точками головних розв'язків крайової задачі (11)–(13)  $R_{m_{kj}}^*(p, z)$ ,  $m = \overline{1, 2}$ ,  $H_{k, k_1}^*(p, z, \xi)$  є точки галуження  $p = \infty$  і  $p_{1,2} = -\frac{1}{2} [S_1 \pm \sqrt{S_2}] < 0$ ,  $S_1 = \beta_k (1 + \gamma_k) + \eta_k^2$ ,  $S_2 = (\eta_k - \beta_k \gamma_k)^2 = \beta_k [\beta_k (1 + 2\gamma_k) + 2\eta_k^2] > 0$ . Отже, при переході до оригіналів по Лапласу інтеграл по контуру Бромвіча можна замінити інтегралом по уявній осі [17]:

$$\begin{aligned} R_{m_{kj}}(t, z) &= L^{-1} [R_{m_{kj}}^*(p, z)] = \frac{1}{2\pi i} \int_{\sigma-i\infty}^{\sigma+i\infty} R_{m_{kj}}^*(p, z) \cdot e^{pt} dp = \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} R_{m_{kj}}^*(is, z) \cdot e^{ist} ds = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \operatorname{Re} [R_{m_{kj}}^*(is, z) \cdot e^{ist}] ds, m = \overline{1, 2}; \\ W_{n+1}^*(t, z) &= L^{-1} [W_{n+1}^*(p, z)] = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \operatorname{Re} [W_{n+1}^*(is, z) \cdot e^{ist}] ds; \\ H_{k, k_1}^*(t, z, \xi) &= L^{-1} [H_{k, k_1}^*(p, z, \xi)] = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \operatorname{Re} [H_{k, k_1}^*(is, z, \xi) \cdot e^{ist}] ds. \end{aligned} \tag{19}$$

У результаті, з урахуванням формул (19), єдиний розв'язок вихідної неоднорідної крайової задачі (1)–(5) має такий вигляд:

$$\begin{aligned} a_k(t, z) &= \\ &= \frac{1}{\beta_{n+1}} \int_0^t W_{n+1k}(t-\tau, z) \cdot [\omega_{n+1}(\tau) + \omega_{n+1,1}] d\tau + \sum_{j=1}^n \int_0^t [R_{1kj}(t-\tau, z) \cdot \omega_{1j}(\tau) + R_{2kj}(t-\tau, z) \cdot \omega_{2j}(\tau)] d\tau + \\ &+ \int_0^t \sum_{k_1=1}^{l_{k_1-1}} \int_{z_{k_1}}^{l_{k_1}} \frac{1}{D_{z_{k_1}}} H_{k, k_1}(t-\tau; z, \xi) \cdot a_{0_{k_1}}(\xi) d\xi d\tau + \int_0^t \sum_{k_1=1}^{l_{k_1-1}} \int_{z_{k_1}}^{l_{k_1}} \frac{\beta_{k_1} \gamma_{k_1}}{D_{z_{k_1}}} H_{k, k_1}(t-\tau; z, \xi) e^{-\beta_{k_1} \gamma_{k_1} \tau} \times \\ &\times \left[ \beta_{k_1} [f_{k_1}(\tau, \xi) + C_{0_{k_1}}(\xi) \cdot \delta_+(\tau)] + \left( \beta_k (1 - \gamma_k) + \eta_k^2 - D_k \frac{d^2}{d\xi^2} \right) a_{0_k}(\xi) \delta_+(\tau) \right] d\xi d\tau; \end{aligned} \tag{20}$$

$$C_k(t, z) = \gamma_k \cdot a_k(t, z) + \frac{1}{\beta_k} L^{-1} [(p \cdot a_k^*(p, z) - a_{0_k}(z))] = \left( \gamma_k + \frac{1}{\beta_k} \frac{\partial}{\partial t} \right) a_k(t, z), \tag{21}$$

$$\text{де } \omega_{n+1}(t) = \frac{1}{\beta_{n+1}} [\omega_{n+1}(t) + \left( \alpha_{22}^{n+1} \frac{d}{dz} + \beta_{22}^{n+1} \right) a_{0_{n+1}}(z)|_{z=l_{n+1}}] \equiv \frac{1}{\beta_{n+1}} [\omega_{n+1}(t) + \omega_{n+1,1}],$$

$$\omega_{mk} = \left[ \left( \alpha_{m1}^k \frac{d}{dz} + \beta_{m1}^k \right) \cdot a_{0_k}(z) - \left( \alpha_{m2}^k \frac{d}{dz} + \beta_{m2}^k \right) a_{0_{k+1}}(z) \right]_{z=l_k} \cdot \delta_+(t), \quad m = \overline{1, 2}, k = \overline{1, n}.$$

**Вибір функціоналу-нев'язки.** Вважається, що коефіцієнти дифузії  $D_k$  та константи адсорбції  $\gamma_k$  задачі (1)–(5) є невідомими. Однак на поверхнях областей  $\chi_m \subset \Omega_m$ ,  $m = \overline{1, n+1}$  неоднорідного середовища відомі сліди розв'язку (розподіли концентрацій)

$$C_m(t, z)|_{\chi_m} = f_m(t, z)|_{\chi_m}, \quad a_m(t, z)|_{\chi_m} = g_m(t, z). \tag{22}$$

Тим самим, отримана нова задача (1) – (5), (22), яка полягає в знаходженні функцій  $D_m \in D$ ,  $\gamma_m \in D$ , де  $D = \left\{ v(t, z) : v|_{\Omega_m} \in C(\Omega_m), v > 0, m = \overline{1, n+1} \right\}$ .

Функціонал-нев'язку, що визначає величину відхилення шуканого розв'язку від його слідів (отриманих емпіричним шляхом) на поверхнях  $\chi_m$ , запишемо у вигляді

$$J(D_m, \gamma_m) = \frac{1}{2} \sum_{m=1}^{n+1} \int_0^T \left( \|C_m(t, z, D_m, \gamma_m) - f_m\|_{L_2(\chi_m)}^2 + \|a_m(t, z, D_m, \gamma_m) - g_m\|_{L_2(\chi_m)}^2 \right) dt, \quad (23)$$

де  $\|\varphi\|_{L_2(\chi_m)}^2 = \int_{\chi_m} \varphi^2 d\chi_m$  – квадрат норми в даному випадку  $\|\varphi\|_{L_2(\chi_m)} = |\varphi(t, z)|_{z=\chi_m}$ .

**Неоднорідна постановка початково-крайової задачі для приростів.** Із урахуванням приростів шуканих причинних характеристик (коефіцієнтів дифузії  $D_m^n + \Delta D_m^n$  та констант адсорбції  $\gamma_m^n + \Delta \gamma_m^n$  для  $m$ -го шару середовища, на основі вихідної задачі (1)-(5) отримуємо відповідні прирости  $v$  і  $\theta$  для концентрацій  $C+v$  і  $a+\theta$ . Нехтуючи членами другого порядку малості, для приростів  $v$  і  $\theta$  отримуємо таку початково-крайову задачу:

$$\frac{\partial}{\partial t} v_m(t, z) + \frac{\partial}{\partial t} \theta_m(t, z) + \eta_m^2 v_m(t, z) - \frac{\partial}{\partial z} \left( D_{inter_m}^n \frac{\partial}{\partial z} v_m \right) = \Delta D_{inter_m}^n \frac{\partial^2}{\partial z^2} C_m, \quad (t, z) \in \Omega_{m_T}, m = \overline{1, N+1}, \quad (24)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \theta_m(t, z) - \beta_k v_m + \gamma_m^n \theta_m = \beta_k \Delta \gamma_m^n a_m, \quad (t, z) \in \Omega_{m_T}, m = \overline{1, N+1}, \quad (25)$$

початкові умови

$$v_m(t, z)|_{t=0} = 0, \quad \theta_m(t, z)|_{t=0} = 0, \quad z \in \Omega_m, \quad m = \overline{1, N+1}, \quad (26)$$

крайові та інтерфейсні умови між шарами адсорбційного середовища по  $z$

$$\frac{\partial}{\partial z} v_1(t, z)|_{z=l_0} = 0, \quad v_{N+1}(t, z)|_{z=l} = 0, \quad t \in (0, T),$$

$$\left[ v_m(t, z) - v_{m+1}(t, z) \right]_{z=l_m} = 0, \quad m = \overline{1, N+1} \quad (27)$$

$$\frac{\partial}{\partial z} v_m(t, z)|_{z=l_m} - \frac{\partial}{\partial z} v_{m+1}(t, z)|_{z=l_m} = 0, \quad m = \overline{1, N+1}, \quad t \in (0, T).$$

**Неоднорідна спряжена задача.** З урахуванням викладених у [18] міркувань у відповідності з вихідною крайовою задачею для кожного наближення  $D_m^n, \gamma_m^n$ , розв'язку  $D_m, \gamma_m$  вводимо в розгляд неоднорідну спряжену крайову задачу

$$\frac{\partial}{\partial t} \phi_m(t, z) + \frac{\partial}{\partial t} \psi_m(t, z) + \eta_m^2 \phi_m(t, z) + \frac{\partial}{\partial z} \left( D_{inter_m}^n \frac{\partial}{\partial z} \phi_m \right) = (C_m^n - f_m)|_{z=\chi_m};$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \psi_m(t, z) - \beta_k \psi_m + \gamma_m^n \phi_m = (a_m^n - g_m)|_{z=\chi_m}, \quad (28)$$

умови при  $t = T$

$$\phi_m(t, z)|_{t=T} = 0; \quad \psi_m(t, r, z)|_{t=T} = 0, \quad (29)$$

крайові та інтерфейсні умови по змінній  $z$

$$D_{inter,1}^n \frac{\partial}{\partial z} \phi_1(t, z)|_{z=0} = 0; \quad \phi_{N+1}(t, z)|_{z=l} = 0, \quad t \in (0, T); \quad (30)$$

$$\left[ \phi_m(t, z) - \phi_{m+1}(t, z) \right]_{z=l_m} = 0; \quad \left[ \frac{\partial}{\partial z} \phi_m(t, z) - \frac{\partial}{\partial z} \phi_{m+1}(t, z) \right]_{z=l_m} = 0; \quad m = \overline{1, N}. \quad (31)$$

**Вирази для компонентів градієнтів функціонала.** Запишемо основні рівняння крайової задачі для приростів в операторній формі

$$Lv(t, z) = X, \quad L\theta(t, z) = Y, \quad v, \theta \in \Omega_{mT}, \quad m = \overline{1, n+1}, \quad (32)$$

де

$$L = \frac{\partial}{\partial t} + \eta_m^2 - \frac{\partial}{\partial z} \left( D_{\text{inter}_m}^n \frac{\partial}{\partial z} \right), \quad L = \frac{\partial}{\partial t} + \gamma_m^n, \quad X(t, z) = \Delta D_{\text{inter}_m}^n \frac{\partial^2}{\partial z^2} C_m + \frac{\partial}{\partial t} \theta_m^{n-1}(t, z),$$

$$Y(t, z) = \beta_k \Delta \gamma_m^n a_m + \beta_k v_m^{n-1}, \quad (t, z) \in \Omega_{m_T}, \quad m = \overline{1, N+1}. \quad (33)$$

Тут  $v_m^{n-1}(t, z), \theta_m^{n-1}(t, z)$  розглядаються як відомі функції, отримані на попередньому  $m-1$ -му кроці обчислень.

Розглянемо  $L$  і  $L$  як оператори, що відображають простір  $\Omega_{mT}$  у простір  $L_2$ , для чого визначимо в  $L_2$  скалярні добутки для пар елементів  $Lv, \phi \in L_2$  и  $L\theta, \psi \in L_2$

$$(Lv, \phi) = \sum_{m=1}^{n+1} \iint_{\Omega_{mT}} \phi_m L v_m(t, z) dz dt, \quad (L\theta, \psi) = \sum_{m=1}^{n+1} \iint_{\Omega_{mT}} \psi_m L \theta_m(t, r, z) dz dt, \quad (34)$$

де  $\phi_m(t, z)$  и  $\psi_m(t, z)$  достатньо гладкі функції відповідно в  $\bar{\Omega}_{mT}$ .

Для (4.71) мають місце тотожності Лагранжа [18]

$$(Lv, \phi) = (v, L^* \phi), \quad (L\theta, \psi) = (\theta, L^* \psi). \quad (35)$$

Визначимо приріст функціонала-нев'язки як

$$\Delta J(D_m, \gamma_m) = \int_0^T \sum_{m=1}^{n+1} \int_{l_{m-1}}^{l_m} v_m(t, z) E_m(t) \delta(z - l_m) dz d\tau +$$

$$+ \int_0^T \sum_{m=1}^{n+1} \int_{l_{m-1}}^{l_m} \int_0^R \theta_m(t, z) e_m(t) \delta(z - l_m) dz d\tau + O(\max_m |\Delta C_m, \Delta a_m|), \quad (36)$$

та використовуючи заміни  $v = L^{-1}X$  и  $\theta = L^{-1}Y$ , перетворимо його до вигляду

$$\Delta J(D_m, \gamma_m) = \int_0^T \sum_{m=1}^{n+1} \int_{l_{m-1}}^{l_m} L^{-1} X_m(t, z) \cdot E_m(t) \delta(z - l_m) dz d\tau +$$

$$+ \int_0^T \sum_{m=1}^{n+1} \int_{l_{m-1}}^{l_m} L^{-1} X_m(t, z) e_m(t) \delta(z - l_m) dz d\tau + O(\max_m |\Delta C_m, \Delta a_m|) \quad (37)$$

Вводячи спряжені оператори  $L^{-1*}, L^{-1*}$ , отримуємо приріст функціонала-нев'язки у вигляді

$$\Delta J(D_m, \gamma_m) = \sum_{m=1}^{n+1} \left[ \begin{aligned} & (X_m(t, z), L^{-1*} [E_m(t) \delta(z - l_m)]) + \\ & + (Y_m(t, z), L^{-1*} [e_m(t) \delta(z - l_m)]) + O(\max_m |\Delta C_m, \Delta a_m|) \end{aligned} \right]. \quad (38)$$

В міру тотожностей Лагранжа (35) мають місце рівності

$$L^{-1*} [E_m(t) \delta(z - l_m)] = \phi_m, \quad L^{-1*} [e_m(t) \delta(z - l_m)] = \psi_m,$$

де  $\phi_m = \phi_m(t, z), \psi_m = \psi_m(t, z)$  – розв'язки спряженої неоднорідної крайової задачі.

Розкриваючи в (38) функції  $X_m(t, z), Y_m(t, z)$ , отримаємо формулу, що встановлює зв'язок між прямою і спряженою задачами та, в кінцевому рахунку, для отримання явних виразів компонентів градієнта функціонала

$$\begin{aligned} \Delta J(D_m, \gamma_m) &= \sum_{m=1}^{n+1} \left[ \begin{aligned} &(\phi_m(t, z), X_m(t, z)) + \\ &+ (\psi_m(t, z), Y_m(t, r, z)) + O(\max_m |\Delta C_m, \Delta a_m|) \end{aligned} \right] = \\ &= \sum_{m=1}^{n+1} \left[ \begin{aligned} &\left( \phi_m(t, z), \Delta D_{\text{inter}_m}^n \frac{\partial^2}{\partial z^2} C_m + \frac{\partial}{\partial t} \theta_m^{n-1}(t, z) \right) + \\ &+ (\psi_m(t, z), \beta_k \Delta \gamma_m^n a_m + \beta_k v_m^{n-1}) + O(\max_m |\Delta C_m, \Delta a_m|) \end{aligned} \right]. \end{aligned} \quad (39)$$

При отриманні компонентів градієнта функціонала  $\nabla J_{u_m}$  для окремої складової  $u_m$  вектора причинних характеристик  $u$  необхідно у формулі (39) перетворити в нуль усі складові вектора  $u$ , крім необхідних  $u_m$  (такими компонентами в нашому випадку є складові коефіцієнта дифузії та константи адсорбції  $D_m, \gamma_m$ ). Далі, диференціюючи (39) по  $\Delta D_{\text{intra}_{\text{sp}_m}}$  чи по  $\Delta \gamma_m$  і розкриваючи скалярні добутки, доходимо аналітичних виразів градієнтів функціонала для шуканих причинних характеристик – складових коефіцієнта дифузії та константи адсорбції відповідно  $D_m, \gamma_m$

$$\begin{aligned} \nabla J_{D_m} &= \int_0^T \sum_{m=1}^{n+1} \int_{l_{m-1}}^{l_m} \phi_m(t, z) \frac{\partial^2}{\partial z^2} C_m(t, z) dz dr, \\ \nabla J_{\gamma_m} &= \int_0^T \sum_{m=1}^{n+1} \int_{l_{m-1}}^{l_m} \beta_m \psi_m(t, z) a_m(t, z) dz dr. \end{aligned} \quad (40)$$

**Комп'ютерне моделювання** виконувалося на спеціально розробленому програмному забезпеченні й дозволило вирішити такі завдання:

1) *ідентифікацію кінетичних параметрів* – визначення профілів кінетичних параметричних комплексів виду  $\beta_k \cdot \gamma_k, k = \overline{1, n}$  – добутків коефіцієнта масопереносу  $\beta$  і константи адсорбції  $\gamma$  для кожного шару пористого середовища згідно з експериментальними розподілами концентрацій адсорбтиву в порах внутрішньочастинкового простору і відповідного аналітичного розв'язку  $a_k(t, z)$  для розроблення процедур перевірки математичної моделі на адекватність і подальшого моделювання кінетики процесу;

2) *моделювання кінетичних профілів* – комп'ютерне моделювання профілів концентрацій, їх градієнтів і швидкостей у макропорах міжчастинкового простору і мікропорах внутрішньочастинкового простору, використовуючи відновлені профілі кінетичних комплексів  $\beta_k \cdot \gamma_k, k = \overline{1, n}$ .

**Ідентифікація кінетичних параметрів.** У якості експериментальних даних для визначення профілів кінетичних комплексів  $\beta_k \cdot \gamma_k, k = \overline{1, n}$  використовувалися експериментальні криві адсорбції бензолу  $C_6H_6$  у неоднорідному мікропористому каталітичному цеоліті, що складається з 15-ти тонких пористих сегментів (рис. 1). Відповідні експериментальні дані були отримані в лабораторії Фізики і механіки неоднорідних середовищ (LPMMH UPMC SNRR) Університету П'єра й Марії Кюрі (Paris 6, Франція) [5] (рис. 2). На рисунку представлено сім концентраційних профілів  $C_6H_6$  від часу  $t$  для семи різних положень координати товщини  $z$  неоднорідного каталітичного середовища, причому положення  $z = 1\text{мм}$  відповідає першому сектору середовища,  $z = 3\text{мм}$  – відповідно третьому і т. д. Як бачимо з рис. 2, експериментальні криві адсорбції характеризують яскраво виражену неоднорідність дифузії і молекулярного транспорту в мікропорах для різних сегментів каталітичного цеоліт-



ложа. В якості аналітичного модельного розподілу концентрацій адсорбтиву в порах внутрічастинкового простору використовувався отриманий розв'язок моделі (1)–(5).

У результаті виконання процедури ідентифікації отримані профілі кінетичних комплексів  $\beta_k \cdot \gamma_k, k = \overline{1, n}$  (рис. 3).

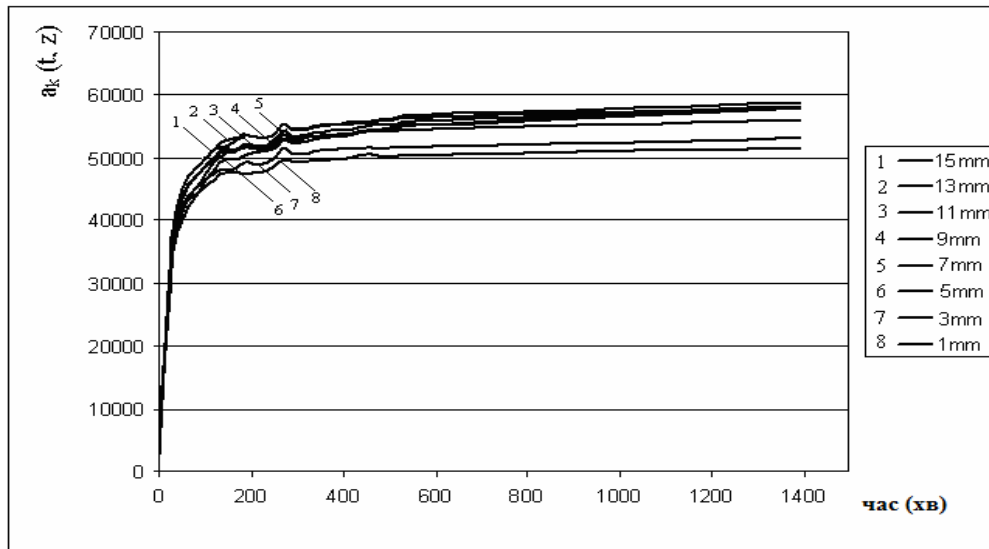


Рисунок 2. Експериментальні розподілу концентрацій в порах частинок від часу  $t$  для 15-секторного мікропористого каталітичного цеоліт-ложа [5]

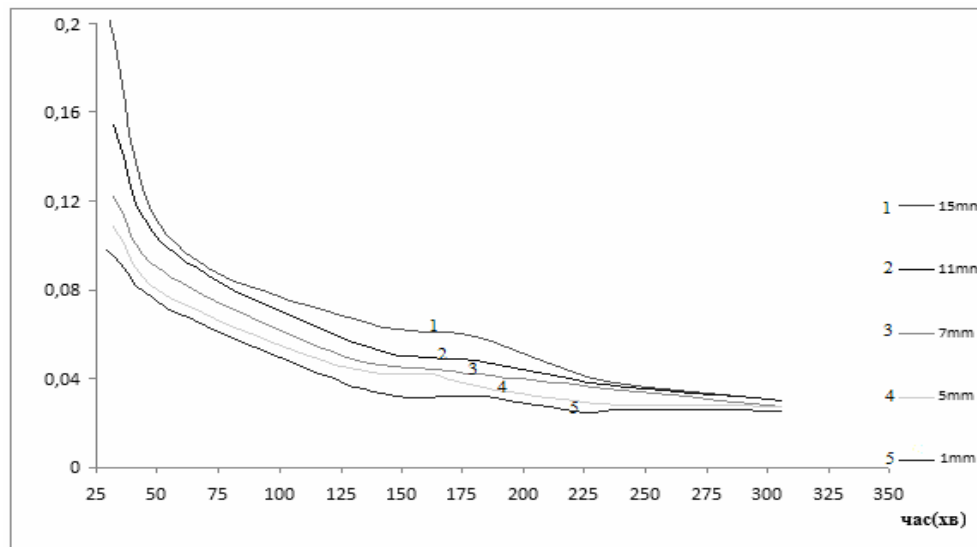
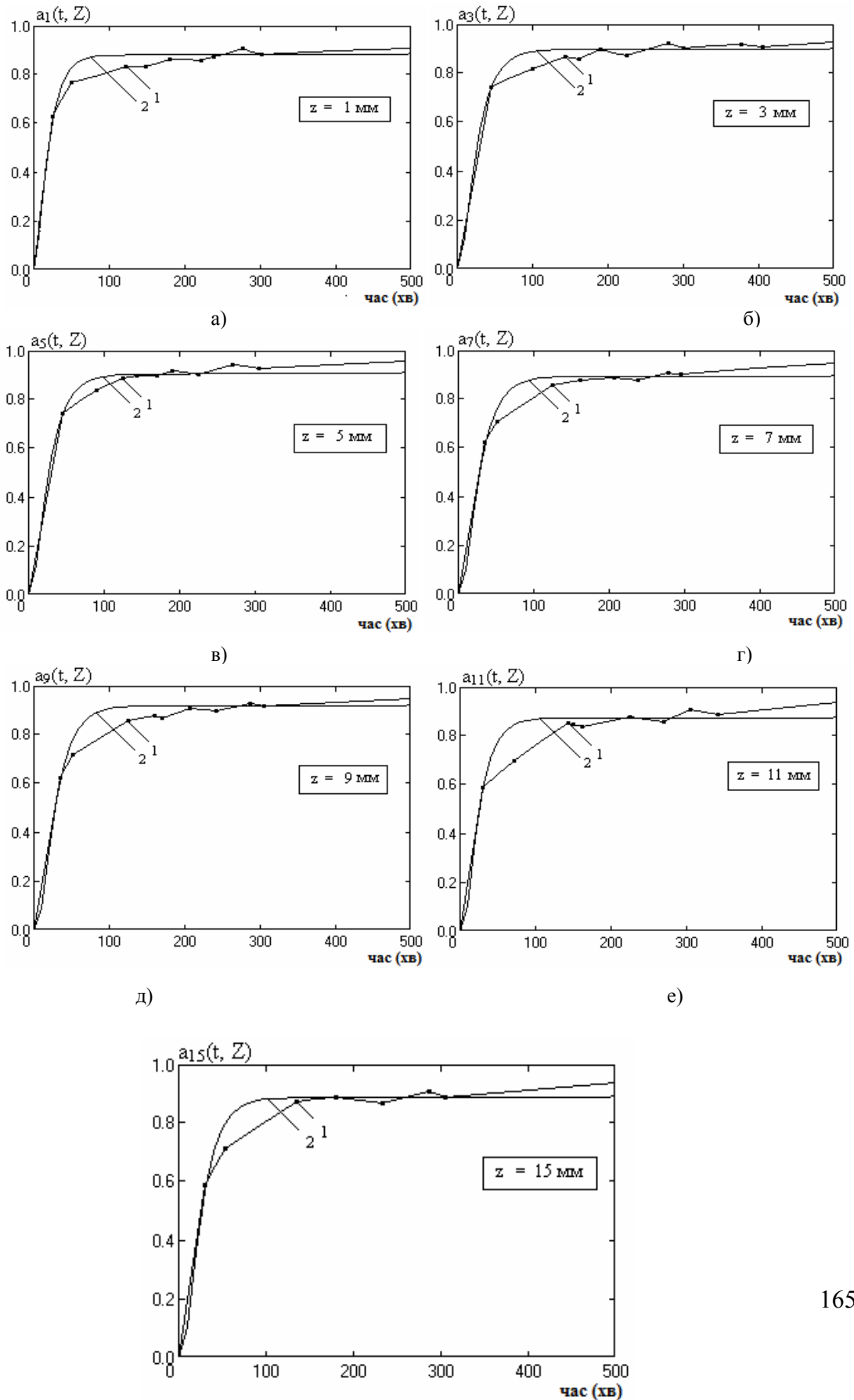


Рисунок 3. Профілі кінетичних комплексів від часу  $t$  для різних значень координати  $z$  положення в товщині неоднорідного каталітичного ложа

Як бачимо з рис. 3, усі три профілі  $\beta_k \cdot \gamma_k$  мають різний вигляд, кривизну та швидкість зміни. Відповідно для часу адсорбції  $t=40$  хв. комплекс  $\beta_{15}\gamma_{15}$  досягає найбільшого значення 0.20, комплекс  $\beta_7\gamma_7 - 0.13$ , комплекс  $\beta_1\gamma_1 - 0.10$ .

**Моделювання кінетичних профілів.** Використовуючи отримані в результаті задачі ідентифікації профілі кінетичних комплексів  $\beta_k \cdot \gamma_k$  (рис. 3), що характеризують різні швидкості дифузії і молекулярного транспорту в каналах для різних секторів досліджуваного каталітичного ложа, обчислюємо модельні концентраційні профілі в

мікропорах частинок  $a_k(t, z)$  і в макропорах середовища  $C_k(t, z)$ , та розподіл інших похідних параметрів. Криві, що представлені на рис. 4, демонструють порівняльний аналіз модельних (криві 1) і експериментальних (криві 2) розподілів концентрацій  $a_k(t, z)$ , дифундованого у внутрішньочастинковому просторі бензолу для  $k$ -го сегмента, ( $k \in \{1, 3, 5, 7, 9, 11, 15\}$ ).



ж)

Рисунок 4. Модельні та експериментальні профілі концентрацій у порах внутрішньочастинкового простору від часу  $t$  для різних значень  $z$  координати товщини неоднорідного каталітичного ложа:  
а) 1-й сектор; б) 3-й сектор; в) 5-й сектор; г) 7-й сектор;  
д) 9-й сектор; е) 11-й сектор; ж) 15-й сектор

При збільшенні тривалості адсорбції  $C_6H_6$  (понад 200 хв.) для всіх концентраційних кривих  $a_k(t, z)$  (рис. 4) спостерігається умова динамічної рівноваги. Для першого сектора значення рівноважної концентрації масопереносу, до якого прямує поточна концентрація (безрозмірна маса), складає 0.94 одиничних долей (од.). Для наступних секторів бачимо природне зниження значень рівноважної концентрації внаслідок зниження поточної концентрації  $C_k(t, z)$  адсорбтиву в макропорах внутрішньочастинкового простору. Для 3-го і 5-го секторів її значення дорівнюють відповідно 0.92 і 0.9 од. Для 11-го і 15-го секторів значення рівноважної концентрації складають 0.85 і 0.8 од. відповідно.

Для останніх секторів, для часу адсорбції понад 300 хв спостерігаються незначні відхилення (2–2.5%) у бік збільшення експериментальних профілів від модельних. Це пов'язано з тим, що тривалість досягнення рівноваги в останніх секторах більша, ніж у початкових. Це підтверджується обчисленнями за допомогою запропонованої моделі. У зв'язку з цим запропоновані деякі шляхи вдосконалення самої методики експерименту. Отже, для уточнення кінетики масопереносу для останніх секторів пропонується збільшити часові діапазони експериментальних досліджень кінетики рівноважної дифузії.

**Висновки.** Запропоновано методологію моделювання масопереносу багатоскладових нанопористих середовища з інтегральним оцінюванням впливу мікропереносу на базі методів інтегральних перетворень Лапласа і Фур'є та фундаментальних функцій Коші. Отримано та обґрунтовано точний аналітичний розв'язок моделі, що дозволяє в узагальненому вигляді описувати вплив визначальних чинників масопереносу на кінетику процесу адсорбції.

Виконано постановку і побудову прямої та спряженої задач ідентифікації внутрішніх кінетичних параметрів масопереносу для розглянутої моделі, а також здійснено процедуру ідентифікації внутрішніх кінетичних комплексів системи для різних сегментів неоднорідного нанопористого каталітичного цеоліт-ложа на базі експериментальних даних процесу адсорбції.

#### Література

1. Chen, N.Y., T.F. Degnan and M.C. Smith, Molecular Transport and Reaction in Zeolites: Design and Appl. of Shape Selective Catalysis [Text] / Chen, N.Y., T.F. Degnan and M.C. Smith, V.C.H. Weinheim, New York, – 1994.
2. Study of molecular transport in beds of zeolite crystallites: semi-quantitative modeling of  $^{129}\text{Xe}$  NMR experiments [Text] / Magalhaes, F.D., R.L. Laurence, W.C. Conner, M.A. Springuel-Huet, A. Nosov and J. Fraissard, // J. Phys. Chem. B. – 1997 – v.101 – 2277–2284.
3. P. N'Gokoli-Kekele, M. A. Springuel-Huet, J. Fraissard. An Analytical Study of Molecular Transport in Zeolite Bed . Adsorption.( Kluwer), – 2002 – 8, 35–44.

4. R.. de Boor, Contemporary progress in porous theory [Text] // *Apl. Mech. Rev.* – 2000 – 53 (12) – 323-369.
5. M. Petryk, J. Fraissard Study of benzene diffusion and molecular transport in beds of zeolite crystallites [Text] // *Fick Diffusion Congress “Diffusion Fundamental 1”*. – Leipzig – 2005.
6. Петрик, М.Р. Математическое моделирование массопереноса в симметрических неоднородных и нанопористых средах с системой  $n$ -интерфейсных взаимодействий [Текст] / М.Р. Петрик // *Кибернетика и системный анализ*. – 2007. – № 1. – С. 114–134.
7. Ленюк, М.П. Математичне моделювання дифузійного масопереносу зі спектральним параметром для  $n$ -інтерфейсних неоднорідних і нанопористих обмежених середовищ [Текст] / М.П. Ленюк, М.Р. Петрик // *Волинський мат. вісн. Сер. прикл. математика*. – 2003. – Вип. 1. – С. 69–95.
8. Ленюк, М.П. Математичне моделювання адсорбційного масопереносу зі спектральним параметром для неоднорідних  $n$ -інтерфейсних циліндричних обмежених мікропористих середовищ з порожниною [Текст] / М.П. Ленюк, М.Р. Петрик // *Вісн. Тернопільського держ. техн. ун-ту*. – 2004. – Т. 9. – № 4. – С. 147–148.
9. Петрик, М.Р. Математичне моделювання нелінійних динамічних задач адсорбції та дифузії для нерухомого шару адсорбенту [Текст] / М.Р. Петрик // *Інтегральні перетворення та їх застосування до крайових задач*: 1993. – Вип. 5. – С. 201–215.
10. Петрик, М.Р. Математическое моделирование и визуализация системы многоуровневого массопереноса в неоднородных каталитических средах нанопористых частиц [Текст] / М.Р. Петрик, Ж. Фрессард // *Пробл. управления и информатики*. – 2008. – № 5.
11. Сергиенко, И.В. Идентификация градиентными методами параметров задач диффузии двухкомпонентного вещества в нанопористых средах [Текст] / И.В. Сергиенко, В.С. Дейнека // *Доп. НАН України*. – 2010. – № 12. – С. 42–49.
12. Дейнека, В.С. Идентификация кинетических параметров однокомпонентного адсорбционного массопереноса в микропористых каталитических средах [Текст] / В.С. Дейнека, М.Р. Петрик, Д.М. Михалик // *Пробл. управления и информатики*. – 2011. – № 2. – С. 12–25.
13. Сергиенко, И.В. Идентификация градиентными методами параметров задач диффузии вещества в нанопористой среде [Текст] / И.В. Сергиенко, В.С. Дейнека // *Пробл. управления и информатики*. – 2010. – № 6. – С. 5–18.
14. Дейнека, В.С. Оптимальное управление неоднородными распределенными системами [Текст] / В.С. Дейнека, И.В. Сергиенко. – Киев: Наукова думка, 2003. – 506 с.
15. Сергиенко, И.В. Системный анализ многокомпонентных распределенных систем [Текст] / И.В. Сергиенко, В.С. Дейнека. – Киев: Наукова думка, 2009. – 638 с.
16. Ленюк, М.П. Інтегральні перетворення Фур’є, Бесселя зі спектральним параметром у задачах математичного моделювання масопереносу в неоднорідних і нанопористих середовищах [Текст] / М.П. Ленюк, М.Р. Петрик. – К.: Наукова думка, 2000. – 372 с.
17. Лаврентьев, М.А. Методы теории функции комплексного переменного [Текст] / М.А. Лаврентьев, Б.В. Шабат. – М.: Наука, 1965. – 715 с.
18. Алифанов, О.М. Обратные задачи теплообмена [Текст] / О.М. Алифанов. – М.: Машиностроение, 1988. – 280 с.

*Отримано 10.10.2011*