

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕПЛОМАСОПЕРЕНОСА, АДСОРБЦИИ И ДЕСОРБЦИИ
УГЛЕВОДОРОДОВ В НАНОПОРИСТЫХ ЦЕОЛИТ-КАТАЛИЗАТОРАХ
СИСТЕМ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ВЫХЛОПНЫХ ГАЗОВ**Введение**

Разработка эффективных математических моделей к исследованию кинетики процессов тепломассопереноса углеводородов, протекающих в микро- и макро порах цеолитных катализаторов систем нейтрализации выхлопных газов есть важной задачей, способствующей снижению основных источников выбросов в атмосферу объектов производства энергии и транспорта. 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 у многокилометровых пробках в крупных городах сегодня составляют наибольшую угрозу окружающей среде и здоровью людей, приближая процес глобального потепления[1]. К глубокому сожалению, подобная тенденция прогнозируется и в ближайшем будущем, поэтому Европейским Союзом принимаются комплекс решений на постепенное снижение выбросов, основную часть которых составляют не до конца прореагированные углеводородные продукты, часть которых достигает до 40% [2].

На основе анализа международного опыта одним из эффективных решений этой проблемы есть технологи включения различных «углеродных 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 тепломассопереноса, адсорбции и десорбции углеводородов, протекающих в микро- и макро порах 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 макропорах и микропорах внутри кристаллитов цеолита с прогнозированием имитационных моделей [7-12]. В [13] разработан новый метод для измерения внутрикристаллитной диффузии (о-ксилола) в кристаллах NaX на основе хроматографической кривой десорбции без учета теплообмена диффузии ложа. В [14] использован метод импульсной газовой хроматографии для определения эффективной внутричастичной диффузии газов (He, Ar и N₂) 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 процес адсорбции n-бутана и 1-бутана на ZSM-5 цеолите с разным соотношением Si/Al, а в [17] выполнено моделирование процесса адсорбции-десорбции NO на Y-цеолите.

В [4, 18] акцентировалось на необходимости интенсификации исследований адсорбции-десорбции углеводородов и паров воды в цеолитах в условиях холодного пуска (сегодняшний уровень явно недостаточный), выполнен комплекс экспериментальных исследований и моделирование численными методами HC-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 применительно 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 наличию распределенной сети каналов разных размеров, способных адсорбировать молекулы разной природы и есть достаточно стабильным при многократных циклах адсорбции-десорбции. В качестве модельного адсорбата, нами выбран пропан, объем которого покрывает приблизительно 30% общего потока газа, вытекающего с двигателя в продолжение 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 не достигнет своей рабочей температуры [20-22]. Другие соединения, такие как вода, присутствуют у выхлопных газах в концентрации близко 10% от объема. Исследования показывают, что присутствие воды приводит к снижению эффективности работы всех испытываемых узлов и материалов [23].

Математическая модель циклических фаз неізотермической асорбции 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, определенными продолжительностью насыщения рабочего слоя адсорбента, а также продолжительностью его регенерации (десорбции поглощенного вещества из микропор адсорбента) (рис.1). В виду изменений температурных режимов работы системы и входных потоков учитывается влияние температурных эффектов на внутреннюю кинетику массопереноса.

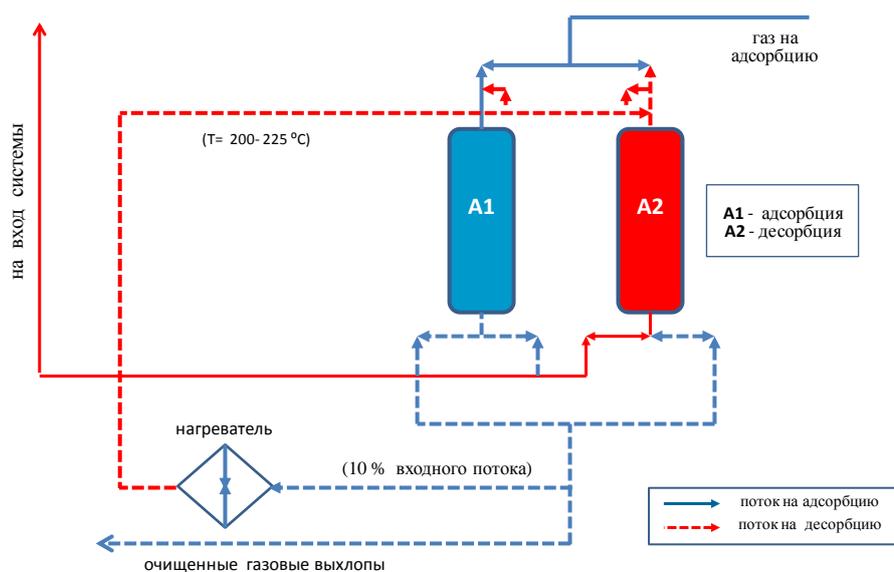


Рис.1. Схема экспериментального блока циклической адсорбции и десорбции, моделирующая процессы массопереноса в HC-ловушках выхлопов

В основе моделей лежит система дифференциальных уравнений в частных производных диффузионного масопереноса, 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 сорбции 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].

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

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:

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

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

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

Значения обозначений приведено в списке условных обозначений.

Получение аналитического решения 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 использованием операционного метода Хевисайда [29,30]. Предполагается, что искомые функции $c(t, z)$, $a(t, z)$, $T(t, z)$ есть оригиналами 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), получим:

$$\begin{aligned} p c^*(p, z) - c_0 + p a^*(p, z) + u \frac{d}{dz} c^* &= D_{inter} \frac{d^2}{dz^2} c^*, \\ -H(p T^*(p, z) - T_0) - u h_g \frac{\partial}{\partial z} T^* - Q p a^* - X^2 T^* + \Lambda \frac{d^2 T^*}{dz^2} &= 0, \end{aligned} \quad (8)$$

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

Граничные условия:

$$\begin{array}{ll} \text{a) адсорбция:} & \text{b) десорбция:} \\ c^*(p, z)|_{z=0} = \frac{1}{p} c_{in}, & \frac{d}{dz} c^*(p, z)|_{z=\infty} = 0, \end{array} \quad (10)$$

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

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

Уравнения (8)-(9) преобразовываем 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 $u_1 = \frac{u}{D_{inter}}, \quad q^2(p) = \frac{p(p + \beta(\gamma + 1))}{D_{inter}(p + \beta\gamma)}, \quad \mathcal{F}^* = \frac{c_0}{D_{inter}},$

$$u_2 = \frac{uh_g}{\Lambda}, \quad q_2^2(p) = \frac{Hp + X^2}{\Lambda}, \quad \mathcal{F}_2^*(p) = \frac{1}{\Lambda} (HT_0 - Q\beta \frac{p}{p + \beta\gamma} c^*(p, z)).$$

Решение уравнения (13) с граничными условиями (10), (11) есть [27, 29]:

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

где $\omega(p) = \left(\frac{1}{4}u_1^2 + q^2(p)\right)^{1/2}, \quad \text{Re } \omega > 0, \quad \mathcal{E}^*(p, z, \xi)$ - 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 условия

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

$$\mathcal{E}^{-*}(p, z, \xi) \Big|_{z=0} = 0.$$

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) будет иметь вид:

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

Возвращаясь к оригиналу по Лапласу в (17), будем иметь:

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

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

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

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

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

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

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 и формула (20) будет иметь вид

$$\mathcal{W}_c^0(t, z) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\pi} e^{-\varphi_1(v)z} \frac{\sin(vt - z\varphi_2(v)^2)}{v} dv + e^{-\frac{u}{2D_{inter}}z}, \quad (21)$$

Аналогично вычисляем оригинал

$$\mathcal{W}_c^{in}(t, z) \equiv L^{-1} \left[e^{-\omega(p)z} \right] = \frac{1}{\pi} \int_0^{\pi} e^{-\varphi_1(v)z} \cos(vt - \varphi_2(v)) dv. \quad (22)$$

где $\varphi_{1,2}(v) = \left[\frac{(\Gamma_1^2(v) + v^2\Gamma_2^2(v))^{1/2} \pm \Gamma_1^2(v)}{2} \right]^{1/2},$

$$\Gamma_1(v) = \frac{u^2}{4D_{inter}^2} + \frac{v^2\beta}{D_{inter}^2(v^2 + \beta^2\gamma^2)}, \quad \Gamma_2(v) = \frac{v^3 + v\beta^2(\gamma + 1)\gamma}{D_{inter}(v^2 + \beta^2\gamma^2)}.$$

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

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

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

Решение дифференциального уравнения (14) с условиями (12) согласно [27, 30] есть:

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

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

После интегрирования в (25) получим:

$$T^*(p, z) = T_{in}^*(p) e^{\frac{u_2}{2}z} e^{-\omega_2(p)z} + \frac{1}{Hp + X^2} \left(1 - e^{\frac{u_2}{2}z} e^{-\omega_2(p)z} \right) \left(HT_0 - Q\beta \left(1 - \frac{\beta\gamma}{p + \beta\gamma} \right) c^*(p, z) \right). \quad (26)$$

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

$$\begin{aligned}
 T(t, z) = & L^{-1} \left[T_{in}^*(p) e^{-\omega_2(p)z} \right] e^{\frac{u_2 z}{2}} + T_0 L^{-1} \left[\frac{1}{p + X^2 / H} \right] - T_0 L^{-1} \left[\frac{1}{p + X^2 / H} e^{-\omega_2(p)z} \right] e^{\frac{u_2 z}{2}} - \\
 & - \frac{Q\beta}{H} \left(L^{-1} \left[\frac{1}{p + X^2 / H} \right] - \frac{\beta\gamma}{\beta\gamma - X^2 / H} L^{-1} \left[\frac{1}{p + X^2 / H} - \frac{1}{p + \beta\gamma} \right] \right) * L^{-1} [c^*(p, z)] + , \\
 & + \frac{Q\beta}{H} \left(L^{-1} \left[\frac{e^{-\omega_2(p)z}}{p + X^2 / H} \right] - \frac{1}{\beta\gamma - X^2 / H} L^{-1} \left[\frac{e^{-\omega_2(p)z}}{p + X^2 / H} - \frac{e^{-\omega_2(p)z}}{p + \beta\gamma} \right] \right) * L^{-1} [c^*(p, z)] e^{\frac{u_2 z}{2}}
 \end{aligned} \tag{27}$$

где 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]:

$$\begin{aligned}
 \mathcal{W}_T^{in}(t, z) & \equiv L^{-1} [e^{-\omega_2(p)z}] = \frac{1}{\pi} \int_0^\pi e^{-\phi_1(v)z} \cos(vt - z\phi_2(v)) dv, \\
 \mathcal{W}_{T_{HX}}(t, z) & \equiv L^{-1} \left[\frac{e^{-\omega_2(p)z}}{p + X^2 / H} \right] = \frac{1}{\pi} \int_0^\pi e^{-\phi_1(v)z} \frac{(X^2 / H \cos(\phi_2(v)z - vt) - v \sin(\phi_2(v)z - vt))}{(X^2 / H)^2 + v^2} dv, \dots, \\
 \mathcal{W}_{T_{\beta\gamma}}(t, z) & = \frac{1}{\pi} \int_0^\pi e^{-\phi_1(v)z} \frac{(\beta\gamma \cos(\phi_2(v)z - vt) - v \sin(\phi_2(v)z - vt))}{(\beta\gamma)^2 + v^2} dv \dots, \tag{28}
 \end{aligned}$$

//г 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), получим аналитическое решение задачи (1)-(6), описывающее температурное распределение в слое адсорбента:

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

Теорема 1 (о разрешимости краевой задачи): Если выполняется условие однозначной разрешимости краевой задачи (1)-(6), заданные и искомые функции есть оригиналами 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 приведенных концентраций адсорбтива в твердой фазе (суммарные концентрации в пространствах макро- и микропор) для стадии адсорбции продолжительностью 3 часа. Кривые 1 и 6 определяют распределения 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) к при приближении к заданным входному и выходному условиям соответственно.

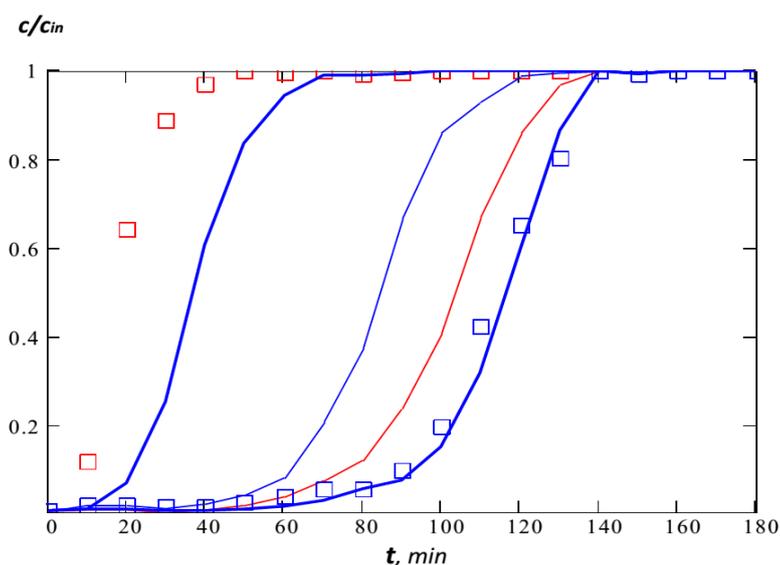


Рис. 2. Зависимости приведенных концентраций адсорбтива в твердой фазе для стадии адсорбции (линия- модель; точки - эксперимент)

На рис. 3 представлены температурные зависимости для стадии десорбции, изменяющиеся в пределах 30-320 °С, обеспечивающие достаточно быстрый режим десорбции. Кривая 1 определяет первое краевое условие (6). Кривые 2, 3 определяют модельную и экспериментальную зависимости на выходе из рабочего слоя адсорбента, которые с достаточной точностью согласовываются между собой.

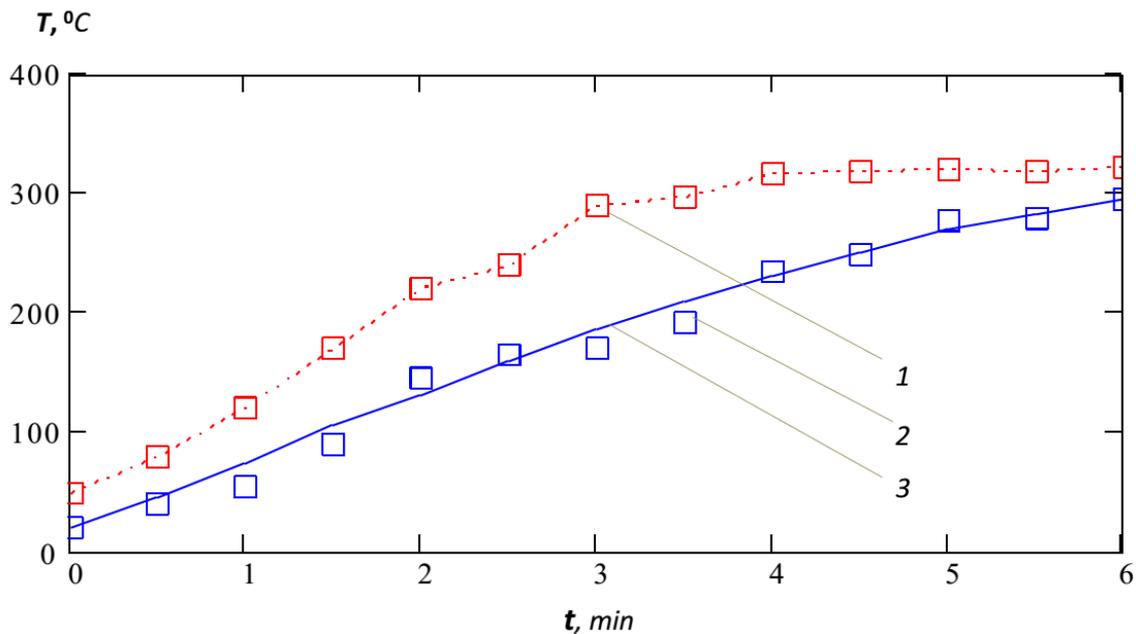


Рис. 3. Температурные зависимости для стадии десорбции
(1-вход, 2,3- выход; линия – модель; точки – эксперимент)

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) каждом из графиков и повышение концентрации адсорбтива от минимального значения до максимума на первом периоде времени стадии десобции, а затем убывание ее на последующем периоде до нуля, свидетельствует о полном выделении адсорбированной массы из микро- и нанопор рабочего слоя адсорбента.

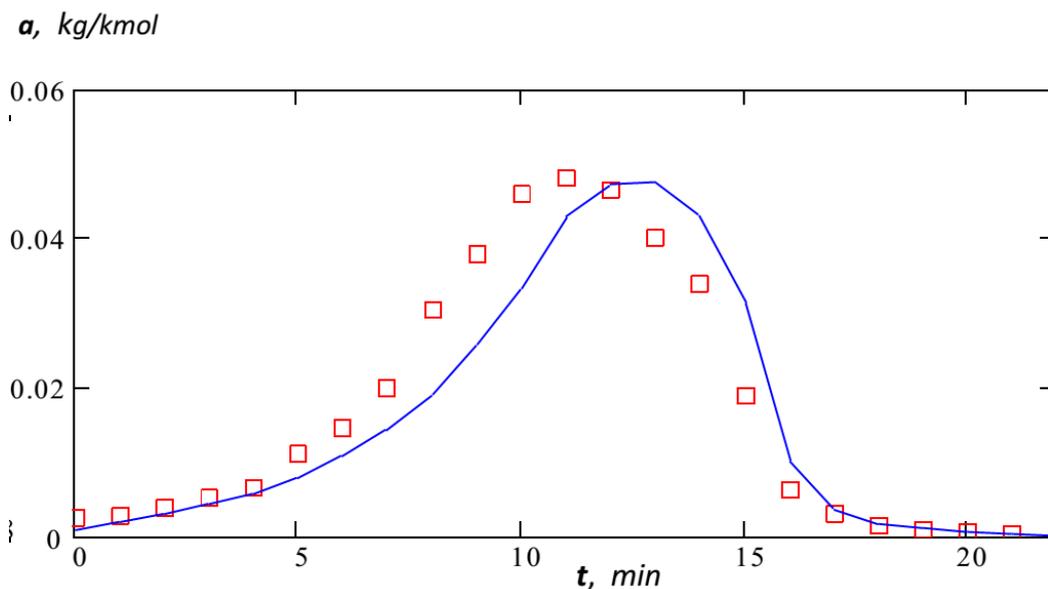


Рис.4. Зависимости концентрации десорбированной массы из макро- и микропор адсорбента на стадии десорбции (линия- модель; точки - эксперимент)

Заклучение

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

Условные обозначения

- c - концентрация адсорбата в газовой фазе;
- a - концентрация адсорбтива (поглощенного вещества) в твердой фазе;
- T - температура газового потока, °С;
- u - скорость потока газовой фазы, m/s^2 ;
- D_{inter} - эффективный коэффициент диффузии;
- Λ - коэффициент теплового продольного перемешивания вдоль слоя адсорбента;
- h_g - теплоемкость газа;
- Q - величина теплового эффекта адсорбции;
- H - суммарная теплоемкость адсорбента и газа;
- $\varphi(t, z)$ - функция адсорбционного равновесия ($\varphi(t, z) \approx \gamma a(t, z)$);
- $X^2 = 2\alpha_n / R$ - коэффициент теплопотерь через стенку адсорбера;
- R - радиус аппарата, м;
- α_n - коэффициент теплоотдачи;
- γ - константа Генри;
- β - общий коэффициент массопереноса;
- z - координата толщины адсорбционного слоя, м;
- in - индекс (концентрации и температуры) на ходе в рабочую область.

М.Р. Петрик, А.Н. Химич, М.М. Петрик, Ж. Фресар

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

Сформульована математична модель адсорбції і десорбції основної складової викидів продуктів неповного згоряння в нанопористому цеоліт-середовищі стосовно умов холодного пуску. Методом операційного числення Гевісайда побудований аналітичний розв'язок моделі, що забезпечує високошвидкісне моделювання залежностей 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.H. Khimich, M.M. Petryk, J. Fraissard

MODELING OF HEAT/MASS TRANSFER, ADSORPTION, AND DESORPTION IN NANOPOROUS ZEOLITE-CATALYST OF NEUTRALIZING SYSTEMS OF EARTH GAS

The mathematical model of adsorption and desorption of the main component 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. Unger N., Bond T.C., Wang J.S., Koch D.M., Menon S., Shindell D.T., Bauer S. Attribution of climate forcing to economic sectors, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 2010, 107(8), 3382-7.
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 (May 5, 2010).
3. Ballinger T.H., Anderson P.J. Hydrocarburatation trap/catalyst for reducing cold-cast emission from internal combustion engines. US Patent 6617276 B1, 2003.
4. Puertolas B., Navarro M.V., Lopez J.M., Murillo R., Mastral A.M., Garcia T. Modelling the heat and mass transfers of propane onto a ZSM-5 zeolite / *Separation and Purification Technology* 86 (2012) 127–136
5. Szczygiel J., Szyja B. Diffusion of hydrocarburations in the reforming catalyst: molecular modeling. *J. Mol. Graphics Modell.* 22 (2004) 231-239.
6. V.B. Kanzanski, Adsorbed carbocations as transition states in heterogeneous acid catalyzed transformations of hydrocarbons, *Catal. Today* 51 (1999) 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.* 85 (2005) 143–156.
8. L. Song, Z.-L. Sun, H.-Y. Ban, M. Dai, L.V.C. Rees, Studies of unusual adsorption and diffusion behaviour of benzene in silicalite-1, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6 (2004) 4722–4731
9. J. Szczygiel, B. Szyja, Adsorption equilibria of hydrocarbons in the structure of the reforming catalyst: molecular modelling, *J. Mol. Graphics Modell.* 25 (2006) 116–125.
11. J. Haugaard, H. Livbjerg, Models of pore diffusion in porous catalysts, *Chem. Eng. Sci.* 53 (16) (1998) 2941–2948.
12. H. Qinglin, S.M. Sundaram, S. Farooq, Revisiting transport of gases in the micropores of carbon molecular sieves, *Langmuir* 19 (2) (2003) 393–405.
13. Eic M., Ruthven D.M. A new experimental technique for measurement of intracrystalline diffusivity, *Zeolites* 8 (1988) 49-45.
14. A. Baiker, M. New, Determination of macropore diffusion in molecular sieve particles by pulse gas chromatography, *J. Chromatogr.* 238 (1982) 13–28.
15. S. Bhatia, A.Z. Abdullah, C.T. Wong, Adsorption of butyl acetate in air over silver-loaded Y and ZSM-5 zeolites: experimental and modelling studies, *J. Hazard. Mater.* 163 (2009) 73–81.
16. W. Fei, W. Wenchuan, H. Shiping, T. Jiawei, X. Zaiku, Experiment and modeling of pure and binary adsorption of n-butane and butene-1 on ZSM-5 zeolites with different Si/Al ratios, *Chin. J. Chem. Eng.* 15 (3) (2007) 376–386.
17. M. Labaki, M. Issa, S. Smeekens, S. Heylen, C.E.A. Kirschhock, K. Villani, M. Jeguirima, D. Habermachera, J.F. Brilhaca, J.A. Martens, Modeling of NO_x adsorption–desorption–reduction cycles on a ruthenium loaded Na–Y zeolite, *Appl. Catal., B* 97 (2010) 13–20.
18. López J.M., Navarro M.V., Garcia T., Murillo R., Mastral A.M., Varela-Candia F.J., Lozano-Castello D., Bueno-López A., Cazola-Amoros D. Screening of different zeolites and silicoaluminophosphates for the retention of propene under cold start conditions. *Microporous Mesoporous Mater.* 130 (2010) 239-247.

19. R.M. Heck, R.J. Farrauto, Catalytic Air Pollution Control. Commercial Technology, second ed., Wiley-Interscience, New York, 2002.
20. N.R. Burke, D.L. Trimm, R.F. Howe, The effect of silica:alumina ratio and hydrothermal ageing on the adsorption characteristics of BEA zeolites for cold start emission control, Appl. Catal., B 46 (2003) 97–104.
21. A. Iliyas, M.H. Zahedi-Niaki, M. Eic, S. Kaliaguine, Control of hydrocarbon coldstart emissions: a search for potential adsorbents, Microporous Mesoporous Mater. 102 (2007) 171–177.
22. S.W. Baek, J.R. Kim, S.K. Ihm, Design of dual functional adsorbent/catalyst system for the control of VOC's by using metal-loaded hydrophobic Y-zeolites, Catal. Today 93–95 (2004) 575–581.
23. A. Iliyas, H.M. Zahedi-Niaki, M. Eic, One-dimensional molecular sieves for hydrocarbon cold-start emission control: influence of water and CO₂, Appl. Catal. A 382 (2010) 213–219.
24. Kärger J. and Ruthven D. Diffusion in Zeolites and Other Microporous Solids, John Wiley & Sons, New York, 1992. 605 p.
25. Sergienko I., Petryk M., Khimith O.N., Mykhalyk D., Leclerc S., Fraissard J. Mathematical Modelling of Diffusion Process in Microporous Media (Numerical analysis and application). National Academy of Sciences of Ukraine. Kyiv, 2014, 196 p.
26. Petryk M., Parafeinyk V., Kruchnevytch T., Zeria A. The gas dehydration block of NGV filling stations BCV 250. Chemical Technology. Naukova Dumka. Vol. 6, 1988, 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. National Academy of Sciences of Ukraine. Kyiv, Vol. 6, 1994, 151-164.
29. Heaviside O. Electromagnetic Theory. The Electrician. Vol. 1-3. London, E.C. 1893.
30. Lavrentiev M.A., Shabat B.V. Methods of theory of functions of a complex variable. M.: Nauka, 1973, 736 p.

М.Р. Петрик

ВИСОКОШВИДКІСНІ МЕТОДИ ІДЕНТИФІКАЦІЇ ПАРАМЕТРІВ
МОДЕЛЕЙ ФІЛЬТРАЦІЇ-КОНСОЛІДАЦІЇ СТИСКУВАНИХ
СРЕДОВИЩ ВОЛОГОНАСИЧЕНИХ МІКРОПОРИСТИХ ЧАСТИНОК

Сформульовані задачі ідентифікації параметрів моделей фільтрації-консолідації в стискуваних середовищах мікропористих частинок з використанням функціоналів-нев'язки, що враховують зміну сумарного потоку рідини на поверхні спостереження. Запропоновані високопродуктивні методи реалізації задач ідентифікації на основі аналітичних розв'язків прямих и спряжених задач. Отримані явні вирази компонентів градієнтів функціоналів-нев'язки для ідентифікації параметрів моделі градієнтними методами.

M.R. Petryk

HIGHLY VELOCITY IDENTIFICATION METHODS OF THE MODEL
PARAMETERS OF FILTRATION-CONSOLIDATION OF COMPRESSIBLE
MEDIA OF LIQUID CONTAINED MICRO-POROUS PARTICLES

The identification problems of the model parameters of filtration-consolidation in compressible media of micro-porous particles using residual functional, taking into account the total liquid flow changes on the observation surface is formulated. Highly productive methods of identification problems implementation based on the analytical solutions of the direct and conjugate problems is proposed. Explicit analytical expressions of residual functional gradients for the model parameters identification by gradient methods are obtained.