ПРИКЛАДНА МАТЕМАТИКА, ІНФОРМАТИКА ТА ОБЧИСЛЮВАЛЬНА ТЕХНІКА

УДК 519.6 https://doi.org/10.31713/vt4202011

Петрик М. Р., д.ф.-м.н., Михалик Д. М., к.т.н., Гоянюк І. В.
(Тернопільський національний технічний університет ім. Івана Пулюя, м. Тернопіль)

ВИСОКОПРОДУКТИВНІ МЕТОДИ ІДЕНТИФІКАЦІЇ КІНЕТИЧНИХ ПАРАМЕТРІВ НАНОПОРИСТИХ КІБЕРСИСТЕМ АДСОРБЦІЇ ЗІ ЗВОРОТНИМИ ЗВ'ЯЗКАМИ

Побудовано алгоритм ідентифікації внутрішніх кінетичних параметрів системи адсорбційного масопереносу з використанням градієнтного методу та аналітичних і чисельних розв'язків моделі однокомпонентного масопереносу в каталітичному середовищі нанопористих частинок. З допомогою розробленого алгоритму та експериментальних даних проведено процедуру ідентифікації в результаті чого отримано профілі коефіцієнтів дифузії для внутрішньочастинкового простору. На основі ідентифікованих значень здійснено процедуру моделювання кінетики масопереносу та виконано їх порівняння із результатами натурних експериментів.

Мета роботи – на основі розробленої теорії оптимального управління станом складних систем, математичних моделей адсорбційного масопереносу в середовищах нанопористого і одержаних для них аналітичних та чисельних розв'язків, з використанням результатів експериментальних досліджень реалізувати градієнт-процедуру ідентифікації параметрів внутрішньої кінетики переносу та отримати розподіли значень коефіцієнтів дифузії для внутрішньочастинкового масопереносу в пористих середовищах.

Оскільки в галузі системного аналізу та математичного моделювання систем складають базу для інформаційних технологій управління науковим експериментом і аналізом стану складних фізичних об'єктів, до яких можна віднести системи адсорбційного масопереносу в нанопористих середовищах (цеолітах), вивчення кінетики яких є важливою проблемою сучасної нанофізики і нанодифузії.

Таким чином для моделі адсорбційного масопереносу в каталітичних пористих середовищах необхідно розробити алгоритм градієнт-процедури ідентифікації параметрів внутрішньої кінетики системи дифузійного масопереносу та отримати значення коефіцієнтів дифузії для внутрішньочастинкового переносу вздовж координати

товщини середовища (головного напрямку перенесення) для різних часових зрізів.

Ключові слова: **модель адсорбційного масопереносу; чисельні методи; дифузійні процеси; ідентифікація.**

Розробки в галузі системного аналізу та математичного моделювання систем складають базу для інформаційних технологій управління науковим експериментом і аналізом стану складних фізичних об'єктів, до яких можна віднести системи адсорбційного масопереносу в нанопористих середовищах (цеолітах), вивчення кінетики яких є важливою проблемою сучасної нанофізики і нанодифузії. Цеоліти, що широко використовуються в різноманітних галузях (медицина, нафтохімія, каталіз, розділення речовин тощо), являють собою багаторівневу систему пор, з яких можна виділити дві найбільш головні підсистеми: систему мікро-і нанопор з високим ступенем адсорбційної місткості і низьким ступенем проникнення дифузійного (intraparticle space) та систему макропор і порожнин між частинками з низьким рівнем місткості і високою швидкістю проникнення (interparticle space) [1–5].

Питання математичного моделювання дворівневого адсорбційного масопереносу в каталітичних середовищах частинок мікропористої структури і побудова розв'язків математичних моделей, що його описують, розглядалося в попередніх працях авторів [6–12]. Також дослідження цих питань зустрічається у працях Дейнеки, Скопецького [13–15], Ленюка, Фрессарда та інших. Але важливим залишається питання ідентифікація внутрішніх кінетичних параметрів таких процесів, що є визначальними для їх перебігу, і які можуть покласти основу для розробки нових технологій.

Метою даної роботи була на основі розробленої теорії оптимального управління станом складних систем [15–17], математичних моделей адсорбційного масопереносу в середовищах нанопористого і одержаних для них аналітичних та чисельних розв'язків [10; 11], з використанням результатів експериментальних досліджень [5] реалізувати градієнт-процедуру ідентифікації параметрів внутрішньої кінетики переносу та отримати розподіли значень коефіцієнтів дифузії для внутрішньочастинкового масопереносу в пористих середовищах.

Математичну модель однокомпонентного адсорбційного масопереносу можна описати за допомогою наступної крайової задачі: побудувати обмежений в області

$D = \{(t,r,z): t > 0,\ 0 < r < R,\ 0 < z < l\}$ розв'язок системи рівнянь в частинних похідних:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_{\text{inter}} \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - \frac{3(1-\varepsilon_{\text{inter}})}{\varepsilon_{\text{inter}}} \frac{D_{\text{intra}}}{R} \frac{\partial}{\partial r} q\Big|_{r=R} \quad (1)$$

$$\frac{\partial q}{\partial t} = D_{\text{intra}} \frac{\partial^2}{\partial r} q \quad (2)$$

з нульовими початковими умовами:

$$c(t=0,z) = 0 \qquad q(t=0,r,z) = 0 \quad (3)$$

та крайовими умовами:

$$c(t,z=l) = c_\infty \qquad q(t,r=R,z) = K \cdot c(t,z) \quad (4)$$

$$\frac{\partial c(t,z=0)}{\partial z} = 0 \qquad \frac{\partial q(t,r=0,z)}{\partial r} = 0. \quad (5)$$

Аналітичний розв'язок задачі. Розв'язок задачі (1)–(5) отримуємо з використанням операційного числення Хевісайда в зображеннях за Лапласом для функцій $c^*(t,z) \equiv L[c_i] = \int_0^\infty c(t,z)e^{-pt}dt$ та $q^*(p,r,z) \equiv L[q_i] = \int_0^\infty q(t,r,z)e^{-pt}dt$ [10].

$$C(t,Z) = 1 + \frac{6}{\Gamma \cdot \text{p}_{\text{inter}}} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(2\text{n}-1)\cos\left(\frac{2\text{n}-1}{2}\pi Z\right) \exp\left(-\frac{\beta_{kn}^2}{\tau_{\text{m}}} t\right)}{(-1)^{\text{n}} \beta_{kn}^2 \left[\frac{3}{\text{p}_{\text{inter}}}\left(\frac{1}{\sin^2(\beta_{kn})} - \frac{ctg(\beta_{kn})}{\beta_{kn}}\right) + 2\right]}. \quad (6)$$

$$Q(t,X,Z) = 2\pi \sum_{n_1=1}^{\infty} \left[\frac{1 - \exp\left(-\frac{n_1^2\pi^2}{\tau_m} t\right)}{n_1\pi^2} + \right.$$

$$\left. + \frac{6}{\Gamma \text{p}_{\text{inter}}} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(2n-1)\cos\left(\frac{2n-1}{2}\pi Z\right) \cdot \frac{\exp\left(-\frac{\beta_{kn}^2 - n_1^2\pi^2}{\tau_{\text{m}}} t\right)}{\beta_{kn}^2 / n_1 - n_1\pi}}{(-1)^{\text{n}} \beta_{kn}^2 \left[\frac{3}{\text{p}_{\text{inter}}}\left(\frac{1}{\sin^2(\beta_{kn})} - \frac{ctg(\beta_{kn})}{\beta_{kn}}\right) + 2\right]} \right] \cdot \frac{\sin(n_1\pi \cdot X)}{(-1)^{n_1+1} \cdot X}. \quad (7)$$

Тут $\Gamma = \frac{3(1-\varepsilon_{\text{inter}})K}{\varepsilon_{\text{inter}}} \frac{\tau_{\text{M}}}{\tau_{\text{m}}}$; $p_{\text{inter}} = \frac{\varepsilon_{\text{inter}}}{3(1-\varepsilon_{\text{inter}})K}$; $\tau_{\text{M}} = \frac{\ell^2}{\text{D}_{\text{inter}}}$;

$$\tau_m = \frac{R^2}{D_{intra}};\ \ K = \frac{q_\infty}{c_\infty};$$

β_{kn} – $k^{ий}$ корінь $n^{-го}$ трансцендентного рівняння

$$\beta_{kn}\, ctg\ \beta_{kn} - \frac{p_{inter}}{3}\beta_{kn}^2 = 1 - \frac{(n-\frac{1}{2})^2\pi^2}{\Gamma}.$$

Вибір функціоналу-нев'язки. Вважаємо, що коефіцієнти дифузії D_{inter}, D_{intra} задачі (1)–(6) невідомі, але на поверхнях D відомі сліди розв'язків (концентрацій).

$$c(t,z)\big|_D = f\ (t,z)\big|_D,\ \ \overline{q}\ (t,z)\big|_D = g\ (t,z)\big|, \tag{8}$$

де $\overline{q}\ (t,0,z) = \frac{1}{R}\int_0^R q(t,r,z)dr$ – усереднене значення концентрації дифундованої компоненти в мікропорах частинки, зосереджене в її центрі $r = 0$.

Таким чинок, отримуємо задачу (1)–(5), (8), що полягає в знаходженні функцій $D_{intra} \in D,\ D_{inter} \in D$, де $D = \{\nu(t,z):\ \nu|_z \in C(z),\ \nu > 0\}$.

Функціонал нев'язки, що визначає величину відхилення шуканого розв'язку від слідів розв'язку на поверхні D запишеться у вигляді [17]:

$$J\left(D_{inter}, D_{intra}\right) = \frac{1}{2}\int_0^T \left(\left\| c\left(\tau, z, D_{inter}, D_{intra}\right) - f \right\|^2_{L_2(D)} + \left\| \overline{q}\left(\tau, 0, D_{inter}, D_{intra}\right) - g \right\|^2_{L_2(D)} \right) d\tau, \tag{9}$$

де $\|\varphi\|^2_{L_2(D)} = \int_D \varphi^2 dD$ – квадрат норми. В даному випадку $\|\varphi\|_{L_2(D)} = |\varphi(t,z)|_{z=D}$.

Постановка початково крайової задачі в приростах. Надаючи приріст значенням коефіцієнтів дифузії $D^n_{intra} + \Delta D^n_{intra}$, отримаємо відповідні прирости для концентрацій $q + w$. Тоді отримаємо наступну крайову задачу в прирости:

$$\frac{\partial}{\partial t} w\ (t,r,z) = D^n_{intra}\frac{\partial^2}{\partial r^2} w + \Delta D^n_{intra}\frac{\partial^2}{\partial r^2} w,\ \ r \in (0,R), z \in (0,\ell), t \in (0,T). \tag{8}$$

Початкові умови

$$w(t,r,z)\big|_{t=0} = 0. \tag{9}$$

Крайові умови по змінній *r*

$$D^n_{intra}\frac{\partial}{\partial r} w\big|_{r=0} = -\Delta D^n_{intra}\frac{\partial}{\partial r} w\big|_{r=0} 0,$$

$$\left(D^n_{\text{intra}} + \Delta D^n_{\text{intra}}\right)\frac{\partial(q+\theta)}{\partial r}\bigg|_{r=0} = 0, \qquad \theta\big|_{r=R} = 0. \tag{10}$$

Спряжена крайова задача. Застосовуючи принцип Лагранжа до розширеного функціоналу, що включає суму функціоналу нев'язки та складових, що враховують умови балансових рівнянь і початково-крайових умов, отримуємо постановку спряженої задачі [17].

$$\frac{\partial}{\partial t}\psi(t,r,z) + \frac{\partial^2}{\partial r^2} D^n_{\text{intra}}\psi = \left(q\big|_{r=R} - f\right)\cdot\delta(r-R),\ r\in(0,R),\ z\in(0,\ell), \tag{11}$$

$t\in(0,T)$.

Часова умова

$$\psi(t,r,z)\big|_{t=T} = 0. \tag{12}$$

Крайові умови по змінній *r*

$$-D^n_{\text{intra}}\frac{\partial}{\partial r}\psi\big|_{r=0} = 0; \quad \psi\big|_{r=R} = 0,\ r\in(0,R). \tag{13}$$

Розв'язок спряженої крайової задачі будуємо з використанням різницевої схеми Кранка–Ніколсона та застосовуючи метод прогонки, ввівши у області D рівномірну ортогональну сітку

$$D^* = \left\{\begin{array}{l}\left(t_k, z_i, r_{ij}\right): t_k = k\cdot\Delta t, k = \overline{1,N}; z_i = i\cdot\Delta z, i = \overline{1,M};\\ r_{ij} = j\cdot\Delta r, j = \overline{1,L}; \Delta t = \dfrac{t}{N}, \Delta z = \dfrac{z}{M}, \Delta r = \dfrac{r}{L}\end{array}\right\},$$

де $N, M, L \in \mathrm{N}$ – параметри розбиття області, $\Delta t, \Delta z, \Delta x -$ кроки сітки по змінним t, z, x відповідно. Алгоритм побудови аналогічний до представленого в [11].

Значення Ψ_j^{k+1} для (*k+1*)-го часового шару визначаємо за відомими значеннями *k*-го часового шару за наступною формулою.

$$\Psi_j^{k+1} = \alpha_j^{\psi}\cdot\Psi_{j+1}^{k+1} + \beta_j^{\psi}. \tag{14}$$

Значення коефіцієнтів α_j^{Ψ} та β_j^{Ψ} визначаються за наступними формулами:

$$\alpha_1^{\psi} = -\frac{b^{\psi} + a^{\psi}}{d^{\psi}}; \qquad \beta_1^{\psi} = \frac{g_1^{\psi}}{a^{\psi}}. \qquad (\text{при } j = 1)$$

$$\alpha_j^{\psi} = -\frac{b^{\psi}}{a^{\psi}\cdot\alpha_{j-1}^{\psi} + d^{\psi}}, \beta_j^{\psi} = \frac{f_j^{\psi} + \beta_j^{\psi}}{a^{\psi}\cdot\alpha_{j-1}^{\psi} + d^{\psi}}. \ (\text{при } 1 < j < M)$$

$$\Psi_{L-1}^{k+1} = \frac{\mu_{L-1}^{\psi,k} - a^{\psi}\cdot\beta_{L-2}^{\psi}}{a^{\psi}\cdot\alpha_{L-2}^{\psi} + d^{\psi}} \qquad (\text{при } j = L-1),$$

де

$$a^{\psi} = b^{\psi} = \sigma; \qquad d^{\psi} = -\left(1 + 2 \cdot \sigma\right);$$

$$\sigma = -\frac{D_{\text{intra}}}{\mathrm{R}^2} \frac{\Delta t}{2\left(\Delta X\right)^2}.$$

$$\mu_j^{\psi,k} = \sigma \cdot \left(2 \cdot \Psi_j^k - \Psi_{j+1}^k - \Psi_{j-1}^k\right) - \Psi_j^k - F_j^k;$$

$$F_j^k = \left(q\big|_{r=R} - f\right) \cdot \delta\left(j \cdot \Delta r - R\right).$$

Визначення аналітичного виразу градієнта функціоналу. Запишемо основні рівняння крайової задачі в приростах (з нульовими умовами) в операторній формі:

$$\mathcal{L}w(t,r,z) = \chi, \;\; w \in (0,R) \bigcup \Omega_T, \tag{15}$$

де

$$\mathcal{L} = \frac{\partial}{\partial t} - D_{\text{intra}} \frac{\partial^2}{\partial r^2}, \qquad \chi(t,z) = \Delta D_{\text{intra}}^n \frac{\partial}{\partial r} q\left(t,r,z\right).$$

Розглянемо $\mathcal{L}$ як оператор, що відображає D у простір L_2. Визначимо скалярні добутки елементів:

$$\left(\mathcal{L}w, \psi\right) = \iint\limits_{(0,R)\bigcup\Omega_T} \psi \mathcal{L}w\left(t,r,z\right) dr dt, \tag{16}$$

де $\psi\ \left(t,r,z\right)$ – є достатньо гладкими функціями.

Для співвідношення (16) має місце тотожність Лагранжа

$$\left(\mathcal{L}w, \psi\right) = \left(w, \mathcal{L}^* \psi\right). \tag{17}$$

Перетворимо приріст функціоналу нев'язки $\Delta J\left(D_{\text{intra}}\right)$

$$\Delta J\left(D_{\text{intra}}\right) = \int_0^T \int_0^R w(t,z) \cdot e(t) \cdot \delta(r - R/2) dr d\tau + O\left(\left|\Delta u\right|\right). \tag{18}$$

Зробивши в останньому рівнянні заміну $w = \mathcal{L}^{-1}\mathrm{X}$, отримаємо

$$\Delta J\left(D_{\text{intra}}\right) = \int_0^T \int_0^R \mathcal{L}^{-1} \chi(t,r,z) \cdot e(t) \delta(r - R/2) dr d\tau + O\left(\left|\Delta u\right|\right).$$

Вводячи спряжений оператор $\mathcal{L}^{-1*}$

$$\Delta J\left(D_{\text{intra}}\right) = \left(\chi(t,r,z), \mathcal{L}^{-1*}\left[e(t)\delta(r - R/2)\right]\right). \tag{19}$$

Відповідно до тотожності Лагранжа (17) має місце рівність:

$$\mathcal{L}^{-1*}\left[e(t)\delta(r - R/2)\right] = \psi, \tag{20}$$

де функція $\psi = \psi\left(t,r,z\right)$ є розв'язком спряженої задачі.

Розкриваючи в (19) значення функції $\chi(t,r,z)$, приходимо до формули, яка встановлює взаємозв'язок між прямою та спряженою задачами, що дозволяє записати вираз для градієнта функціоналу

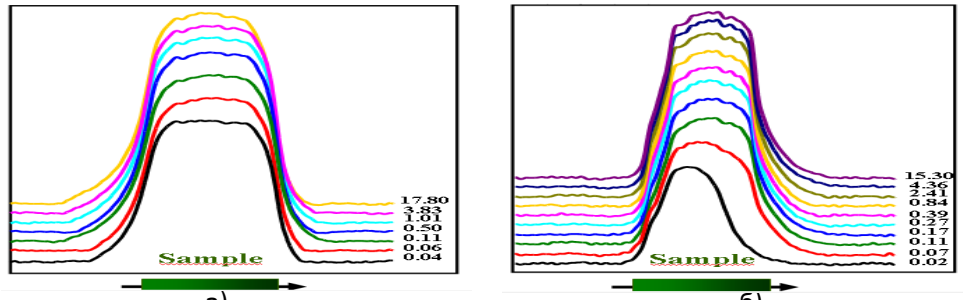
$$\Delta J\left(D_{\text{intra}}\right)=\left(\psi(t,r,z),\chi(t,r,z)\right)+O(\left|\Delta u\right|)$$
$$=\left(\psi(t,r,z),\Delta D_{\text{intra}}\frac{\partial^2}{\partial r^2}q\right). \quad (21)$$

Про диференціювавши отримане співвідношення по ΔD_{intra} і розкривши скалярний добуток, отримуємо аналітичний вираз градієнта функціоналу по компоненті D_{intra}.

$$\nabla J_{D_{\text{intra}}}=\int_0^T\int_0^R\psi_s(t,r,z)\cdot\frac{\partial^2}{\partial r^2}q(t,r,z)drdt. \quad (22)$$

Алгоритм реалізації градієнтного методу ідентифікації коефіцієнта дифузії. Процедура реалізації градієнтного методу ідентифікації коефіцієнтів внутрішньочастинкового масопереносу D_{intra} базується на використанні матриці стану системи $\mathrm{M}\left(t_k,z_i,D_{intra}^{\theta}\right)$, яка відповідає сумарній накопиченій масі дифундованого компонента в порах частинок [5].

Експериментальні дослідження, результати яких представлені на рис. 1 проводилися в лабораторії університету П'єра та Марії Курю групою французьких експериментаторів з використанням методу ядерно-магнітного резонансу (NMR) і виконувалися для процесів адсорбції бензолу та гексану в середовищі цеоліту ZSM-5. Результатами експерименту є профілі зміни сумарної накопиченої маси дифундованого компоненту (бензолу чи гексану) вздовж досліджуваного експериментального зразка. Для отримання картини еволюції профілів в часі, заміри проводилися для різних часових відтинків з моменту початку процесу адсорбції (подані на рис. 1 в хвилинах).



а) б)

Рис. 1. Експериментальні дані досліджень масопереносу в каталітичному середовищі нанопористої структури: а) – гексан; б) – бензол

В матриці $\mathrm{M}\left(t_k,z_i,D_{intra}^{\theta}\right)$, часові і просторові змінні *t* та *z* визначають конкретні стани системи адсорбційного переносу в нанопористому каталітичному середовищі, для якого здійснюється ідентифі-

кація кінетичних параметрів-коефіцієнтів внутрішньочастинкової дифузії.

Для ідентифікації цього розподілу використовується один з градієнтних методів, математичне обґрунтування застосування якого до задач параметричної ідентифікації мультикомпонентних розподілених систем представлено в [16; 17]. Виходячи зі специфіки задачі, найбільш придатним є метод мінімальних похибок, відповідно до якого, для визначення $(\theta+1)$-го наближення коефіцієнта дифузії в внутрішньочастинковому просторі, застосовуємо наступну градієнт-процедуру ідентифікації:

$$D_{\text{intra}}^{\theta+1} = D_{\text{intra}}^{\theta} - \nabla J\left(D_{\text{intra}}\right)\frac{\left\|e^{\theta}\right\|^2}{\left\|\nabla J\left(D_{\text{intra}}^{\theta}\right)\right\|^2}. \qquad (25)$$

Алгоритм проведення процедури ідентифікації подано на рис. 2.

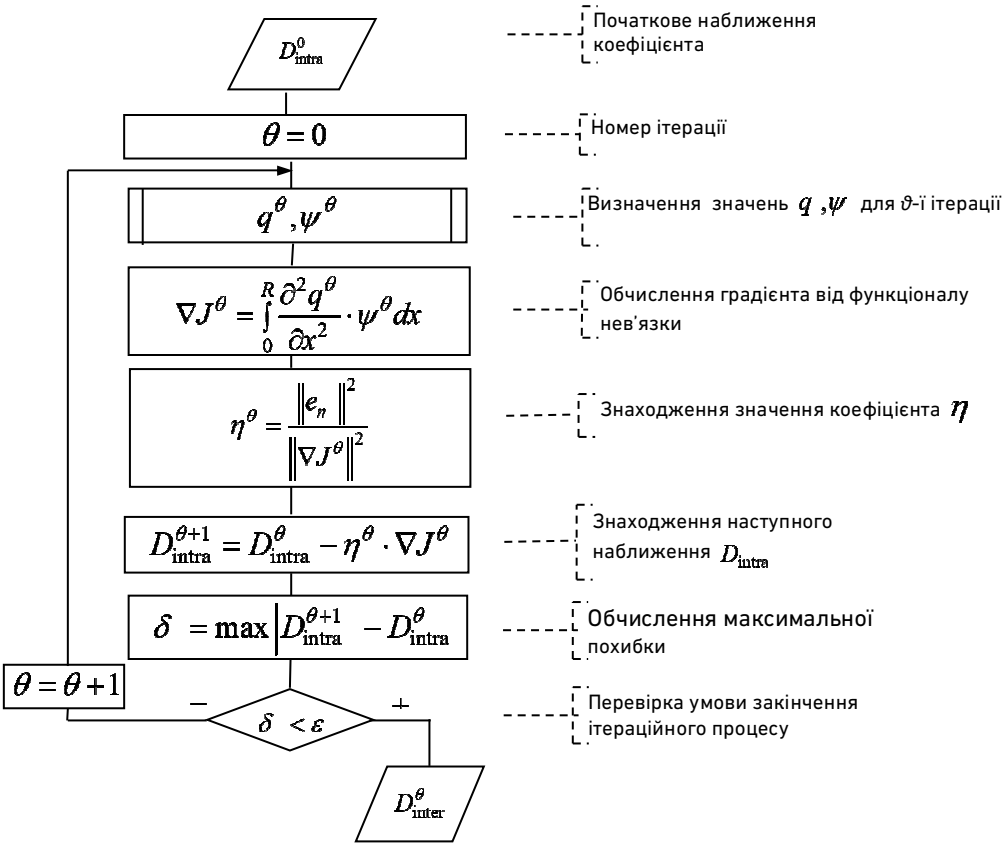


Рис. 2. Блок схема алгоритму ідентифікації коефіцієнтів дифузії

Чисельне моделювання та ідентифікація кінетичних параметрів системи. Виконувана процедура ідентифікації полягає в визначенні коефіцієнтів дифузії D_{intra} для процесу монодифузії з використанням описаного градієнтного методу.

При проведення ідентифікації, матриця експериментальних даних $\left[M_{\exp_{ki}} \right]_{k=\overline{1,N}}^{i=\overline{1,M}}$ заповнювалась значення розподілу сумарної поглиненої маси вздовж координати z для різних часових відрізків протікання процесу адсорбції, для чого використовувалися криві адсорбції (бензолу і гексану) у пористих цеолітних каталізаторах (рис. 1) [5].

Результати проведеної ідентифікації кінетики внутрішньочастинкової дифузії з використанням описаної вище методики ідентифікації, представлені на рис. 3–4 для різних часових зрізів по координаті товщини шару нанопористого середовища z, відповідають різним тривалість дифузії згідно програми проведених фізичних експериментів. Прийняті величини інших параметрів: $l = 0.1\ м,\ R = 0.001\ м,$ $\varepsilon = 0.8,\ k = 0.8$.

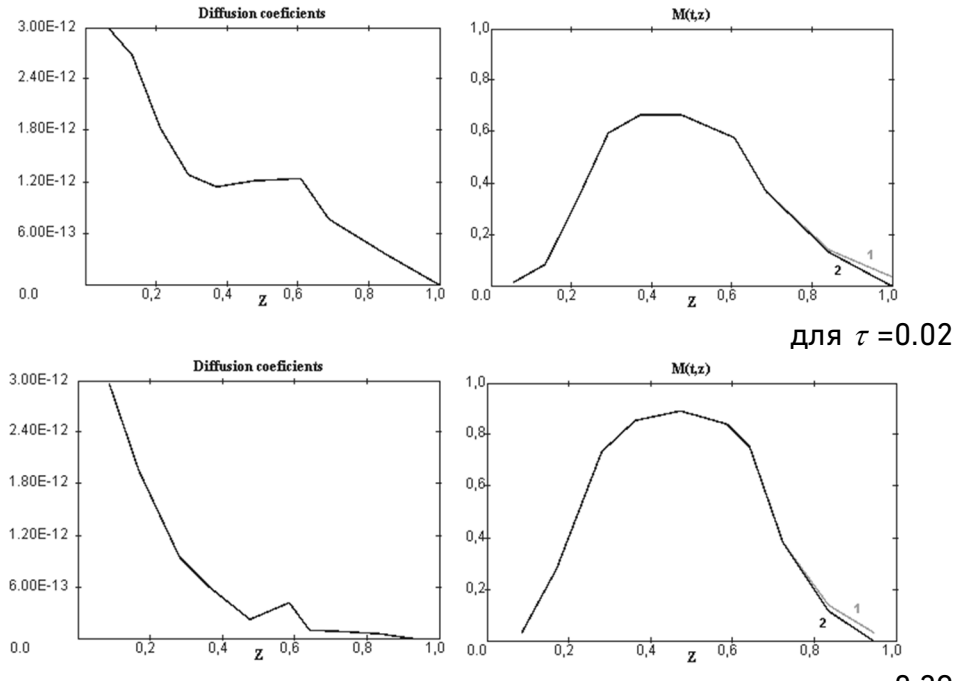
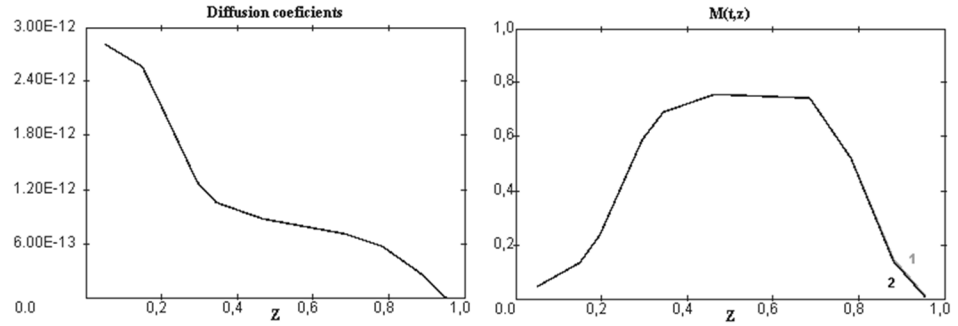
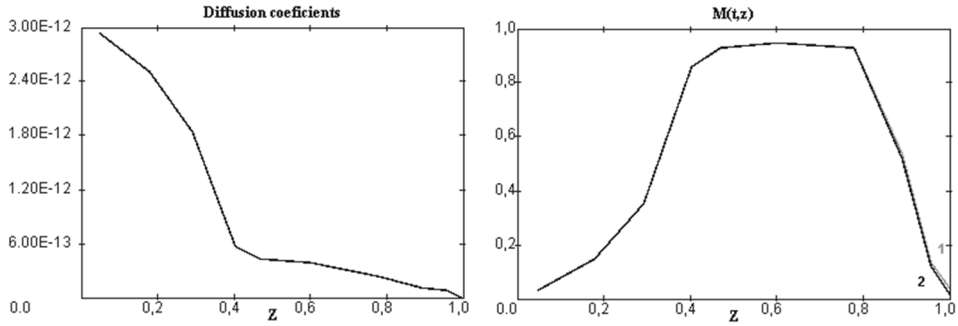


Рис. 3. Результати ідентифікації коефіцієнтів дифузії для часу τ =0.02 і τ =0.39 для дифузії бензолу:
а) розподіл коефіцієнтів дифузії D_{intra}
б) порівняння модельної (2) і експериментальної (1) кривих



для τ =0.04



для τ =0.50

Рис. 4. Результати ідентифікації коефіцієнтів дифузії для часу τ =0.04 і τ =0.50 для дифузії гексану:
а) розподіл коефіцієнтів дифузії D_{intra}
б) порівняння модельної (2) і експериментальної (1) кривих

З наведених результатів, можна зауважити, що ідентифіковані профілі коефіцієнтів дифузії, вздовж координати товщини нанопористої області, для усіх отриманих графіків мають характерне псевдо експоненціальні зменшення їх значень в діапазоні $2 \cdot 10^{-12} \div 5 \cdot 10^{-14}$ *м* / c^2.

Також ідентифіковані розподіли коефіцієнтів дифузії в intraparticle space вздовж координати z (вздовж основного напрямку) системи, дозволяють з достатнім ступенем точності моделювати концентраційні поля і інтегральні розподілу маси в каталітичному нанопористому середовищі. Як видно з представлених концентраційних розподілів (рис. 3–4, *б*)), значення модельних та експериментальних профілів для всіх отриманих графіків інтегральної маси достатньою мірою узгоджуються між собою і мають повне співпадають.

Висновок. Для моделі адсорбційного масопереносу в каталітичних пористих середовищах розроблено алгоритм градієнт-

процедури ідентифікації параметрів внутрішньої кінетики системи дифузійного масопереносу та отримані чисельні розподіли значень коефіцієнтів дифузії для внутрішньочастинкового переносу вздовж координати товщини середовища (головного напрямку перенесення) для різних часових зрізів. За результатами ідентифікації виконана перевірка моделей на адекватність, виконано чисельне моделювання й аналіз концентраційних і градієнтних полів масопереносу.

1. Petryk M., Khimitch A., Petryk M.M., Fraissard J. Experimental and computer simulation studies of dehydration on microporous adsorbent of natural gas used as motor fuel. 2019. *Fuel*. Vol. 239. 1324–1330. **2.** Kärger J., Ruthven D. Diffusion and Adsorption in Porous Solids. *Handbouk of Porous Solids* / ed. by. Prof. Dr. Ferdi Schüth, Prof. Dr. Kenneth S. W. Sing, Prof. Dr. Jens Weitkamp. Wiely-VCH Wenheim (Germany), 2002. P. 2087–2173. **3.** Ruthven D. Principles of Adsorption and Adsorption Processes. New York : Wiley-Interscience, 1984. 464 p. **4.** N'Gokoli-Kekele P., Springuel-Huet, M.-A.,Fraissard J. An analytical study of molecular transport in a zeolite crystallite bed. *Adsorption*. 2002. 8(3). P. 35–44. **5.** Kärger, J., Grinberg F., Heitjans P. Diffusion fundamentals. Leipziger Unviersite, Leipzig, 2005. 615 p. **6.** Study of molecular transport in beds of zeolite crystallites: semi-quantitative modeling of ^{129}Xe NMR experiments / F. D. Magalhães, R. L. Laurence, W. C. Conner, M.-A. Springuel-Huet, F. Nosov, J. Fraissard. *J. Phys. Chem*. B. 1997. Vol. 101. P. 2277–2284. **7.** Petryk M., Leclerc S., Canet D., Fraissard J. Mathematical modeling and visualization of gas transport in a zeolite bed using a slice selection procedure. *Diffusion Fundamentals*. 2007. 4. P. 11.1–11.23. **8.** Petryk M., Fraissard J., Leclerc S., Canet D. Modeling of gas transport in a microporous solid using a slice selection procedure: Application to the diffusion of benzene in ZSM5. *Catalysis Today, Elsevier*. 2008. 139(3). P. 234–240. **9.** Дейнека В. С., Евдин Е. А. Модификация схемы Кранка–Николсона для решения уравнений конвективно-диффузионного переноса. *Компьютерная математика*. 2006. № 3. С. 15–26. **10.** Сергиенко И. В., Скопецький В. В., Дейнека В. С. Математическое моделирование и исследование процессов в неоднородных средах. Киев : Наук. думка, 1991. 432 с**. 11.** Петрик М. Р., Фрессард Ж. Математическое моделирование и визуализация системы многоуровневого массопереноса в неоднородных каталитических средах нанопоритых частиц. *Проблемы управления и информатики*. 2008. № 5. **12.** Петрик М. Р. Математическое моделирование масопереноса в симметрических неоднородных и нанопористых средах с системой n-интерфейсных взаимодействий. *Кибернетика и системный анализ*. 2007. № 1. С. 114–134. **13.** Petryk. M., Vorobiev E. Liquid Flowing from Porous particles During the Pressing of Biological Materials. *Computer and Chem. Eng*. Elsevier (Irland), 2007. 31. P. 1336–1345. **14.** Petryk, M., Shabliy, O., Leniyk, M., Vasylyuk, P. Mathematical modeling and research for diffusion process in multilayer and nanoporous media. *Fluid Transport in Nanoporous Materials. NATO Science Series. Series II. Mathematics, Physics and Chemistry* / Ed. by W. C. Conner, J. Fraissard. Springer Publishers (Netherlands), 2006. 219. P. 685–655. **15**. Petryk M., Leclerc S., Canet D., Sergienko I., Deineka V., Fraissard J. Competitive Diffusion of Gases in a Zeolite

Bed: NMR and Slice Selection Procedure, Modelling and Parameter Identification. *The Journal of Physical Chemistry*. 2015. C. ACS. Vol. 119. Issue 47. 26519–26525. **16.** Leclerc S., Petryk M., Canet D., Fraissard J. Competitive diffusion of gases in a zeolite using proton NMR and a slice selection procedure. *Catalysis Today*. 2012. Vol. 187, Issue 1. 104–107. **17.** Sergienko I. V., Petryk M. R., Leclerc S., Fraissard J. Highly Efficient Methods of the Identification of Competitive Diffusion Parameters in Inhomogeneous Media of Nanoporous Particles. *Cybernetics and Systems Analysis*. Springer, 2015. Vol. 51. Issue 4. P. 529–546.

REFERENCES:

1. Petryk M., Khimitch A., Petryk M.M., Fraissard J. Experimental and computer simulation studies of dehydration on microporous adsorbent of natural gas used as motor fuel. 2019. *Fuel*. Vol. 239. 1324–1330. **2.** Kärger J., Ruthven D. Diffusion and Adsorption in Porous Solids. *Handbouk of Porous Solids* ; Ed. by. ed. by. Prof. Dr. Ferdi Schüth, Prof. Dr. Kenneth S. W. Sing, Prof. Dr. Jens Weitkamp. Wiely-VCH Wenheim (Germeny). 2002. P. 2089–2173. **3.** Ruthven D. Principles of Adsorption and Adsorption Processes. New York : Wiley-Interscience, 1984. 464 p. **4.** N'Gokoli-Kekele P., Springuel-Huet, M.-A.,Fraissard J. An analytical study of molecular transport in a zeolite crystallite bed. *Adsorption*. 2002. 8(3). P. 35–44. **5.** Kärger, J., Grinberg F., Heitjans P. Diffusion fundamentals. Leipziger Unviersite, Leipzig, 2005. 615 p. **6.** Study of molecular transport in beds of zeolite crystallites: semi-quantitative modeling of ^{129}Xe NMR experiments / F. D. Magalhães, R. L. Laurence, W. C. Conner, M.-A. Springuel-Huet, F. Nosov, J. Fraissard. *J. Phys. Chem*. B. 1997. Vol. 101. P. 2277–2284. **7.** Petryk M., Leclerc S., Canet D., Fraissard J. Mathematical modeling and visualization of gas transport in a zeolite bed using a slice selection procedure. *Diffusion Fundamentals*. 2007. 4. P. 11.1–11.23. **8.** Petryk M., Fraissard J., Leclerc S., Canet D. Modeling of gas transport in a microporous solid using a slice selection procedure: Application to the diffusion of benzene in ZSM5. *Catalysis Today, Elsevier*. 2008. 139(3). P. 234–240. **9.** Deyneka V. S., Evdin E. A. Modifikatsiya shemyi Kranka-Nikolsona dlya resheniya uravneniy konvektivno-diffuzionnogo perenosa. *Kompyuternaya matematika*. 2006. № 3. S. 15–26. **10.** Sergienko I. V., Skopetskiy V. V., Deyneka V. S. Matematicheskoe modelirovanie i issledovanie protsessov v neodnorodnyih sredah. Kiev : Nauk. dumka, 1991. 432 s. **11.** Petrik M. R., Fressard J. Matematicheskoe modelirovanie i vizualizatsiya sistemyi mnogourovnevogo massoperenosa v neodnorodnyih kataliticheskih sredah nanoporityih chastits. *Problemyi upravleniya i informatiki*. 2008. № 5. **12.** Petrik M. R. Matematicheskoe modelirovanie masoperenosa v simmetricheskih neodnorodnyih i nanoporistyih sredah s sistemoy n-interfeysnyih vzaimodeystviy. *Kibernetika i sistemnyiy analiz*. 2007. № 1. C. 114–134. **13.** Petryk. M., Vorobiev E. Liquid Flowing from Porous particles During the Pressing of Biological Materials. *Computer and Chem. Eng*. Elsevier (Irland), 2007. 31. P. 1336–1345. **14.** Petryk, M., Shabliy, O., Leniyk, M., Vasylyuk, P. Mathematical modeling and research for diffusion process in

multilayer and nanoporous media. *Fluid Transport in Nanoporous Materials. NATO Science Series. Series II. Mathematics, Physics and Chemistry* / Ed. by W. C. Conner, J. Fraissard. Springer Publishers (Netherlands), 2006. 219. P. 685–655. **15**. Petryk M., Leclerc S., Canet D., Sergienko I., Deineka V., Fraissard J. Competitive Diffusion of Gases in a Zeolite Bed: NMR and Slice Selection Procedure, Modelling and Parameter Identification. *The Journal of Physical Chemistry*. 2015. C. ACS. Vol. 119. Issue 47. 26519–26525. **16.** Leclerc S., Petryk M., Canet D., Fraissard J. Competitive diffusion of gases in a zeolite using proton NMR and a slice selection procedure. *Catalysis Today*. 2012. Vol. 187, Issue 1. 104–107. **17.** Sergienko I. V., Petryk M. R., Leclerc S., Fraissard J. Highly Efficient Methods of the Identification of Competitive Diffusion Parameters in Inhomogeneous Media of Nanoporous Particles. *Cybernetics and Systems Analysis*. Springer, 2015. Vol. 51. Issue 4. P. 529–546.

Petryk M. R., Doctor of Physico-Mathematical Sciences, Professor,
Mykhalyk D. M., Candidate of Engineering (Ph.D.), Hoianiuk I. V.
(Ternopil National Technical University named after Ivan Puliuy, Ternopil)

HIGH-PERFORMANCE METHODS OF IDENTIFICATION OF KINETIC PARAMETER FOR MONODIFFUSION ADSORPTION MASS TRANSFER

Algorithm of identification of inner kinetic parameters for mass transfer adsorption system has been built using gradient method and numerical and analytical solutions of mathematical model of monodiffusion in catalytic porous media. With help of this algorithm and experimental data identification procedure has been conducted. The results are profiles of diffusion coefficients for interparticle space. Modeling of mass transfer kinetic and comparation of modeling and experimental results based on identified values has been made.

The aim of the work was based on the developed theory of optimal control of complex systems, mathematical models of adsorption mass transfer in nanoporous media and analytical and numerical solutions obtained for them, using the results of experimental studies to implement a gradient procedure for identifying internal transfer kinetics parameters and intraparticle mass transfer in porous media.

Fragments in the field of systems analysis and mathematical modeling of systems form the basis for information technology control of scientific experiment and analysis of complex physical objects, which include adsorption mass transfer systems in nanoporous media (zeo-

lites), the study of the kinetics of which is an important problem of modern nanophysics and nanodiffusion.
Thus, for the model of adsorption mass transfer in catalytic porous media it is necessary to develop an algorithm of gradient procedure for identification of parameters of internal kinetics of diffusion mass transfer system and to obtain values of diffusion coefficients for intraparticle transfer along the thickness medium (main transfer direction) for different time zones.
Keywords: **model of adsorption mass transfer; numerical methods; diffusion processes; identification.**

Петрык М. Р., д.ф.-м.н., Мыхалык Д. М., к.т.н., Гоянюк И. В.
(Тернопольский национальный технический университет им. Ивана Пулюя)

ВЫСОКОПРОИЗВОДИТЕЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ АДСОРБЦИОННОГО МАССОПЕРЕНОСА

Построен алгоритм идентификации внутренних кинетических параметров системы адсорбционного массопереноса с использованием градиентного метода и аналитических и численных решений модели однокомпонентного массопереноса в каталитической среде нанопористых частиц. С помощью разработанного алгоритма и экспериментальных данных проведена процедура идентификации, в результате чего получены профили коэффициентов диффузии для внутричастичного пространства. На основе идентифицированных значений осуществлена процедура моделирования кинетики массопереноса и выполнено их сравнение с результатами натурных экспериментов.
Цель работы – на основе разработанной теории оптимального управления состоянием сложных систем, математических моделей адсорбционного массопереноса в средах нанопористого и полученных им аналитических и численных решений с использованием результатов экспериментальных исследований реализовать градиент-процедуру идентификации параметров внутренней кинетики переноса и получить распределения значений коэффициентов диффузии для внутричастичного массопереноса в пористых средах.

Так как области системного анализа и математического моделирования систем составляют базу для информационных технологий управления научным экспериментом и анализом состояния сложных физических объектов, к которым можно отнести системы адсорбционного массопереноса в нанопористых средах (цеолитах), изучение кинетики которых является важной проблемой современной нанофизики и нанодиффузии.

Таким образом для модели адсорбционного массопереноса в каталитических пористых средах необходимо разработать алгоритм градиент-процедуры идентификации параметров внутренней кинетики системы диффузионного массопереноса и получить значения коэффициентов диффузии для внутричастичного переноса вдоль координаты толщины среды (главного направления переноса) для различных временных срезов.

***Ключевые слова*: модель адсорбционного массопереноса; численные методы; диффузные процессы; идентификация.**