



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU

## K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

213 910

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita  
(22) Přihlášeno 25 01 80  
(21) PV 541-80

(51) Int. Cl.<sup>3</sup> G 01 N 13/00

(40) Zveřejněno 15 09 81  
(45) Vydáno 01 06 84

(75)

Autor vynálezu

SCHNEIDER PETR ing. DrSc., PAZDERNÍK OLDŘICH ing., KLUSÁČEK KAREL  
ing. CSc., PRAHA

(54)

Způsob stanovení transportních charakteristik porézních látek

1

Vynález se týká způsobu stanovení transportních charakteristik porézních látek.

V řadě technicky významných procesů dochází k interakci tekutin s tuhými porézními látkami. Rychlost transportu tekutiny v porézním prostředí pak ovlivňuje celkovou rychlost procesu; v mezním případě může tuto rychlost přímo určovat. Jako příklady lze uvést reakce katalysované tuhými porézními katalysátory, adsorpce na porézních adsorbentech, reakce tekutin s tuhými porézními látkami aj. Pro rychlost transportu tekutiny je rozhodující uspořádání porézní struktury, tzv. transportní struktura porézní látky. Je proto žádoucí mít k dispozici způsoby, kterými lze tuto transportní strukturu charakterisovat tak, aby získané charakteristiky závisely v co nejmenší míře, případně vůbec nezávisely, na podmínkách, za kterých byly určeny, tj. teplotě, tlaku, druhu a složení tekutiny.

Doposud se k těmto účelům používají dvě skupiny metod:

Metody první skupiny poskytují informace o distribuci objemu pórů v závislosti na jejich rozměru - sem patří mj. rtuťová porosimetrie a vyhodnocení nízkotepeelných adsorpčních isoterem inertních plynů, jako dusíku, argonu nebo kryptonu. Výhodou je, že výsledky nezávislejší na podmínkách, při kterých dochází k transportu hmoty v charakterisované porézní látce; nevýhodou je, že nedávají jednoznačnou možnost rychlost transportu hmoty charakterisovat. To je způsobeno tím, že řady porézních látek s velmi rozdílným vnitřním uspořádáním, a proto velmi rozdílnými rychlostmi transportu hmoty, mohou mít podrobné, nebo i stej-

né distribuce pórů.

Metody druhé skupiny jsou založeny na stanovení rychlosti transportu hmoty vhodných tekutin za zjednodušených podmínek. U některých metod se stanovení provádí za ustálených podmínek, jiné pracují v neustáleném stavu. Velmi rozšířenou je např. ustálená metoda difusního můstku (viz např. Kolloid Z. 27, 135 (1941)). Z neustálených metod nabývá na významu tzv. chromatografický způsob stanovení efektivních difusních koeficientů (viz např. AICHE J. 14, 762 (1968)). Předností neustálených metod je, že poskytují informace o všech částech porézní struktury, které se mohou uplatňovat v procesu mezi tekutinou a porézní látkou. Výsledky ustálených metod jsou naproti tomu charakteristické pouze pro tu část porézní struktury, která přímo komunikuje s vnějším geometrickým povrchem porézní látky, tzn., že nezahrnuje tzv. slepé póry. Obecně závisejí výsledky metod druhé skupiny jak na druhu použitých tekutin, tak na podmínkách měření. Nelze je proto jednoduše extrapolovat na podmínky procesu tekutina-porézní tuhá látka. Přitom je obtížné, a často zcela nemožné, provést měření přímo za požadovaných podmínek, protože dochází např. k reakci apod.

Podstata vynálezu spočívá ve způsobu stanovení transportních charakteristik porézních látek chromatografickou metodou, při němž se stanoví efektivní difusní koeficienty dvou nebo více párů nastříkovaná látka - nosný plyn v částicích zkoumané porézní látky a transportní charakteristiky porézní látky se určí z těchto hodnot s použitím vztahu pro efektivní difusní koeficient v modelovém porézním prostředí, např. ve svazku válcových kapilár o stejném poloměru, kde pro transportní charakteristiky  $\psi$  a  $r$  platí vztah

$$(D_{AB}^P)^{-1} = (\psi \mathcal{D}_{AB}^m)^{-1} + [\psi r(2/3)(8RT/\pi M_A)^{1/2}]^{-1}, \quad (1)$$

kde  $D_{AB}^P$  je efektivní difusní koeficient páru nastříkovaná látka A - nosný plyn B,  $\mathcal{D}_{AB}^m$  je známý binární difusní koeficient páru A-B,  $T$  je absolutní teplota měření,  $R$  je universální plynová konstanta,  $M_A$  je molekulová hmotnost nastříkované látky A,  $r$  je střední poloměr pórů, ve kterých probíhá transport hmoty a  $\psi$  je geometrická konstanta porézní látky.

Dosazením nalezených efektivních difusních koeficientů pro nejméně dva páry A-B do rov. (1), spolu se známými hodnotami binárních difusních koeficientů  $\mathcal{D}_{AB}^m$  a molekulových hmotností  $M_A$  se získá soustava nejméně dvou rovnic, obsahující dvě neznámé  $\bar{r}$  a  $\psi$ , které lze tedy určit.

S ohledem na tvar rovnice (1) a na přítomnost experimentálních chyb při stanovení  $D_{AB}^P$  je výhodné, jestliže se molekulové hmotnosti nastříkované složky A a nosného plynu B co nejvíce liší. Přitom je třeba, aby buď všechny složky byly ke zkoumané porézní látce inertní, tj., aby se na ní neadsorbovaly, nebo aby adsorbované látky byly na vnitřním povrchu porézní látky nepohyblivé, tj., aby nedocházelo k povrchovému transportu. Pro určení rozsahu adsorpce je výhodné zahrnout do použitého souboru látek A a B i helium, které se považuje za neadsorbované za všech, v úvahu přicházejících, okolností.

Chromatografickou metodou je míněn postup, ve kterém je kolonou naplněnou částicemi zkoumané porézní látky veden konstantní rychlostí nosný plyn B, do jehož proudu se na vstupu do kolony nastříkne puls stopovací látky A. Detektorem umístěným na výstupu z kolony se

zaznamenává časová závislost koncentrace stopovací složky, to je výstupní signál a výstupní křivka. Vyhodnocení efektivních difusních koeficientů  $D_{AB}^p$  vychází z tvaru výstupního signálu určeného pro jednu nebo více rychlostí nosného plynu v koloně za jinak stejných podmínek. Pro vyhodnocení efektivních difusních koeficientů lze použít řadu publikovaných metod: korelaci momentů výstupní křivky, příp. výšky teoretického patra na rychlosti nosného plynu, nebo přirovnávání, to je fitování experimentální křivky k teoretickým vztahům v časové doméně, ve frekvenční doméně, nebo v doméně komplexní Laplaceovy transformace atp.

### Příklady

V aparatuře schematicky znázorněné na přiloženém výkresu byly ve válcové koloně 10 o vnitřním průměru 0,74 cm a délce 200 cm, naplněné částicemi porézní aluminy označené jako vzorky a, b, c, o velikosti částic 2,8 až 3,15 mm při laboratorní teplotě a atmosferickém tlaku proměřeny výstupní křivky v následujících soustavách nastříkovaná látka A - nosný plyn B: helium-vodík, helium-dusík, vodík-dusík, dusík-vodík.

Nosný plyn z tlakové lahve 1 proudil přes sušicí věž 3, regulační jehlový ventil 4, kapilární průtokoměr 5, srovnávací celu tepelně vodivostního detektoru 6, šesticestný dávkovací ventil 7 do kolony 10 a odtud do měrné cely tepelně vodivostního detektoru 6. Jeho objemový průtok byl měřen bublinovým průtokoměrem 9. Nastříkovaný plyn z tlakové lahve 2 promýval dávkovací smyčku 7 dávkovacího kohoutu 8. Pootočením dávkovacího kohoutu 8 byl obsah dávkovací smyčky 7 vypláchnut nosným plynem do kolony 10.

Ze závislosti výšky teoretického patra  $H$  na objemové rychlosti nosného plynu  $F$  v oblasti  $F=2$  až  $F=8$  cm<sup>3</sup>/s byly určeny následující hodnoty efektivních difusních koeficientů

- 1) vzorek a: helium-vodík:  $3,2 \cdot 10^{-2}$  cm<sup>2</sup>/s  
 helium-dusík:  $1,94 \cdot 10^{-2}$  cm<sup>2</sup>/s  
 dusík-vodík:  $1,42 \cdot 10^{-2}$  cm<sup>2</sup>/s  
 vodík-dusík:  $2,22 \cdot 10^{-2}$  cm<sup>2</sup>/s
- 2) vzorek b: helium-vodík:  $2,36 \cdot 10^{-2}$  cm<sup>2</sup>/s  
 helium-dusík:  $1,72 \cdot 10^{-2}$  cm<sup>2</sup>/s  
 dusík-vodík:  $0,94 \cdot 10^{-2}$  cm<sup>2</sup>/s  
 vodík-dusík:  $2,14 \cdot 10^{-2}$  cm<sup>2</sup>/s
- 3) vzorek c: helium-vodík:  $8,52 \cdot 10^{-2}$  cm<sup>2</sup>/s  
 helium-dusík:  $4,37 \cdot 10^{-2}$  cm<sup>2</sup>/s  
 dusík-vodík:  $3,54 \cdot 10^{-2}$  cm<sup>2</sup>/s  
 vodík-dusík:  $5,51 \cdot 10^{-2}$  cm<sup>2</sup>/s

S použitím těchto koeficientů a binárních difusních koeficientů  $\mathcal{D}_{AB}^m$  převzatých z literatury a Knudsenových difusních koeficientů  $\mathcal{D}_A^k$  ( $\mathcal{D}_A^k = (2/3)\bar{r}(8RT/\pi M_A)^{1/2}$ ) z tabulky byly podle rovnice (1) vypočteny následující hodnoty středních poloměrů transportních pórů  $\bar{r}$  a geometrických konstant  $\psi$  modelu středního transportního póru, tj. transportní charakteristiky.

- 1) vzorek a: Systém helium-vodík a helium dusík:

$$\bar{r} = 170 \text{ nm}, \quad \psi = 0,043$$

Systém dusík- vodík a vodík-dusík:

$$\bar{r} = 230 \text{ nm}, \psi = 0,038$$

2) vzorek b: Systém helium-vodík a helium-dusík:

$$\bar{r} = 70 \text{ nm}, \psi = 0,056$$

Systém dusík-vodík, vodík-dusík:

$$\bar{r} = 70 \text{ nm}, \psi = 0,056$$

3) vzorek c: Systém helium-vodík a helium-dusík:

$$\bar{r} = 370 \text{ nm}, \psi = 0,082$$

Systém dusík-vodík a vodík-dusík:

$$\bar{r} = 320 \text{ nm}, \psi = 0,086$$

#### Tabulka

##### Použité difusní koeficienty

|                                     |                                  |                                                     |
|-------------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------------------------|
| $\mathcal{D}_N^k(10 \text{ nm})$    | $= 0,0314 \text{ cm}^2/\text{s}$ |                                                     |
| $\mathcal{D}_{He}^k(10 \text{ nm})$ | $= 0,0830 \text{ cm}^2/\text{s}$ | vypočteno jako                                      |
| $\mathcal{D}_H^k(10 \text{ nm})$    | $= 0,1174 \text{ cm}^2/\text{s}$ | $\mathcal{D}_A^k = (2/3)\bar{r}(8RT/\pi M_A)^{1/2}$ |
| $\mathcal{D}_{HeH}^m$               | $= 1,64 \text{ cm}^2/\text{s}$   |                                                     |
| $\mathcal{D}_{NH}^m$                | $= 0,76 \text{ cm}^2/\text{s}$   | hodnoty z tabulky                                   |
| $\mathcal{D}_{HeN}^m$               | $= 0,67 \text{ cm}^2/\text{s}$   |                                                     |

Popsaný způsob lze výhodně využít např. při kontrole vlastností porézních katalysátorů, adsorbentů a reaktantů a při předpovídání jejich účinnosti a tím i při projektování, řízení a regulaci zařízení, v nichž probíhají reakce, adsorpce apod. s účastí porézních látek.

#### PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob stanovení transportních charakteristik porézních látek chromatografickou metodou vyznačený tím, že se stanoví efektivní difusní koeficienty dvou nebo více párů nastříkovaná látka - nosný plyn v částicích zkoumané porézní látky a transportní charakteristiky porézní látky se určí z těchto hodnot s použitím vztahu pro efektivní difusní koeficient v modelovém porézním prostředí, např. ve svazku válcových kapilár o stejném poloměru, kde pro transportní charakteristiky  $\varphi$  a  $r$  platí vztah

$$(\mathcal{D}_{AB}^p)^{-1} = (\varphi \mathcal{D}_{AB}^m)^{-1} + \left[ \psi r (2/3) (8RT/\pi M_A)^{1/2} \right]^{-1},$$

kde  $\mathcal{D}_{AB}^p$  je efektivní difusní koeficient páru nastříkovaná látka A - nosný plyn B,  $\mathcal{D}_{AB}^m$  je známý binární difusní koeficient páru A-B, T je absolutní teplota měření, R je universální

plynová konstanta,  $M_A$  je molekulová hmotnost nastříkované látky A,  $r$  je střední poloměr porů, ve kterých probíhá transport hmoty a  $\psi$  je geometrická konstanta porézní látky.

1 výkres

