



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

225 095

(11)

(B1)

(b1)

(23) Vystavní priorita
(22) Přihlášeno 12 05 81
(21) PV 3481 - 81

(51) Int. Cl. G 01 N 7/10

(40) Zveřejněno 24 06 83
(45) Vydáno 01 12 84

(75)
Autor vynálezu

SCHNEIDER PETR ing. DrSc.,
VALUŠ JOSEF ing., PRAHA

(54)

Způsob stanovení difuze plynů v porézních látkách a zařízení
k provádění tohoto způsobu

Vynález se týká stanovení difuze plynů v porézních látkách a zařízení k provádění tohoto způsobu.

V mnoha technicky významných procesech dochází k interakci tekutin s tuhými porézními látkami. Rychlost transportu tekutin v porézním prostředí pak ovlivňuje celkovou rychlost procesu a v mezním případě může tuto rychlost přímo určovat. Jako příklady lze uvést reakce katalysované tuhými porézními katalysátory, adsorpci na porézních adsorbentech, reakce tekutin s tuhými porézními látkami aj.

Nejvýznamnějším mechanismem transportu tekutin v porézních látkách je difuze, jejíž hnací silou je rozdíl složení. Je proto žádoucí mít k dispozici způsoby, kterými lze tento difusní transport měřit za jednoduchých podmínek a tak získávat údaje potřebné pro sestavení modelu porézní struktury, který pak může sloužit k předpovědi transportního chování za jiných podmínek.

Existující způsoby, které obvykle vycházejí z měření difuze v binárních směsích plynů, lze rozdělit podle toho, jaké informace poskytují. Metody první skupiny, např. neustálená chromatografická metoda, dovolují určit tzv. efektivní difusní koeficienty (např. AICHE J. 14, 762 (1968)). Metody druhé skupiny poskytují údaje o hustotách difusních toků. Do této skupiny patří velmi rozšířená Wickeho a Kallenbachova technika měření ustálené protiproudé difuze dvou plynů (např. Kolloid. Z. 97, 135 (1941)). Její výhodou je, že vedle údajů o hustotách difusních toků obou plynů porézní tabletou či tabletami, poskytuje i údaje o složení plynných proudů u čel tablet. Nevýhodou je, že je zapotřebí regulovat průtoky obou plynných proudů omývajících čela tablet a současně udržovat stejný tlak v prostorech, oddělených tabletami, neboť velmi malý rozdíl tlaku může způsobit

vznik dodatečného, nedifusního toku, případně velikostí srovnatelného s difusním. Při určování hustot difusních toků se vychází z bilance difusní cely a je proto nutno znát průtoky obou plyných proudů, současně s jejich složením, které se obvykle stanoví pomocí kontinuálních analyzátorů, např. tepelně-vodivostních detektorů, umístěných na výstupu z obou částí cely.

Předložený vynález spočívá v nově pseudostacionární difusní metodě, která umožňuje měření za atmosférického tlaku a nevyžaduje přesnou regulaci a měření průtoků, ani analýzu plyných proudů, a ve které tlak po obou stranách tablety je stejný. Metoda využívá platnosti Grahamova zákona, podle kterého je poměr hustot difusních toků (N_A , N_B) dvou plynů neadsorbujících se v porézní látce (A, B) a difundujících proti sobě, roven

$$N_B/N_A = - (M_A/M_B)^{1/2} \quad (1)$$

kde M_A a M_B jsou molekulové hmotnosti plynů A a B, znaménko minus v rovnici (1) je důsledkem toho, že při protiproudé difuzi je jeden difusní tok brán jako kladný a druhý jako záporný.

Tento zákon byl objeven Grahamem v roce 1833 (Phil. Mag. 2, 175, 269, 357 (1833)), znovu objeven Hoogschagenem téměř před 30 lety (J. Chem. Phys. 21, 2096 (1953), Ind. Eng. Chem. 47, 906 (1953)) a od té doby mnohokrát experimentálně potvrzen. Rovněž všechny modernější vztahy, popisující difuzi plynů v kapilárách a porézních látkách tento vztah implicitně zahrnují.

Z rovnice (1) vyplývá, že celková hustota difusního toku ($N = N_A + N_B$)

$$N = N_A \alpha_A \quad (2)$$

$$\alpha_A = 1 - (M_A/M_B)^{1/2}$$

je nenulová, pokud molekulové hmotnosti složek A a B nejsou stejné. Registruje-li se při isobarické protiproudé difuzi změna objemu plynu po jedné straně tablety, lze s pomocí rovnic (1) a (2) uvedených výše určit hustoty difusních toků obou složek N_A a N_B .

Podstatou vynálezu je tedy způsob stanovení difuze plynů v porézních látkách v difusní cele rozdělené na dvě komory spojené alespoň zčásti porézní látkou, při němž se první komora po celou dobu měření a ustalování proplachuje jedním plynem a druhá komora se proplachuje druhým plynem až do okamžiku započe-

ti měření po uzavření přívodu a odvodu druhého plynu, načež se sleduje změna objemu plynu v druhé komoře vyvolaná nestejnou rychlostí protiproudé difuze obou plynů porézní látkou. Popsaný způsob stanovení difuze plynu v porézních látkách se provádí v zařízení, tvořeném difusní celou opatřenou vstupy a výstupy plynu a příp. mechanickými míchadly, kde difusní cela je rozdělena nepropustnou přepážkou, v níž jsou v otvorech upevněny tablety porézní látky, na dvě části komory I, II, z nichž k jedné komoře je připojena trubice, např. skleněná kalibrovaná trubice, s filmem kapaliny zasahujícím přes celý její průřez a ke spodnímu konci trubice je připojeno jakékoli známé zařízení pro vytvoření filmu kapaliny, např. pryžový balónek s filmotvornou kapalinou a vývod.

V difusní cele musí být zaručeno odstranění významných koncentračních rozdílů v laminárních vrstvách u čel tablet. Ze srovnání výsledků, získaných v celách opatřených účinnými míchadly a v celách bez míchadel vyplývá, že při použití plynu s vyšší molekulovou hmotností v horní části cely I se tyto koncentrační rozdíly nevytvářejí; hustotní rozdíly a vstupní proudy plynů postačují k dobrému promíchávání obsahů obou částí cely a odstranění laminárních filmů.

Při proplachování je výhodné volit tak vysoké průtokové rychlosti plynů A a B (F_A , F_B), aby bylo možno s dostatečnou přesností považovat plyn v části I za čistý plyn B a plyn v části II za čistý plyn A. Minimální potřebné objemové průtoky lze odhadnout ze vztahů

$$\begin{aligned} (F_A)_{\min} &= (100/q) \dot{V}_0 (1 - \alpha_A) / \alpha_A \\ (F_B)_{\min} &= (100/q) \dot{V}_0 / \alpha_A \end{aligned} \quad (3)$$

které platí pro povolenou q procentní chybu, $\dot{V}_0$ je rychlost změny objemu plynu A, extrapolovaná k počátku měření, význam α_A plyne z rovnice (2).

Tlakový rozdíl potřebný pro pohyb mýdlového filmu v byretě činí okolo 2 Pa.

Vzhledem k tomu, že difusní cela umožňuje měření pouze při atmosférickém tlaku, je výhodné použít k charakterisaci difusního transportu v porézní látce více plyných párů A-B. Je výhodné pracovat s páry H_2-N_2 , H_2-Ar , $He-N_2$, $He-Ar$, kde není nebezpečí povrchové difuze adsorbovaných plynů.

Zařízení umožňující stanovení celkové hustoty difusních toků porézními tabletami při atmosferickém tlaku (difusní cela) je schematicky znázorněno na obrázku. Difusní cela se skládá ze dvou částí I, II (případně opatřených míchadly 10, 10a), oddělených nepropustnou přepážkou 1 s otvory 2, ve kterých jsou upevněny tablety porézní látky 3 tak, aby komunikovaly s plynem v částech I a II pouze čely. K části II je připojena průhledná kalibrovaná byreta 4 s mýdlovým filmem 5 překrývajícím celý průřez byrety. Částí I cely protéká po celou dobu ustalování i měření plyn B o atmosférickém tlaku takovou rychlostí, aby jeho obsah v části I byl prakticky 100 %. Před započítím měření se část II proplachuje plynem B o atmosférickém tlaku takovou rychlostí, aby jeho obsah v této části byl prakticky 100 %. Po dostatečném propláchnutí se započne s měřením tak, že se současně uzavře přívod 6 a vývod 7 plynu B z části II a podle rychlosti pohybu mýdlové bubliny se sleduje rychlost změny objemu plynu v této části. Je-li $M_A < M_B$, nastává zmenšení objemu plynu v části II a bublina se pohybuje směrem vzhůru; při $M_B < M_A$ je směr pohybu bubliny opačný. Z rychlosti změny objemu plynu v části II, extrapolované k okamžiku započítí měření, se určí celková hustota difusního toku N, přepočtením podle stavové rovnice ideálního plynu.

Umístění mýdlového filmu 5 do byrety 4 se docílí před započítím měření krátkým zavedením plynu A vstupem 8 při současném zvýšení hladiny mýdlového, tj. separativního roztoku 9 nad úroveň vstupu 8.

Volbou počtu a délek tablet a průměru byrety lze najít podmínky, kdy pohyb mýdlové bubliny v byretě lze pohodlně vizuálně sledovat. Přitom možnost užití většího počtu tablet při měření je výhodná, neboť získané výsledky se blíží průměrným hodnotám a vliv tablet s odlehlými vlastnostmi se potlačuje. Válcové tablety lze upevňovat v otvorech přepážky např. lepením epoxidovou pryskyřicí. Jinou možností je vtlačit tabletu do elastické nepropustné hadičky, například ze silikonového kaučuku a tabletu spolu s hadičkou do otvoru přepážky. Těsnost upevnění tablet lze kontrolovat použitím nepropustných například kovových tablet. Při měření s válcovými extrudáty malých průměrů je výhodné použít nepropustnou elastickou přepážku s otvory, do kterých se extrudáty vtlačí; přečnívající části se odříznou.

Příklad provedení

225 095

V aparatuře schematicky znázorněné na obrázku s objemem části II okolo 250 cm³ a části I okolo 20 cm³ byla použita skleněná kalibrovaná byreta o objemu 10 cm³. V kovové kruhové přepážce o průměru 8 cm, tloušťce 0,75 cm, byly ve dvanacti válcových otvorech o průměru 1 cm umístěny válcové tablety kobaltmolybdenového katalysátoru, průměr x délka: 0,75 cm x 0,75 cm. K upevnění tablet byly použity hadičky ze silikonového kaučuku. Při použití dusíku v části I a vodíku v části II se pracovalo s následujícími objemovými průtoky: vodík 3 cm³/s, dusík 13 cm³/s. Závislost zmenšení objemu plynu v části II na čase po započetí měření byla nejméně do dvou minut lineární a z její směrnice byla pro rychlost zmenšení objemu plynu v části II získána hodnota 0,070 cm³/s. Z opakovaných měření byla odhadnuta relativní směrodatná chyba měření jako 1 %. Pro čtyři páry plynů A-B byly určeny následující hodnoty celkových hustot difusních toků (N) a hustot difusních toků plynu A (N_A).

Flynný pár ^a A-B	N (μmol/cm ² s) ^b	N _A
H ₂ -N ₂	0,527	0,720
H ₂ -Ar	0,597	0,819
He-H ₂	0,333	0,718
He-Ar	0,387	0,748

^aPlyn A v části II *celý*, plyn B v části I *celý*

^bHustoty difusních toků jsou vztaženy na jednotku průřezu tablety kolmé k její válcové ose

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

225 095

1. Způsob stanovení difuze plynu v porézních látkách v difusní cele rozdělené na dvě komory propojené alespoň zčásti porézní látkou, vyznačený tím, že první komora se po celou dobu měření a ustalování proplachuje jedním plynem a druhá komora se proplachuje druhým plynem až do okamžiku započetí měření po uzavření přívodu a odvodu druhého plynu, načež se sleduje změna objemu plynu v druhé komoře vyvolaná rozdílnou rychlostí protiproudé difuze obou plynů porézní látkou.
2. Zařízení pro provádění způsobu podle bodu 1, tvořené difusní celou opatřenou vstupy a výstupy plynu a příp. mechanickými míchadly, vyznačené tím, že difusní cela je rozdělena nepropustnou přepážkou (1), v níž jsou v otvorech (2) upevněny tablety porézní látky (3), na dvě části (I, II) komory, z nichž k jedné části (II) komory je připojena trubice (4), například skleněná kalibrovaná trubice, s filmem kapaliny (5) zasahujícím přes celý její průřez a ke spodnímu konci trubice (4) je připojeno zařízení pro vytvoření filmu kapaliny, například pryžový balónek (9) s filmotvornou kapalinou a vývod (8).

1 v. kres

