

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko – technologická

Katedra fyzikální chemie

**Analýza výsledků ZLC experimentů pro C1-C4 uhlovodíky v zeolitických
materiálech**

Diplomová práce

Autor: Tereza Čiháková

Vedoucí práce: doc. Ing. Pavel Čičmanec, Ph.D.

2019

University of Pardubice

Faculty of Chemical Technology

Department of Physical Chemistry

**Analysis of results of ZLC experiments for C1-C4 hydrocarbons in zeolitic
materials**

Thesis

Autor: Tereza Čiháková

Supervisor: doc. Ing. Pavel Čičmanec, Ph. D.

2019

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2018/2019

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Tereza Čiháková**
Osobní číslo: **C17503**
Studijní program: **N1407 Chemie**
Studijní obor: **Technická fyzikální chemie**
Název tématu: **Analýza výsledků ZLC experimentů pro C1-C4 uhlovodíky v zeolitických materiálech**
Zadávající katedra: **Katedra fyzikální chemie**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Proveďte literární rešerši měření difuzních koeficientů C1-C4 uhlovodíků v zeolitických materiálech typu MFI a FER.
2. Vypracujte metodiku měření pro ZLC experimenty.
3. Proměřte ZLC experimenty pro C1-C4 uhlovodíky na silikalitu (zeotyp MFI).
4. Proměřte ZLC experimenty pro propan a propen na zeolitech typu FER.
5. Vyhodnoťte experimenty a stanovte, zda je výsledek ZLC experimentů řízen difuzí nebo rovnováhou adsorpce.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Vedoucí diplomové práce:

doc. Ing. Pavel Čičmanec, Ph.D.

Katedra fyzikální chemie

Datum zadání diplomové práce:

28. února 2019

Termín odevzdání diplomové práce:

10. května 2019



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



prof. Ing. Libor Čapek, Ph.D.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2019

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracovala samostatně. Veškeré laterální prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Souhlasím s prezentačním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně.

V Pardubicích dne

Tereza Čiháková

Chtěla bych poděkovat doc. Ing. Pavlu Čičmancovi, Ph. D. za odborné vedení, trpělivost, ochotu a čas při zpracování této diplomové práce na katedře fyzikální chemie. A také patří dík mé rodině za podporu při studiích.

Anotace

Tato diplomová práce se zabývá studiem difuze v zeolitických materiálech typu MFI a FER pro uhlovodíky C1-C4. Blíže se zaměřuje na metodou ZLC s ohledem na testování její vhodnosti pro měření difuzních koeficientů lehkých uhlovodíků, návrhem metodiky, vyhodnocení dat získaných měření a jejich porovnáním s dříve publikovanými daty z jiných metod.

Klíčová slova

Difuzní koeficient, zeolity, MFI, FER, ZLC, methan, ethan, ethen, propan, propen, butan.

Annotation

This Thesis deals with the study of C1-C4 light hydrocarbons diffusion in zeolite materials type MFI and FER. Thesis focuses on the ZLC method from point of view of its suitability for measuring diffusion coefficients, measurement methodology development, evaluation of measured data and their comparison with previously published data from other methods.

Diffusion coefficient, zeolites, ZLC, MFI, FER, methane, ethane, ethene, propane, propene, butane.

Obsah

1	Úvod	10
	Teoretická část	11
2	Difuze	11
	2.1.1 Difuzní koeficient.....	11
	2.1.2 Difuze v různých skupenstvích	12
	2.1.3 Měření difuzního koeficientu	13
	2.1.4 Difuze v zeolitických materiálech.....	14
3	Zeolity.....	18
	3.1.1 Dělení zeolitů	18
	3.1.2 Struktura zeolitu	19
4	Měření difuze v zeolitických materiálech	21
5	Difuzní koeficienty C1-C4 uhlovodíků v zeolitických materiálech typu MFI a FER 25	
	5.1 Difuzní koeficienty C1-C4 uhlovodíků v materiálu typu MFI	25
	5.1.1 Methan.....	25
	5.1.2 Ethan.....	25
	5.1.3 Propan.....	26
	5.1.4 Butan	26
	5.2 Difuzní koeficienty propanu n-butanu v materiálu typu FER.....	26
6	Zero Length Column (ZLC)	28
	Experimentální a výsledková část.....	32
7	Experimentální část	32
	7.1 Chemikálie	32
	7.2 Zeolitické materiály	32
	7.3 Aparatura pro měření difuzního koeficientu metodou ZLC	33
	7.3.1 Popis aparatury pro ZLC:.....	34

7.4	Metodika měření ZLC metodou.....	35
7.5	Experimenty ZLC.....	36
8	Výsledková a diskuzní část	39
9	Závěr.....	44
10	Použitá literatura	45

1 Úvod

Difuze je samovolný transportní proces, kdy se jedná o transport hmoty vlivem koncentračního gradientu, ve snaze dostat systém do koncentrační nebo přesněji termodynamické rovnováhy. Mnoho procesů v přírodě, ale i průmyslu a na vědeckých pracovištích je difuzí ovlivněno. Významně se uplatní nejen ve fyzikálních procesech, ale i v chemických a biologických. Mnoho procesů je řízeno difuzí i v lidském organismu. Důležité je také využití difuze pro katalytické a separační procesy. V těchto případech nejčastěji dochází k difuzi ve velmi pórovitých materiálech jako jsou například zeolity nebo metalorganické sítě.

Zeolity jsou původem přírodní látky. Jejich složité struktury s mnoha kanály a dutinami, tvoří komplexní systém pórů s různými strukturními vlastnostmi. Těchto vlastností si začali vědci všimnout nejdříve v 18. století. Zjistili, že uvnitř pórů jednotlivých zeolitů je velké množství vody, která se teplem uvolňuje. Dalšími pokusy zjistili, že zeolity mají kromě výrazných adsorpčních vlastností i mnoho jiných, a tak vznikla potřeba tyto zeolity vyrábět ve větším množství a zároveň syntetizovat nové s jinými strukturami a vlastnostmi. Díky těmto syntézám za minulých cca 80 let je v dnešní době známo přes 300 různých zeolitů a mnohé ještě budou zcela jistě syntetizovány.

Vzhledem k širokému spektru vlastností zeolitů, je možné je využívat například ve vodárenském průmyslu jako iontoměniče k úpravě vody, jako součást pracích prostředků, nebo stavebních materiálů. Důležité uplatnění nacházejí v chemickém průmyslu jako katalyzátory, zvláště při krakování v petrochemickém průmyslu a jejich využití do budoucna ještě poroste.

Pro jejich použití je velmi důležité studium jejich vlastností a struktury. K zjištění jejich uplatnitelnosti v separačních a adsorpčních procesech je mnoho možností, nejčastěji s využitím plynů schopných pohybovat se jejich mikroporézní strukturou. Jednou z mnoha metod pro zjišťování difuzního koeficientu daného plynu v daném zeolitickém materiálu metoda je ZLC jejíž uplatnitelnost pro popis interakcí lehkých uhlovodíků v zeolitech je studována v této práci.

Teoretická část

2 Difuze

Difuze je jedním z transportních jevů, kde dochází k toku částic ve směru gradientu koncentrace částic (obecněji gradientu chemického potenciálu) v jistém systému, který není v rovnováze. Difuze je samovolný děj a dochází k ní ve všech skupenstvích, v plynném skupenství, kde je její rychlost největší, dále pak v kapalném skupenství je její rychlost pomalejší a nejpomalejší je difuze v pevném skupenství. Difuzi umožňuje Brownův pohyb, což je náhodný pohyb částic vlivem tepla, kdy dochází k náhodným srážkám o náhodném směru a síle. [1] Pro sledovanou částici roste její střední rychlost s teplotou, a proto je i difuze závislá na teplotě. [2] Transportní jevy jsou vyjádřeny pomocí fenomenologických rovnic, přičemž rovnice pro difuzi ve stacionárním prostředí se nazývá první Fickův zákon (2.1).[3]

$$-\frac{dn_i}{dt} = D \cdot A \cdot \left(\frac{\partial c_i}{\partial x}\right)_t \quad (2.1)$$

Parametr D je difuzní koeficient dané látky v daném prostředí, dn je látkové množství, které projde za dt čas přes určitou plochu A a (dc/dx) je gradient koncentrace – hnací síla. [4]

V nestacionárním systému difuze probíhá ve směru klesajícího chemického potenciálu, což nemusí vždy odpovídat směru koncentračního gradientu. Protože se při nestacionární difuzi mění koncentrace částic jak s místem, tak i s časem je třeba nové rovnice a tou je druhý Fickův zákon pro nestacionární systém (2.2) v kartézských souřadnicích.

$$\left(\frac{\partial c_i}{\partial t}\right)_x = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \cdot \left(\frac{\partial c_i}{\partial x}\right)_t \right) \quad (2.2)$$

Druhý Fickův zákon je parabolickou parciální diferenciální rovnicí druhého řádu pro prostorovou souřadnici a prvního řádu pro čas. [5]

2.1.1 Difuzní koeficient

Difuzní koeficient je konstantou, která charakterizuje pohyb určité částice v určitém prostředí. Jedná se o „konstantu“ úměrnosti mezi difuzním tokem a koncentračním gradientem neboli množstvím látky, které projde za určitý čas určitou plochou. Difuzní koeficient nabývá rozměru plochy za čas a jeho jednotkou je $m^2 \cdot s^{-1}$. Ve zředěných systémech byla pro difuzní koeficient na základě hydrodynamické teorie odvozena Einsteinova rovnice (2.3). [6]

$$D = \frac{k_B \cdot T}{f} \quad (2.3)$$

Kde D je difuzní koeficient, k_B je Boltzmanova konstanta, T je absolutní teplota a f je koeficient tření. Koeficient tření je závislý na velikosti dané částice a na vlastnostech prostředí, ve kterém se nachází. Difuzní koeficient také roste s rostoucím Brownovým pohybem a s rostoucí hodnotou středního kvadrátu posunu $D \cdot t = \langle \Delta x^2 \rangle$. [6]

Difuzní koeficient je určován převážně za izotermních podmínek, protože jeho závislost na teplotě je poměrně složitá. K výpočtu přibližné teoretické hodnoty při znalosti přesné struktury daných částic a materiálů, jsou využívány metody molekulárního modelování. Vzhledem k tomu, že takto získané hodnoty jsou pouze orientační, je třeba pro upřesnění provést reálné měření. Metody měření se liší pro jednotlivá skupenství.

2.1.2 Difuze v různých skupenstvích

V plynné fázi bez přítomnosti vnějšího pole částice difundují prakticky vždy do prostoru s nižší koncentrací. Pro prostředí, ve kterém se nachází pouze jeden plyn, platí rovnice pro takzvanou samodifuzi (2.4) odvozená na základě jednoduchého kinetického modelu ideálního plynu.

$$D = \frac{1}{3} \cdot u \cdot \bar{l} \quad (2.4)$$

Kde u je střední rychlost částice a l je její střední volná dráha. Pokud by se jednalo o více látek jako je například mísení dvou plynů, tak by se výsledný difuzní koeficient vypočetl jako střední hodnota difuzních koeficientů daných plynů. [3]

Při výpočtu difuzního koeficientu u kapalin se musí brát v potaz interakce s difuzním prostředím, která je daleko významnější než u plynů. Prostředí zde působí na difundující částici brzdícími silami, které zastupuje zejména viskozita. Pokud uvažujeme že daná částice je kulového tvaru, můžeme za třecí koeficient f dosadit (2.5). [3]

$$f = 6 \cdot \pi \cdot r \cdot \eta_0 \quad (2.5)$$

Kde r je hydrodynamický poloměr částice a η_0 je dynamická viskozita prostředí ve kterém se částice nachází. Dosazením koeficientu tření do Einsteinovy rovnice získáme výslednou rovnici pro difuzní koeficient v kapalinách, která se nazývá Stokes-Einsteinova rovnice (2.6).

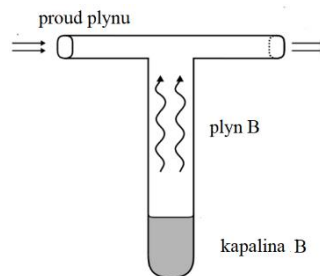
$$D = \frac{k_B \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot r \cdot \eta_0} \quad (2.6)$$

Pokud se jedná o pevné látky, difuze v nich probíhá tak pomalu, že se uplatňuje výrazněji až při opravdu vysoké teplotě. Díky vysoké teplotě se materiál dostane do stavu, kde vznikají vakantní pozice, do kterých se mohou dostávat migrující atomy. K migraci může docházet nej u atomů daného materiálu, ale i u jiných. Těchto procesů se využívá například při výrobě příměsových polovodičů. [3]

2.1.3 Měření difuzního koeficientu

Měření difuzního koeficientu lze rozdělit do dvou základních skupin.

První skupina měří ustálenou difuzi ve stacionárních podmínkách, což znamená že změna koncentračního profilu s časem je nulová. Jednou z nejstarších metod této skupiny je měření pomocí Stefanovy trubice (Obr. 2.1). Stefanova trubice slouží k určení difuzních koeficientů binární směsi kapalina-plyn. Trubice je z části naplněna kapalinou a rychlost jakou je látka vypařována, je řízena difuzí plynu ve zbytku jejího prostoru. Z úbytku kapaliny při konstantních podmínkách lze následně určit difuzní koeficient. Tato metoda může být využita i pro systém pevná látka-plyn, pokud se jedná o pevnou látku schopnou sublimovat. [7]

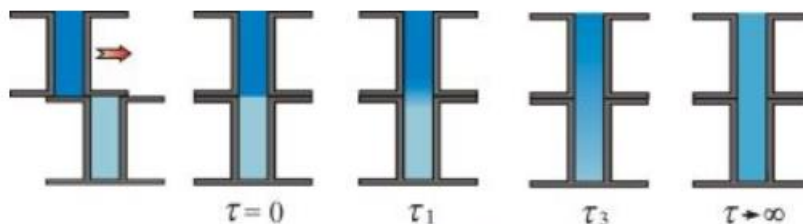


Obr. 2.1 Stefanova trubice pro měření difuzních koeficientů [7]

Další metodou z této skupiny je metoda, při které jsou nepřetržitě míšeny plyny přes difuzní celou. Tato celá má dva vstupní, do kterého se dostává stanovovaná látka s nosným plynem a výstupní, okolo kterého proudí pouze nosný plyn, který odvádí difundovanou látku do detektoru. Z takto získané hodnoty, zjistíme látkový tok na výstupu a následně přepočteme na výsledný difuzní koeficientem prvním Fickovým zákonem. [3]

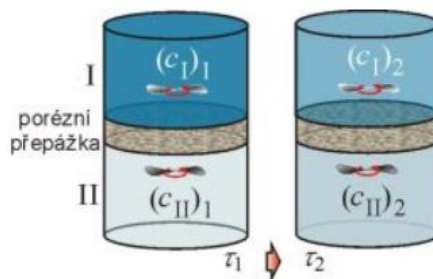
Druhá skupina metod naopak měří neustálenou difuzi, což znamená že se koncentrace látky změní jak s místem, tak i s časem. Tuto skupinu lze dále zhruba rozdělit na metody nové a klasické. Mezi klasické patří metoda volné difuze. U této metody je roztok látky, u níž stanovujeme difuzní koeficient umístěn do válce a uvede se do styku s válcem, který obsahuje

čisté rozpouštědlo. Následně je pozorováno, jak daná látka difunduje z roztoku do rozpouštědla pomocí vhodných analytických metod (Obr.2.2). Vše probíhá za konstantní teploty



Obr. 2.2 Pozorování volné difuze v závislosti na čase [8]

Následné vyhodnocení se provádí pomocí druhého Fickova zákona. [9] Obdobnou metodou je měření rychlosti průchodu porézní přepážkou, kdy je měrná nádoba rozdělena přepážkou a na jednu stranu přepážky je umístěn koncentrovanější roztok než v druhé části. V průběhu měření dochází k promíchávání obou roztoků. Z měření závislosti koncentrace na čase lze zjistit prodifundované množství a následně vypočítat difuzní koeficient. [9]



Obr. 2.3 Difuze přes porézní přepážku [8]

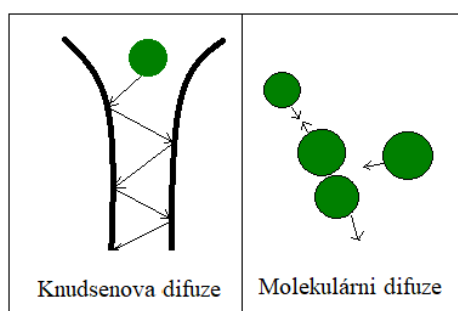
Mezi novější metody měření difuzního koeficientu v nerovnováze se používá metoda měření kvazi-elastického rozptylu světla (nebo pomalých neutronů). Tato metoda je založena na rozdílné vlnové délce rozptýleného světla od světla primárního paprsku vlivem Dopplerova jevu. Podle toho, kam se částice pohybují se mění kmitočet světla, a ze získaných dat intenzity rozptýleného světla v závislosti na frekvenci vyneseny do grafu dostaneme pík v jehož polovině výšky změřením šířky získáme hodnotu přímo úměrnou difuznímu koeficientu. [9]

2.1.4 Difuze v zeolitických materiálech

Difuze adsorbovaných molekul v zeolitech hraje velikou roli pro procesy separace látek a také pro použití zeolitů v katalytických reakcích. [10] Difuze v zeolitech, zjištěná experimentálně nebo modelováním, může sloužit jako charakterizační nástroj pro hodnocení využitelnosti materiálu, samozřejmě v kombinaci s dalšími charakterizačními technikami. [11]

Na difuzi v zeolitech je možné se podívat z makroskopického i mikroskopického hlediska. Mikroskopický pohled je založen na Brownovu pohybu. Makroskopické hledisko difuze vychází z potřeby jednotlivých složek systému se rozptýlit rovnoměrně do celého prostoru, v tomto případě s ohledem na plyn. [12]

Zeolit s plynem je označován jako vícesložkový systém, ve kterém jsou dvě složky. Jedna složka je pevná, což je nedifundující mříž zeolitu a druhá složka je mobilní – difundující plyn. Na rozdíl od homogenního prostředí, kde dochází pouze k vzájemným srážkám částic plynu, což je molekulární difuze, u heterogenního mikroporézního systému se srážejí především částice plynu se zeolitem, tato difuze je označována jako Knudsenova. V reálných případech se



Obr. 2.4 Znáznornění Knudsenovy a molekulární difuze

navíc často jedná o difuzi směsi plynů v zeolitu.

Při aplikaci je zeolit převážně ve formě zrn tvořených z malých krystalků, ze kterých je vytvořeno lože, přes které procházejí částice plynu. Díky tomu je možné, aby probíhala difuze takzvaně v různých módech. Rychlost určující může být (i) difuze na povrchu zrn, nebo (ii) difuze v podpěrných makropórech a nakonec i (iii) difuze v mikropórech zeolitu. [13]

Makroskopický pohled na difuzi v zeolitech slouží k zjištění obecných transportních vlastností daného plynu v daném zeolitu. A díky těmto získaným informacím je možné predikovat vlastnosti jiných systémů s obdobným složením. Makroskopicky získané parametry jsou navíc zpravidla užitečnější při návrhu reálných technologických zařízení.

K popisu difuze, kde jsou molární toky v koncentračním gradientu malé a lineární, lze použít první Fickův zákon. Pokud jsou tyto podmínky dodrženy, lze tento zákon použít pro jak pro jednosložkovou, tak i pro vícesložkovou difuzi v zeolitech. V tom případě první Fickův zákon má tvar:

$$\vec{J}_i = -\sum_{j=1}^{N_c} D_{ij} \vec{\nabla} c_j \quad (2.7)$$

Kde N_c je počet složek, D_{ij} jsou generalizované Fickovy difuzní koeficienty a $\vec{\nabla}cj$ jsou gradienty toku a lokální koncentrační gradient složek kolmé k danému povrchu. U této rovnice (2.7) se předpokládá že se jedná o kvazi-homogenní systém, protože difuze je určena pouze jednotlivými částmi nikoliv konkrétními směry. Kvůli tomu musí být použité uvažované rovinné a objemové prvky k výpočtu toků J_i velmi malé ve srovnání s velikostí krystalu, a naopak velmi velké ve srovnání s rozměry pórů. [14]

Takto získané hodnoty D_{ij} ovšem nezahrnují žádné interakce mezi částicemi složek i a j . [15] Z toho důvodu je lepší zvolit k charakterizaci vícekomponentních směsí chemický potenciál. Z chemického potenciálu vychází Maxwell-Stefanova rovnice. Tato rovnice skvěle popisuje difuzi v jednosložkovém systému, ale zároveň velmi dobře platí i pro vícesložkový systém. Maxwell-Stefanův předpoklad pro dvě komponenty v systému s mizejícím úplným difuzním tokem zapíšeme tak, že vyrovnáme hnací síly pro difuzi první komponenty s třecími silami vyvíjenými druhou komponentou a makroskopickou rychlost první komponenty vzhledem k druhé složce vynulujeme (2.8).

$$-\vec{\nabla}\mu_1 = RTx_2 \left(\frac{\vec{v}_1 - \vec{v}_2}{D_{12}^{MS}} \right) \quad (2.8)$$

Kde R je plynová konstanta, T teplota, x_2 je molární zlomek druhé složky, \vec{v}_1 je makroskopická rychlost komponenty i a D_{12}^{MS} je definován jako Maxwell-Stefanův difuzní koeficient. Pokud by byla plynná složka tvořena více komponentami změnila by se formulace Maxwell-Stefanovy rovnice na tvar (2.9)

$$-\vec{\nabla}\mu_1 = RT\theta_2 \left(\frac{\vec{v}_1 - \vec{v}_2}{D_{12}^{MSs}} \right) + RT\theta_{vac} \left(\frac{\vec{v}_1 - \vec{v}_{vac}}{D_{1,vac}^{MSs}} \right) \quad (2.9)$$

Kde $\theta_{vac} = 1 - \theta_1 - \theta_2$ je zatížení, \vec{v}_{vac} je makroskopická míra neobsazenosti, D_{12}^{MSs} je Maxwell-Stefanův povrchový difuzní koeficient (counter diffusivity) a $D_{1,vac}^{MSs}$ je difuzní koeficient pro jednu složku. [16]

Při použití Maxwell-Stefanovy a Fickovy formulace v experimentech s metanem a n-butanem přecházejících přes membránu došlo u Fickovy formulace k totálnímu selhání. Naopak Maxwell-Stefanova formulace dospěla k vynikající shodě s experimentálními daty. [17]

Vzhledem k složitosti Maxwell-Steafanovy formulace je v dalším textu použito Fickovy formulace, která byla použita i u odvození metod, uvedených v další části a pro studium jednoduché difuze v zeolitických materiálech je dostačující.

3 Zeolity

Zeolity patří mezi přírodní hlinitokřemičité materiály, které jsou známy již od 18. století. Název dostaly díky pokusům mineraloga Alexe Fredrika Cronstedta. Pozorováním a pokusy s minerály zjistil, že při ohřátí začne přírodní zeolit, kvůli vodě obsažené v pórech, nadskakovat. Z tohoto důvodu vzniklo slovo zeolit složením dvou řeckých slov, a to vařit a kámen (zein, lithos) [18]. Přírodní zeolity jsou stále využívány, získávají se těžbou a jejich následným zpracováním jako je mletí a sušení. Protože našly široké využití a jejich zdroje byly limitovány, byla zahájena i jejich syntetická výroba. Z výroby zeolitů vznikly struktury odpovídající zeolitům obsažených v přírodě, ale zároveň byly vyrobeny i nové zeolity s novými strukturami a jinými vlastnostmi. Dnes je známo přibližně 300 typů zeolitů, z nichž jich je jedna šestina přírodního původu a zbytek původu syntetického. [19]

Pro označení jednotlivých zeolitů se postupuje podle pravidel stanovených komisí IUPAC [20]. Bylo stanoveno, že kód daného zeolitu se skládá ze tří písmen, která jsou obecně odvozena od názvu typu materiálu a neobsahuje žádná čísla ani jiné znaky než velká římská písmena. Přezkoumávání těchto kódů a jejich schvalování se zabývá komise IZA [21]. Kódy jsou přiřazeny pouze pokud splňují pravidla komise pro strukturu IZA. Většinou se tyto kódy odvozují od názvu zeolitu nebo typu minerálu jako je tomu u kódu **FAU** podle minerálu faujasit. Vzhledem ke složitosti struktury zeolitů, lze použít k popisu IUPAC krystalického chemického popisu. Při popisu tímto způsobem je třeba psát chemické prvky do určitých závorek. Prvky základní struktury se píšou do hranatých závorek [] a vedlejší prvky do rovných závorek | |. Příkladem pro NaFAU tento vzorec | Na₅₈| [Al₅₈Si₁₃₄O₃₈₄]-FAU, nebo |Na- | [Al-Si-O]-FAU kdy stechiometrie nemusí být specifikována. [22]

3.1.1 Dělení zeolitů

Zeolity můžeme dělit podle různých kritérií. Mezi nejpoužívanější patří následující tři:

1. Genetické dělení – v tomto případě jde o to, jak daný zeolit vznikl. K jeho zařazení se využívá postupů a podmínek za kterých byl vyroben. Dělení tímto způsobem může být zavádějící, protože k jednomu druhu zeolitu se mohlo dospět různými způsoby [23].
2. Chemické dělení – zde záleží na tom jaké chemické prvky byly ve struktuře použity a v jakém množství. Jedna z nejdůležitějších informací u tohoto dělení je poměr Si/Al ve struktuře, maximální hodnota tohoto poměru může být 1.

3. Strukturální dělení – toto dělení je asi nejrozsáhlejší, každý dělí strukturu zeolitů podle parametrů, které mu nejvíce vyhovují. Pokud se jedná o krystalografy a mineralogy dělí je podle komplexních jednotek struktury. Naopak geologové více využívají popisu pomocí topologie [24]. Nejhlavnějším je pro nás, ale rámcové dělení struktur zeolitů, které bude popsáno dále.

3.1.2 Struktura zeolitu

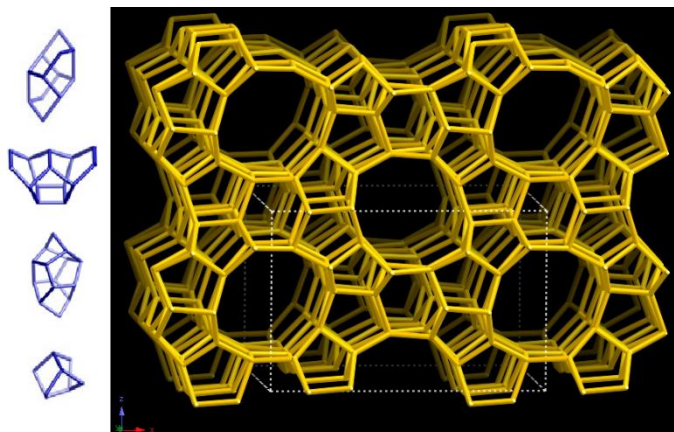
Když se mluví o zeolitu mluví se o aluminosilikátu alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin v krystalické formě. Veškeré zeolitické materiály jsou charakteristické trojdimenzionální strukturou postavenou z TO_4 tetraedrů, kde T je buď Si nebo Al. Tyto tetraedry jsou spojeny sdílením rohových atomů kyslíku. Vznikají tak celkem otevřené struktury, ve kterých jsou přítomny různé dutiny a kanály. K popisu zeolitu se nejčastěji používá velikosti otvorů pórů a kanálového systému. [22]

Otvor póru je charakterizován počtem jednotlivých tetraedrů spojených do prstence, který definuje daný pór. Tento prstenec je označen jako n-kruh, kde n je počet atomů T v kruhu. Kruh složený z osmi atomů T je považován za malý kruh, z deseti T je střední a z dvanácti atomů T je to již velký kruh. Velikost těchto kanálů a dutin je přibližně 4 až 12 Å. Dalším parametrem pro hodnocení kanálů je jejich směr vzhledem k osám struktury typu materiálu a velikost těchto kanálů a dutin v jednotkách Angström, tato velikost je přibližně 4 až 12 Å. Menší otvory mohou tvořit okna spojující větší dutiny. Jednotlivé kanálové systémy jsou od sebe odděleny. Uvnitř, těchto dutin a pórů jsou různé kationty hlavně z alkalických kovů a kovů alkalických zemin. Tyto kationty slouží ke kompenzování náboje mřížky vznikajícího přítomností AlO_4 tetraedrů a mohou být pomocí iontové výměny nahrazeny jinými kationty. Dále se v pórech zeolitu vyskytuje disperzně vázaná voda.

Pro měření v laboratoři metodou ZLC byly použity dva často v praxi užívané základní typy zeolitů, a to MFI a FER. Struktury těchto typů zeolitů jsou blíže popsány následovně.

3.1.2.1 MFI (typ materiálu ZSM-5)

Zeolity typu MFI se vyznačují zpravidla vysokým obsahem AlO_4 . Patří mezi

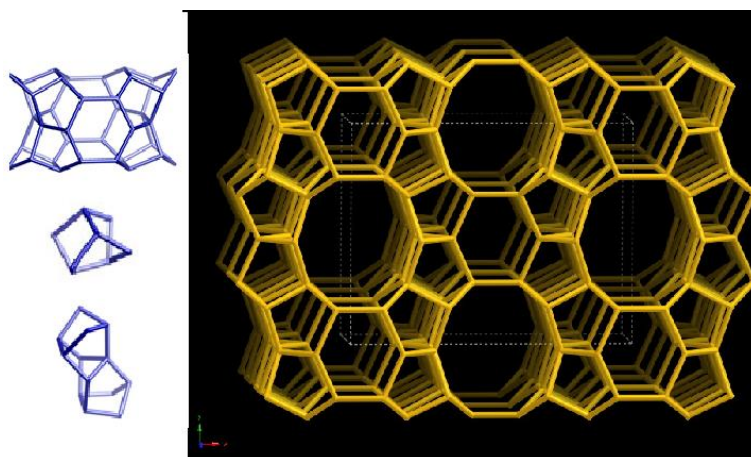


Obr. 3.1 vlevo strukturální podjednotky vpravo strukturální jednotka MFI [25]

nejsložitější známé zeolitické struktury viz Obr. 3.8 se strukturální hustotou $18,4 \text{ T}/1000 \text{ \AA}^3$. Jednotlivé podjednotky jsou spojeny do pětičlenných řetězců, které následně vytvoří společně s jejich zrcadlovými obrazy prstencové otvory tvořené deseti členy. Tímto způsobem se vytvoří takzvaný list. Spojením přes kyslíkové můstky vznikne třídimenzionální kanálová struktura. Toho se využívá při katalytických reakcích, především v rafinérských a petrochemických procesech.

3.1.2.2 FER (materiál typu ferrierit)

Tento materiál tvoří listy spojené kyslíkovými můstky. Většina struktury je tvořena



Obr. 3.2 vlevo strukturální podjednotky vpravo strukturální jednotka ferrieritu [25]

pětičlennými podjednotkami, některé podjednotky jsou ale i šestičlenné. Podjednotky se spojí do řetězců a ty společně s jejich zrcadlovými obrazy tvoří listy. V listech jsou přítomné desetičlenné kruhy kanálů. Struktura tohoto materiálového typu je ukázána na Obr. 3.10. strukturální hustota je $17,6 \text{ T}/1000 \text{ \AA}^3$.

4 Měření difuze v zeolitických materiálech

Popis difuze v zeolitických materiálech byl probrán již v kapitole 2.1.4. V této kapitole bude uveden stručný přehled jednotlivých metod pro její měření. Metody pro měření difuze v zeolitických materiálech jsou uvedeny v následující tabulce, kde jsou seřazeny vzhledem k historickému vývoji.

Metody měření difuze v zeolitických materiálech	
Historický vývoj	
Metody	Autoři (rok)
Přímé sledování koncentračního profilu	Tiselius (1943) [26]
Transportní sorpční rychlost	
-Volumetrická/gravimetrická	Barrer (1940) [27]
-Piezometrická	Bulow (1970) [28]
NMR Relaxační	Resing (1967)[29]
PFG NMR	Pfeifer, Karger, Lechter (počátek 70. let) [30]
Chromatografie (plynová)	Haynes, Ma, Ruthven (polovina 70. let)[31]
Membránová permeace	Hayhurst, Wernick (polovina 70. let) [32]
Účinnostní faktor	Haag, Post (počátek 80.let) [33]
ZLC	Eic, Ruthven (polovina 80.let) [34]
Frekvenční odezva	Yasuda, Rees (konec 80.let) [35]
QENS	Cohen de Lara, Jobic (konec 80.let) [36]
Chromatografie (kapalinová)	Awum (1988) [37]
FTIR	Niessen, Karge (1991) [38]
Diferenciální adsorpční lože	Do (1991)[39]
IR	Grenier, Meunier, Bourdin (1994) [40]
Tracer ZLC	Hufton (1994)[41]
TAP reaktor	Bearns, Keipert, Nijhuis (1997) [42]

Tab. 4.1 přehled metod pro měření difuze v zeolitických materiálech uvedených vzhledem k historickému vývoji [43]

Výše uvedené metody lze vhodně rozdělit do dvou širších kategorií, mikroskopické a makroskopické. Dělení odpovídá tomu, zda je měřen objemový tok nebo je sledován a průměrován pohyb jednotlivých molekul. Makroskopické metody lze dále rozdělit na metody přechodné nebo metody kvazi-ustáleného stavu viz Tab. 4.2.

Mikroskopické metody	QENS	
	NMR-Relaxační -PFG	
Makroskopické metody	Přechodné	Sorpční rychlost Tok-ZLC/TZLC Dávka-DAB -Gravimetrie -Piezometrie -FTIR -Temp Response
		Chromatografie Plynová Kapalná Wall Coated Column
		Frekvenční odezva Tlak Tlak/teplota
	Kvazi stabilní stav	Membrána Wicke Kallenbach Jediný krystal Zeolitická membrána Faktor účinnosti katalyzátoru

Tab. 4.2 přehled metod pro měření difuze v zeolitických materiálech podle rozdělení druhů metod [43]

Mikroskopické metody jsou založeny na kvazielastickém rozptylu neutronů (QENS) a techniky založené na nukleární magnetické rezonanci (PFG NMR). Pokud se jedná o QENS je experimentální výtěžek založen na molekulární mobilitě v lokálním měřítku (<10 Å).[44]

Původně byla NMR měření založena na odhadech doby mezi jednotlivými skoky molekul, odvozených z měření relaxačních časů [45]. Stejně jako u měření QENS je třeba znát průměrnou vzdálenost skoku. Mnohem spolehlivější přístup k měření má technika pulzního gradientu (PFG NMR), kde je sledován pohyb jednotlivých molekul. Tato metoda je použitelná i u relativně velkých migračních vzdáleností, které se blíží polovině průměru krystalu.

Makroskopických metod je mnohem více než metod mikroskopických a mají širší dělení. Mezi přechodné metody patří měření sorpční rychlosti, frekvenční odezva a chromatografie. Do metod kvazi-stabilního stavu patří membránové metody a faktor účinnosti katalyzátoru.

Měření sorpční rychlosti je založeno na měření rychlosti adsorpce nebo desorpce pro malý vzorek adsorbentu, který je podroben dobře definované změně koncentrace okolního prostředí. Pro sledování tohoto procesu byly použity gravimetrické, volumetrické a piezometrické metody. Pokud se jedná o volumetrické metody, nejsou tak dobře využitelné jako metody gravimetrické a piezometrické.

V metodě frekvenční odezvy (frequency response FR) při studiu zeolitické difuze je vzorek adsorbentu rozptýlený v celém objemu a je vystaven periodické poruše pod známým tlakem (převážně sinusová perioda). Nedochozí-li k přenosu hmoty, nebo naopak je přenos hmoty nekonečně rychlý, takže hmotnost plynu a pevné látky je v rovnováze, tak by měl tlak způsobovat objemovou poruchu bez změny fáze mezi budícím signálem a odezvou. Vlivem difuze však vzniká fázový posun, kdy tlaková odezva zaostává za objemovou poruchou. Měřením odezvy ve fázi nebo mimo fázi v širším rozsahu frekvencí poskytne spektrum frekvenční odezvy, jehož parametry, mezi nimiž je i difuzní koeficient, mohou být získány nelineární regresí spektra odvozeného z teoretického modelu. Pokud se jedná o proces ovlivnitelný dalšími vlivy například teplotou je třeba tyto vlivy zohlednit, a řídit nebo monitorovat během experimentu a využít v teoretickém modelu.

V chromatografii jsou přenosy tepla i hmoty v průtokovém systému důležitými faktory, a proto možnost získání hodnot transportních parametrů z měření dynamické odezvy náplňové adsorpční kolony je stále předmětem zájmu vědecké veřejnosti. Chromatografická kolona je založena na principu dosažení rovnováhy mezi jednotlivými fázemi. K měření difuze v chromatografii se používá rychlost uvolňování mobilní fáze z fáze stacionární. [46]. Z technických důvodů je vhodné používat jako stacionární fázi, velké krystaly nebo monokrystal. Pokud není možnost použití velkých krystalů, je možné je nahradit malými krystaly kotvenými na nějaký nosič. [47].

U membránových metod je měřen tok skrz membránu ze zeolitických krystalů za definovaných podmínek gradientu tlaku. Nejčastěji se používá přetlak na jedné straně membrány a vakuum na straně druhé. Tok je pak stanoven ze zvýšení tlaku na straně nízkého tlaku. V dlouhém časovém intervalu vzniká lineární závislost tlaku na čase, a hodnoty difuze

lze získat ze strmosti této závislosti. Problémem u těchto metod je ukotvení materiálu v membráně při použití malých krystalů zeolitů a nezablokování jejich pórů epoxidovým pojivem. Výhodnější je opět jako u chromatografických metod použít jeden velký krystal.

Mezi poslední metody patří faktor účinnosti. Celková rychlost katalytické reakce s omezenou difuzí závisí na Thieleho modulu.

$$\phi = \sqrt{k/D} \quad (4.1)$$

Měřením reakční rychlosti v sérii částic s různou velikostí je možné získat vnitřní rychlostní konstantu (k) i difuzní koeficient v mikropórech. [48] [43]

5 Difuzní koeficienty C1-C4 uhlovodíků v zeolitických materiálech typu MFI a FER

5.1 Difuzní koeficienty C1-C4 uhlovodíků v materiálu typu MFI

Pro měření difuzních koeficientů v materiálu typu MFI se obecně využívá všech metod uvedených v předchozí kapitole (4). Difuzní koeficienty lehkých uhlovodíků byly, ale získány pouze pomocí některých metod jako je membránová metoda, PFG NMR a ZLC umožňujících měření poměrně rychlé difuze těchto látek. Následovně budou uvedeny difuzní koeficienty pro uhlovodíky: methan, ethan, propan, n-butan, isobutan nalezené v dosud publikované odborné literatuře.

5.1.1 Methan

Hodnotu difuzního koeficientu pro methan získal, z experimentálních dat naměřených metodou PFG-NMR, A.K. Nowak a spol. Výsledná hodnota tohoto koeficientu byla získána metodou měření průměrů jednotlivých směrů a tato hodnota je $0,62 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ při teplotě 298 K [49].

Další hodnoty difuzního koeficientu pro methan byly získány membránovou metodou. Z.A.E.P. Vroon a spol. naměřily po ustálení permeačního průtoku a při teplotě 333 K hodnotu $D = 1 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ [50]. Hodnoty difuzního koeficientu naměřil A.J. Burggraaf, při různých teplotách. Difuzní koeficient při teplotě 292 K je $0,7-1,0 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ a při 373 K $2,1-2,5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ [51].

5.1.2 Ethan

Obdobně jako u methanu byli naměřeny i hodnoty difuzních koeficientů pro ethan. Metodou PFG-NMR hodnoty difuzního koeficientu naměřili A.K. Nowak a spol. při teplotě 298 K $0,47 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ [49]. Jürgen Caro, Martin Bülow a Wolfgang Schirmer získali dvě hodnoty difuzního koeficientu pro ethan extrapolací naměřených dat. Pro teplotu 130 K $13 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ a pro 150 K $10 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ [52].

Membránovou metodou naměřili hodnoty difuzního koeficientu Z.A.E.P. Vroon a spol. při teplotě 333 K $2 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ [50]. A.J. Burggraaf také membránovou metodou $2-6 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ při 292 K [51].

Metodou ZLC byly naměřeny hodnoty $D = 2-3,8 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ pro teplotu 240 K Ming Jiangem a Mladen Eićem [54]

5.1.3 Propan

Hodnoty difuzních koeficientů pro propan naměřených pomocí PFG-NMR při teplotě 298 K je $0,4 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ [49]. Stejnou metodou získali hodnoty Jürgen Caro, Martin Bülow a Wolfgang Schirmer pro několik teplot například při 270 K $14 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$, 315 K $6 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$, 360 K $5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$. [52]

Difuzní koeficienty membránovou metodou od Z.A.E.P. Vroon a spol. při teplotě 333 K $D=7 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ [50].

5.1.4 Butan

Metodou PFG-NMR naměřili Hervé Jobic a spol. hodnoty difuzního koeficientu pro n-butan při teplotě 298 K $8 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ a při 353 K $5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ [53].

Pro n-butan byly naměřeny hodnoty difuzního koeficientu i metodou membránovou pro dvě různé teploty a to při 333 K $4 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ a při teplotě 298 K $1-3 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$. Stejně tak byly naměřeny hodnoty pro isobutan $1 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ při 298 K [50]. Obdobně tak A.J. Burggraaf pro n-butan při 370 K získal hodnotu $D = 0,02-0,03 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ [51].

Metodou ZLC naměřili Ming Jiang a Mladen Eić difuzní koeficienty pro n-butan $5,5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ při teplotě 313 K a pro isobutan při 273 K $2,5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ a pro 313 K $1 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$. [54]

Všechny difuzní koeficienty naměřené v materiálu MFI jsou pro přesnost shrnuty v tabulce 5.1.

5.2 Difuzní koeficienty propanu n-butanu v materiálu typu FER

Hodnota difuzního koeficientu v materiálu typu FER byla určena pomocí metody frekvenční odezvy. G. Onyestyák a spol. naměřili hodnotu difuzního koeficientu pro propan při 373 K $1 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ [55, 56]. A stejným způsobem stejný tým naměřil hodnotu difuzního koeficientu pro n-butan při 373 K a to na $2 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ [55, 56]. Pro jiné C1-C4 uhlovodíky difundující v tomto materiálu nebyly nalezeny žádné publikace. Výsledky měření difuzního koeficientu se vztahovaly pouze na propan a n-butan.

Plyn	Difuzní koeficienty (teplota) m ² /s (K)	Metoda
Methan	0,62·10 ⁻⁸ (298) 1·10 ⁻¹⁰ (333) 0,7-1,0 ·10 ⁻¹⁰ (292) 2,1-2,5·10 ⁻¹⁰ (373)	PFG-NMR [49] Membrána [50] Membrána [51] Membrána [51]
Ethan	0,47·10 ⁻⁸ (298) 13·10 ⁻¹¹ (130) 10·10 ⁻¹¹ (150) 2·10 ⁻¹¹ (333) 2-6·10 ⁻¹⁰ (292) 2-3,8·10 ⁻⁹ (240)	PFG-NMR [49] PFG-NMR [52] PFG-NMR [52] Membrána [51] Membrána [51] ZLC [54]
Propan	0,4·10 ⁻⁸ (298) 14·10 ⁻¹¹ (270) 6·10 ⁻¹¹ (315) 5·10 ⁻¹¹ (360) 7·10 ⁻¹² (333)	PFG-NMR [49] PFG-NMR [52] PFG-NMR [52] PFG-NMR [52] Membrána [50]
n-butan	8·10 ⁻⁹ (298) 5·10 ⁻⁹ (353) 4·10 ⁻¹² (333) 1-3·10 ⁻¹² (298) 0,02-0,03·10 ⁻¹⁰ (370) 5,5·10 ⁻¹⁰ (313)	PFG-NMR [53] PFG-NMR [53] Membránou [50] Membránou [50] Membránou [51] ZLC [54]
Isobutan	1·10 ⁻¹² (298) 2,5·10 ⁻¹⁰ (273)	Membránou [50] ZLC [54]

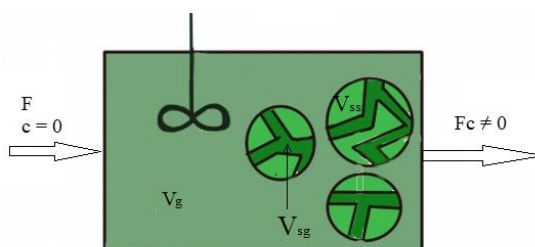
Tab. 5.1 Souhrn difuzních koeficientů uhlovodíků C1-C4 v materiálu MFI

6 Zero Length Column (ZLC)

Název této metody se dá přeložit do češtiny jako metoda kolony s nulovou délkou. Díky velmi malé délce kolony je možné se vyhnout jistým nedostatkům, které provádějí ostatní sorpční metody. Patří také mezi relativně levné metody. Měření se provádí na velmi malém množství známého, porézního materiálu, s naadsorbovaným měřeným plynem (do dosažení rovnováhy), umístěného do prostředí s proudícím inertním/stripovacím plynem. V tomto prostředí dochází k difuzi nasorbovaného plynu do plynu inertního. Touto technikou je sledována desorpční křivka pro malý vzorek materiálu za definovaných podmínek – teploty, počátečního složení adsorbovaného plynu. Další z podmínek je dostatečně vysoký průtok inertního plynu, který slouží jako nosič, aby došlo k co nejrychlejšímu odvodu sorbatu z povrchu materiálu. Toto také zajišťuje rychlý přenos tepla a hmoty v systému. Podmínky bývají zpravidla nastaveny tak aby adsorpce odpovídala Henryho zákonu, Výsledná koncentrace je měřena na výstupu z kolony vhodným detektorem s vysokou citlivostí. [59]

Pokud se jedná o bilanci plynu v prostoru adsorbéru se vzorkem zeolitu, výsledná rovnice se skládá ze zdroje, výstupu a akumulace. Výsledná rovnice má tvar:

$$-V_{sg} \left(\frac{\partial c_s}{\partial t} \right) - V_{ss} \left(\frac{\partial a}{\partial t} \right) = Fc + V_g \left(\frac{dc}{dt} \right) \quad (6.1)$$



Obr. 6.1 znázornění bilance v zeolitu

Rovnice pro difuzi v zeolitickém materiálu za předpokladu sférických krystalů je:

$$\frac{\partial^2 q}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 q}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (6.2)$$

Okrajové a počáteční podmínky jsou:

$$\frac{\partial q}{\partial r}(0, t) = 0 \quad q(R, t) = K \cdot c(t) \quad q(r, 0) = q_0 = K \cdot c_0 \quad (6.3)$$

$$D \frac{\partial q}{\partial r}(R, t) + \frac{1}{3} \frac{FR}{V_s K} q(R, t) = 0 \quad (6.4)$$

Rovnice 6.3 je okrajovou podmínkou pro povrch částic a je výsledkem hmotnostní bilance buňky. Kdy základními předpoklady je rovnováha na povrchu částic, dokonalé promíchání v buňce a zanedbání zadržování tekuté fáze ve srovnání s adsorbovanou fází.

Výsledná rovnice desorpce je pak:

$$\frac{c}{c_0} = 2L \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp\left(-\frac{\beta_n^2 Dt}{R^2}\right)}{[\beta_n^2 + L(L-1)]} \quad (6.5)$$

Ve které je:

$$\beta_n \cot \beta_n + L - 1 = 0 \quad (6.6)$$

$$L = \frac{1}{3} \frac{FR^2}{KV_s D} \quad (6.7)$$

Kde F je průtok, V_s je krystalický objem a K je bezrozměrná Henryho konstanta.

Pro dlouhé hodnoty času je možné rovnici 6.5 zjednodušit a získáme jednoduchou rovnici pro exponenciální křivku.

$$\frac{c}{c_0} = \frac{2L}{[\beta_n^2 + L(L-1)]} \exp\left(-\frac{\beta_n^2 Dt}{R^2}\right) \quad (6.10)$$

Vynesením této závislosti ve tvaru $\ln(c/c_0)$ na čase dostaneme pro $t \rightarrow \infty$ průběh limitující k lineární závislosti. Ze sklonu a průsečíku této lineární části křivky je možné určit parametry D a L.

Problém se zjednodušeným modelem je, že data jsou použita pouze z konce křivky, ve které se nejvíce projevují experimentální chyby. A další problém je, že zádrž ve fluidní fázi je zde zanedbána, tento problém je řešen rozšířením modelu o mimokrystalické zadržování. A získá se tak rovnice křivky ve tvaru:

$$\frac{c}{c_0} = 2L \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp\left(-\frac{\beta_n^2 Dt}{R^2}\right)}{[\beta_n^2 + (L-1-\gamma\beta_n^2) + L-1+\gamma\beta_n^2]} \quad (6.11)$$

Kde β_n je n-tým pozitivním kořenem rovnice:

$$\beta_n \cot \beta_n + L - 1 - \gamma\beta_n^2 = 0 \quad (6.12)$$

$$\gamma = \frac{V_F}{3KV_s} \quad (6.13)$$

Parametr γ představuje poměr akumulace vnějšího prostředí plynné fáze ku akumulaci uvnitř pevného vzorku. Pokud se jedná o plynný systém lze tento parametr ve většině případů zanedbat. Pokud se jedná o systém s kapalnou fází, musí se s tímto parametrem počítat. [60]

Z parametru L je možné zjistit, zda se jedná o proces řízený adsorpční rovnováhou, to v případě že hodnota L je menší než 1. Pokud je hodnota L větší než 5, je proces řízen kinetikou a difuzí. Pomocí parametru L je možno zjistit hodnoty dalšího parametru a to β_n z rovnice (6.12). Pomocí bezrozměrného času a podílu c/c_0 lze získat závislosti pro jednotlivé hodnoty parametru L (viz Obr.6.2). kdy bezrozměrný čas τ je:

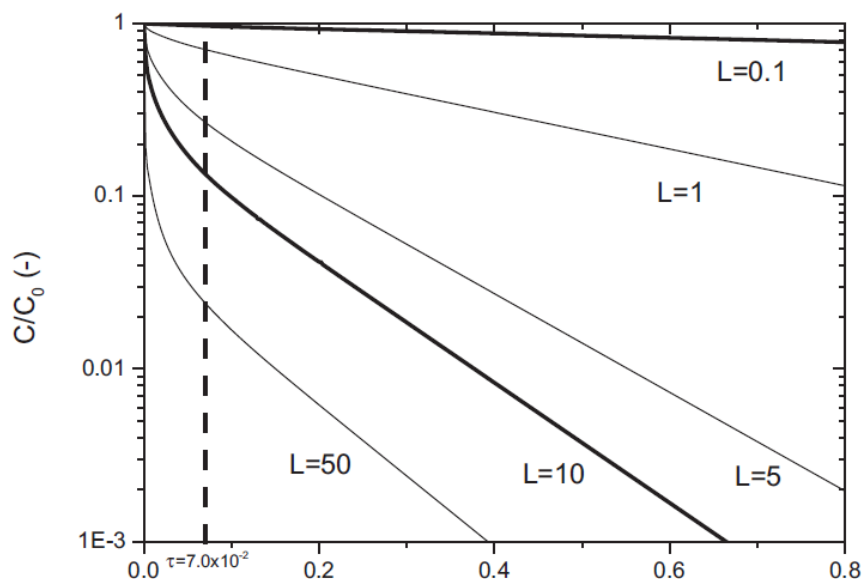
$$\tau = \frac{Dt}{R^2} \quad (6.14)$$

Kde R je poloměr krystalů a τ lze považovat za časovou konstantu pro difuzi. Pokud je hodnota L menší než 0,1 dostáváme v semi-logaritmickém grafu přímkovou závislost. Což znamená, že řešení je nezávislé na $\frac{Dt}{R^2}$ a kinetická informace není zjistitelná z desorpční křivky. Jestliže je hodnota L mezi hodnotami 1 až 10, lze hodnoty pro difuzi získat přímo z přímek v dlouhém časovém intervalu. Tyto přímky lze popsat rovnicí:

$$\ln\left(\frac{c}{c_0}\right) \approx \ln\left(\frac{2L}{\beta_l^2 + L(L-1)}\right) - \beta_l^2 \tau \quad (6.15)$$

Pro hodnoty L větší než 10 je systém prakticky řízen $\frac{Dt}{R^2}$ a rovnice (6.15) může být zjednodušena na tvar (6.16). Kde hodnota kořenu β_1 z transcendentní rovnice (6.6) je označena jako π . [57]

$$\ln\left(\frac{c}{c_0}\right) \approx \ln\left(\frac{2}{L}\right) - \pi^2 \tau \quad (6.16)$$



Obr. 6.2 Závislost koncentrace na bezrozměrném čase při různých hodnotách L [57]

Metoda ZLC je vcelku oblíbenou pro předběžná měření, díky krátkému časovému intervalu měření oproti jiným metodám, jako je chromatografie, piezometrie nebo gravimetrie. Další nespornou výhodou je malá spotřeba zeolitického materiálu (obvykle 2-20 mg). Vzhledem k tomu, že nové materiály jsou vyráběny v laboratorním měřítku a je třeba na nich udělat co možná největší množství pokusů a zjistit co nejvíce dat a informací k jednomu vzorku je ZLC často metodou první volby. ZLC je možné využít i jako pouze referentní metodu, k ověření dat získaných pomocí jiných metod, nebo pro určení vlivu stacionární vs. nestacionární difuze. [58]

Nejčastější využití této metody je v systému s plynnou fází a dá se zde považovat za již standardní metodu. Možnost využití není však omezena jen na plynnou fází, lze použít i kapalinu. U kapalně fáze ale mohou nastat problémy s udržením konstantního průtoku, a proto není využití ZLC zcela běžné. Přesto z desorpční křivky je i při použití kapalně fáze možné dostat difuzní a časové konstanty pro procesy vymývání.

Zvláštní variantou ZLC je metoda Tracer ZLC (TZLC). Měření zde probíhá stejně jako u normální ZLC s tím rozdílem, že částice plynu jsou izotopicky označeny, to znamená, že sorbovaný plyn je plyn stejný jako nosný, pouze je izotopicky označen. Díky tomu je měřena přímo intrakrystalická difuze a měření není omezeno malým množstvím sorbátu, jako tomu je u normální ZLC. Nevýhodou této metody může být nutnost použití hmotnostního spektrometru k detekci průběhu. Výhodou je, že jsou eliminovány všechny tepelné efekty. [43]

Experimentální a výsledková část

7 Experimentální část

7.1 Chemikálie

Helium	99,999 %	Linde Technoplyn
Argon	99,999 %	Linde Technoplyn
Methan	99,999 %	Linde Technoplyn
Ethan	99,995 %	Linde Technoplyn
Ethen	99,9 %	Linde Technoplyn
Propan	99,99 %	GHC Invest s.r.o.
Propen	99,97 %	GHC Invest s.r.o.
n-Butan	99,35 %	Linde Technoplyn
Dusík kapalný		zásobník UPCE

7.2 Zeolitické materiály

MFI a FER

Oba dva materiály (zeolity MFI a FER čistě silikátové formy bez obsahu hliníku) byly syntetizovány na pracovišti Ústavu fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR, v.v.i.. Ověření jejich struktury bylo provedeno pomocí práškové rentgenové difrakce (XRD) a texturní vlastnosti pomocí adsorpce dusíku při teplotě 77K (N₂-BET). Velikosti krystalů byly stanoveny SEM mikroskopií.

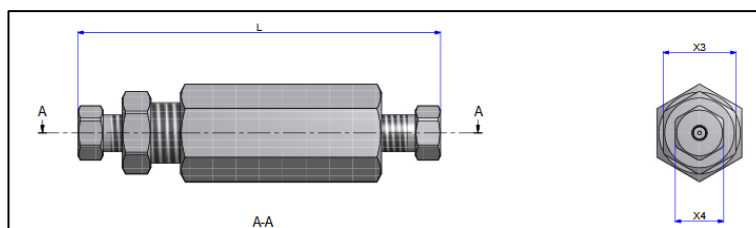
7.3 Aparatura pro měření difuzního koeficientu metodou ZLC

Oba dva materiály typu MFI a FER byli proměřeny na aparatuře pro měření difuzních vlastností metodou ZLC znázorněnou na Obr. 7.2. Tuto aparaturu lze pomyslně rozdělit do tří částí, a to regulační, difuzní a analytickou. Toto rozdělení je částečně vidět na Obr. 7.1, kdy v levé polovině se nachází část regulační a difuzní a v pravé část analytická. V první části se regulace provádí pomocí dvou hmotnostních regulátorů průtoku (3a, 3b). Do těchto regulátorů přichází plyn z jednotlivých plynových lahví přes jednotlivé kapiláry. Kdy v některých případech tato kapilára pro nosný plyn prochází přes vymrazovací Dewarovu nádobu s tekutým dusíkem (2), aby došlo k odstranění vody obsažené v plynu. Hmotnostní regulátory průtoku jsou od firmy Alicat, a jeden slouží k regulaci nosného plynu (3a) a druhý k regulování průtoku sorbovaného plynu (3b).



Obr. 7.1 Aparatura pro měření metodou ZLC v laboratořích katedry fyzikální chemie UPCE

Z regulační části jsou plyny vedeny do části difuzní pomocí dalších kapilár. Difuzní část začíná kohoutem (4), kterým se podle fáze, ve které se měření nachází, přepíná z nosného plynu na sorbovaný plyn a opačně. Z kohoutu plyn odchází do kolony, umístěné v temperovaném boxu (6) s udržovanou konstantní teplotou určenou pro jednotlivá měření. Kolona je složena z malého adsorbéru (filtr VICI Valco s odstraněnou filtrační vložkou) (viz Obr.7.2) o vnitřním průměru 3.18 mm a délce 3 mm, ve kterém je umístěn měřený vzorek mezi tenkými (0.2 mm) porézními (póry 1 μm) clonami od stejné firmy (viz Obr.7.3), a je napojena na jednotlivé části pomocí nerezových kapilár a spojek o průměru 1/16 palce.

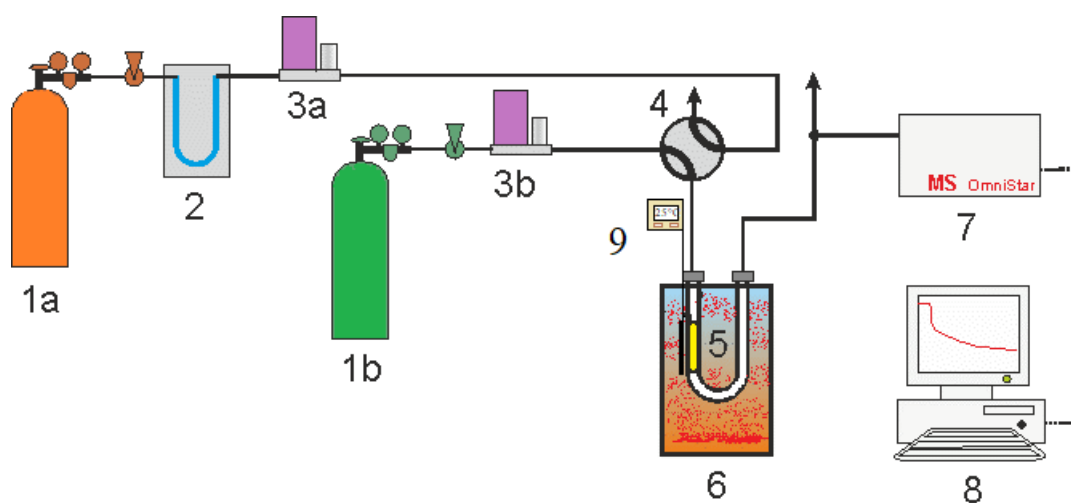


Obr. 7.2 Filtr od firmy VICI Valco [61]



Obr. 7.3 Clona

Z kolony odchází plyn do poslední, analytické, části. Tato část je určena k analyzování výstupního plynu pomocí hmotnostního spektrometru Omnistar GSD 300 (7). Z hmotnostního spektrometru jsou naměřená data přenášena do počítače (8) k němu připojenému.



Obr. 7.4 Aparatura pro měření difuzního koeficientu metodou ZLC

7.3.1 Popis aparatury pro ZLC:

Tento popis se vztahuje k nákresu aparatury uvedeném na Obr. 7.4. Tlakové lahve jsou označeny číslem 1, kdy 1a je nosný plyn, 1b sorbovaný plyn. 2 je vymrazovací tepelně izolovaná nádoba s chladícím médiem, kterým je kapalný dusík, pro čištění nosného plynu. Následují hmotnostní regulátory průtoku, pro regulaci nosného plynu 3a a pro sorbovaný plyn

3b. po regulátorech je čtyřcestný kohout k přepínání mezi nosným a sorbovaným plynem označený číslem 4. Kolona se vzorkem je značena číslem 5 a je umístěna do temperovaného boxu 6. Číslo 7 označuje hmotnostní spektrometr, 8 počítač a 9 kontrolní teploměr umístěný v co největší blízkosti k adsorbéru.

7.4 Metodika měření ZLC metodou

Před samotným měřením je třeba granulovat vzorek zeolitického materiálu, aby nedocházelo k jeho výplachu z kolony z prostoru mezi clonami, nebo vzniku výrazného tlakového gradientu. Úprava vzorku se provádí stlačením za tlaku přibližně 70 MPa po dobu minimálně 30 min. K výrobě tablety byla použita lisovací matrice obdobná matrici pro přípravu IR tablet mezi dva nerezové bloky o ploše cca 7 cm² a následně stlačen pomocí hydraulického lisu (přítlak 50 kN). Pro vytvoření kompaktní tablety ze zeolitického prášku byla důležitějším faktorem doba stlačení než působící síla.

Vzniklá tableta byla rozbita na menší zrna. Pro samotný experiment byla vybrána frakce zrn o velikosti 0,150-0,250 mm. Takto upravený zeolitický materiál byl pomocí skleněné násypky umístěn, na analytických vahách, mezi dvě clony do čistého prostoru adsorbéru.

Uzavřený adsorbér, naplněný granulovaným zeolitickým materiálem, byl připojen do aparatury a následně umístěn do pícky. V peci byla teplota postupně zvyšována rychlostí 1 °C za minutu na 250 °C. Při této teplotě byl vzorek dehydratován proudícím nosným plynem (He případně argon) o průtoku 2 cm³/min po dobu 12 h. Po celou tuto dobu dehydratace byl již v provozu hmotnostní spektrometr, se zapnutým „vypékáním“ (baking) ionizační komůrky, aby došlo k jeho vyčištění. Před vlastním měřením bylo „vypékání“ znovu vypnuto. Z důvodu udržení lepšího vakua byl hmotnostní spektrometr zapnut nepřetržitě, vypínán byl pouze kvadrupólový detektor a ionizační zdroj.

Po dehydrataci byla pec vyměněna za Peltierovský temperovaný box s tepelným médiem a kolona je vytemperována na teplotu daného měření. Tato teplota je udržována po celou dobu měření. Po vytemperování vzorku v reaktoru, je kolona promývána po dobu 15-20 min nosným plynem o vysokém průtoku kolem 50 cm³/min. Do reaktoru, po promytí, je pomocí kohoutu puštěn plyn určený k měření difuze o nastaveném průtoku pro daný pokus, například 10 cm³/min. Průtok plynu byl udržován, dokud nedošlo k ustavení rovnováhy mezi plynem adsorbovaným a volným, což jak bylo předpokládáno, vedlo k ustálení signálu,

získaného hmotnostním spektrometrem, který snímá plyn vycházející ven z kolony. Ověření dosažení rovnováhy bylo provedeno porovnáním shodnosti dvou experimentů s různou dobou adsorpce.

Nyní byla aparatura připravena k zahájení samotného měření. V okamžiku, kdy dojde pomocí otočného čtyřcestného kohoutu k přepnutí ze syceného plynu na plyn nosný, začne ze vzorku zeolitického materiálu difundovat preadsorbovaný plyn. Směs plynu vycházející z kolony byla vedena do spektrometru, který naměřená data přeneše do grafické závislosti koncentrace na čase zobrazené na připojeném počítači. V těchto závislostech se s časem se postupně zmenšuje intenzita signálu, který je používán k monitorování koncentrace, až dojde k ustálení jeho hodnoty. Ustálení je způsobeno dosažením detekční meze hmotnostního spektrometru pro danou hmotnost.

Měření tímto způsobem bylo provedeno pro dva stripovací plyny (He, Ar) a na každém nosném plynu bylo proměřeno šest uhlovodíků C1-C4 při teplotách a průtocích uvedených v následující tabulce na obou zeolitických materiálech.

Teplota (°C)	Průtok (cm ³ /min)
0	10,20
25	10
50	10,20
75	10

Tab. 7.1 Přehled teplot a daných průtoků při měření

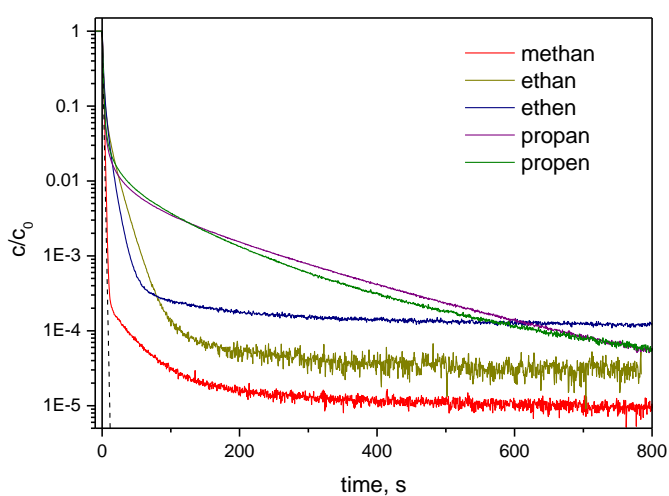
Experimentální data (viz Příloha 2) byla uložena a následně zpracována postupem uvedeným v následujících kapitolách 7.5 a 8.

7.5 Experimenty ZLC

Byly provedeny jednotlivé experimenty pro dva vzorky zeolitického materiálu, typu MFI a typu FER. U každého z materiálu byla provedena série měření jednotlivými plyny při různých průtocích a teplotách. Měření ZLC na MFI s navázkou 6,56 mg bylo prováděno při teplotách 0, 25, 50 a 75 °C a průtocích nosného plynu 20 nebo 10 ml/min. Jako nosný plyn byly použity helium a argon pro ověření nezávislosti na typu stripovacího plynu. Měření difuzních koeficientů probíhalo s CH₄, C₂H₆, C₂H₄, C₃H₈, C₃H₆ a n-C₄H₁₀

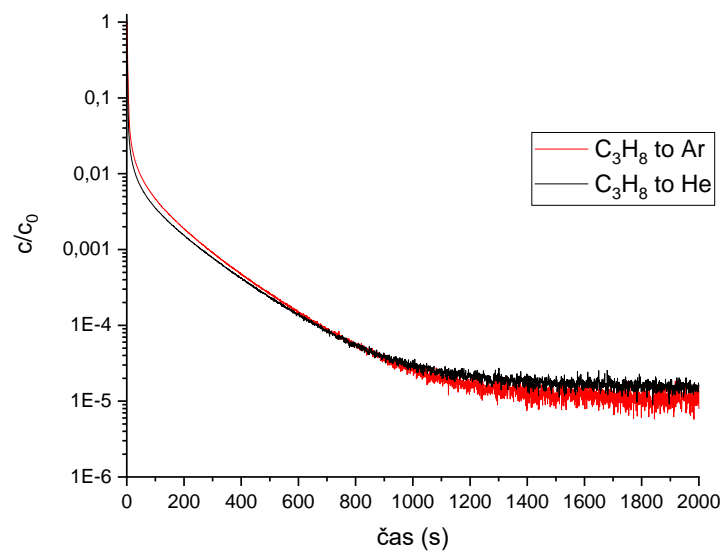
Obdobně bylo prováděno měření na materiálu typu FER, jehož navážka byla 10,98 mg. Jako nosný plyn bylo použito helium. Jednotlivá měření byla provedena pro plyny CH₄, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆, C₃H₈.

Získaná data byla vynášena v závislosti c/c_0 na čase t v semi-logaritmickém měřítku. Většina měření odpovídala klasickému grafickému znázornění ZLC, jen u měření s CH₄ byla výsledná křivka shodná s měřením v prázdné koloně a je tedy zjevné, že ZLC metodu není možné pro methan použít. Tento typický průběh ZLC křivky je ukázán v Grafu 7.1 pro jednotlivé plyny v MFI v nosném plynu He, kdy by měl být daný proces řízen difuzí.



Graf 7.1 Klasický průběh ZLC křivek na materiálu typu MFI v nosném plynu He

K ověření bylo provedeno několik pokusů při stejných podmínkách a také s různými nosnými plyny (He, Ar). Difuzní koeficient v makropórech je střední hodnotu difuzního koeficientu jak měřeného, tak i stripovacího plynu a přítomnost makroporozity tedy vede k odlišným ZLC závislostem pro různé stripovací plyny. Vzhledem ke skutečnosti, že obě křivky jsou téměř identické, bylo tímto způsobem ověřeno, že difuze v makropórech v našem systému nehraje významnou roli. Příkladem je zde uveden graf se vzorkem MFI a plynem C₃H₈, viz Graf 7.2.

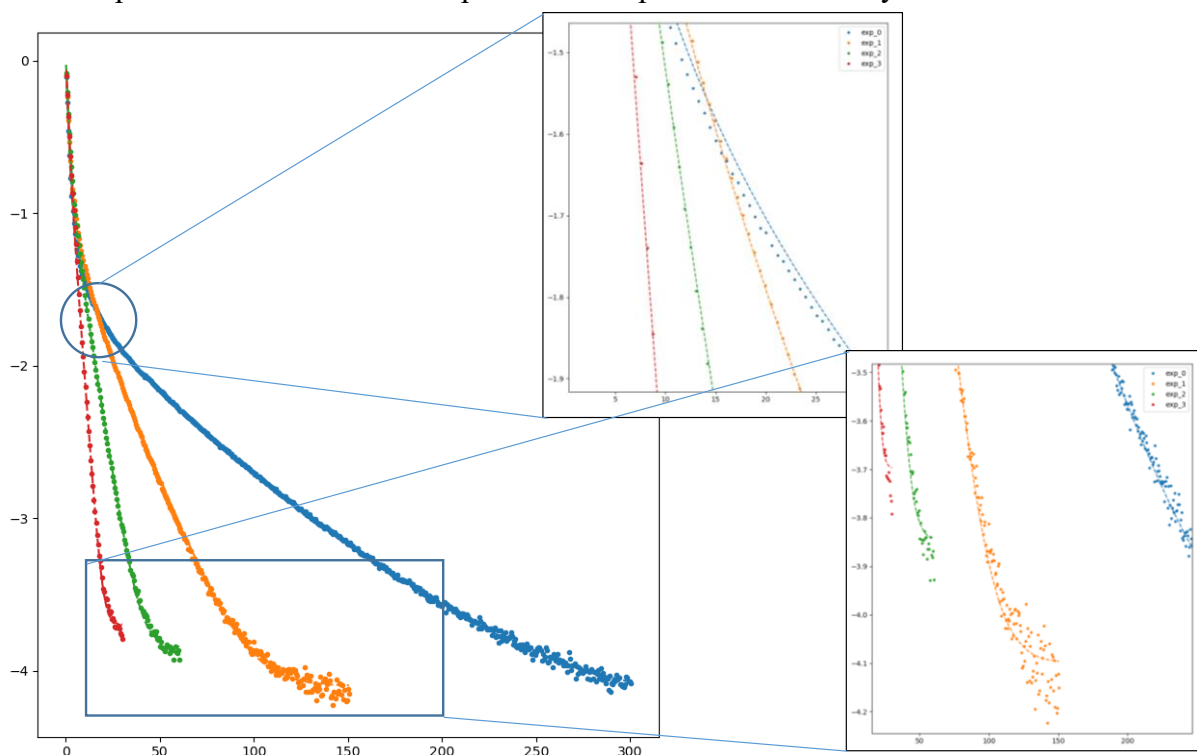


Graf 7.27.3 Ukázka měření MFI vzorku a plynu C_3H_8 s různými nosnými plyny.

8 Výsledková a diskuzní část

V pokusech, které byly provedeny námi, není možné použít řešení ZLC uvedené v kapitole 6, protože v našich experimentech se adsorpční izotermy nechovají Henryovsky, a také nebyly použity velmi zředěné koncentrace měřených plynů, jako tomu je v původně odvozeném modelu. Další problém spočívá ve skutečnosti, že dochází k dosažení limitu signálu hmotnostního detektoru při vysokých hodnotách času, což do značné míry ovlivňuje výsledný průběh experimentu. Z těchto důvodů byl k řešení vytvořen složitější model, zohledňující jmenované efekty. Tento model (vytvoření nebylo předmětem této diplomové práce) je možné řešit pouze numericky a jeho odvození je uvedeno v Příloze č.1.

Získání parametrů tohoto modelu je možné demonstrovat pro ZLC závislosti ethanu v MFI, kdy právě ethan vykazoval velmi dobrou shodu s klasickou křivkou ZLC řízenou difuzí. K numerickému řešení modelu a optimalizacím byl vytvořen na katedře Fyzikální chemie na fakultě Chemicko-technologické Univerzity Pardubice doc. Ing. Pavlem Čičmancem, Ph. D. program, který využívá diferenciálně evoluční algoritmus k získání hodnot jednotlivých parametrů z celé série měření daného uhlovodíku při různých teplotách (případně průtocích) ve vzorku zeolitu. Díky tomuto programu dojde k výslednému proložení křivek ZLC, uvedených opět na příkladu MFI s ethanem na Obr.8.1, kde je vidět typicky velmi dobrá shoda optimalizovaného modelu s původními experimentálními daty.



Obr. 8.1 Proložení naměřených ZLC dat MFI materiálu a měřeného plynu ethanu vytvořeným programem

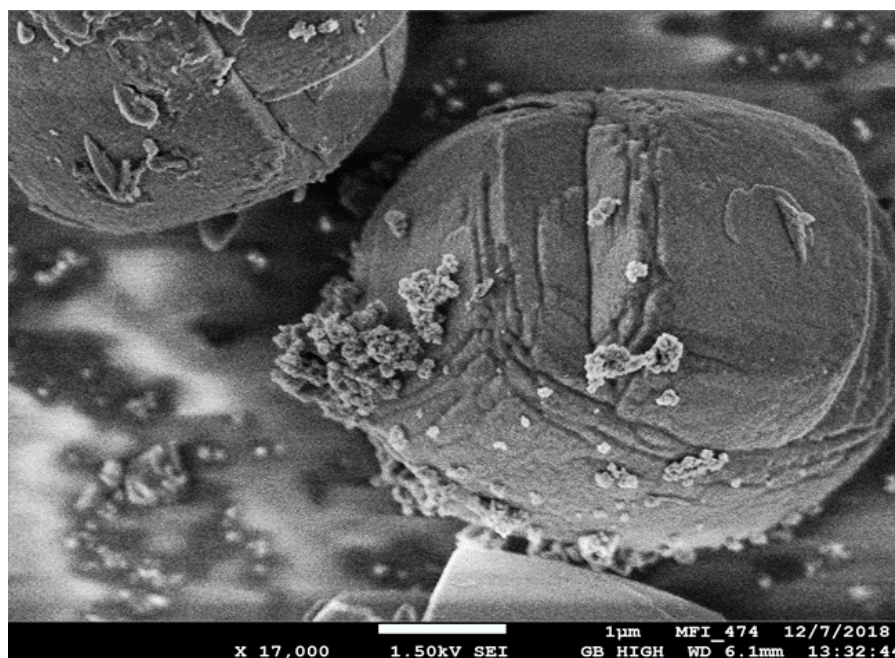
Takto získané výsledné hodnoty parametrů slouží k výpočtu střední hodnoty difuzního koeficientu, který je reprezentován $\frac{D_s}{R_c^2}$. Výčet hodnot parametrů je uveden v následující tabulce

Tab.8.1.

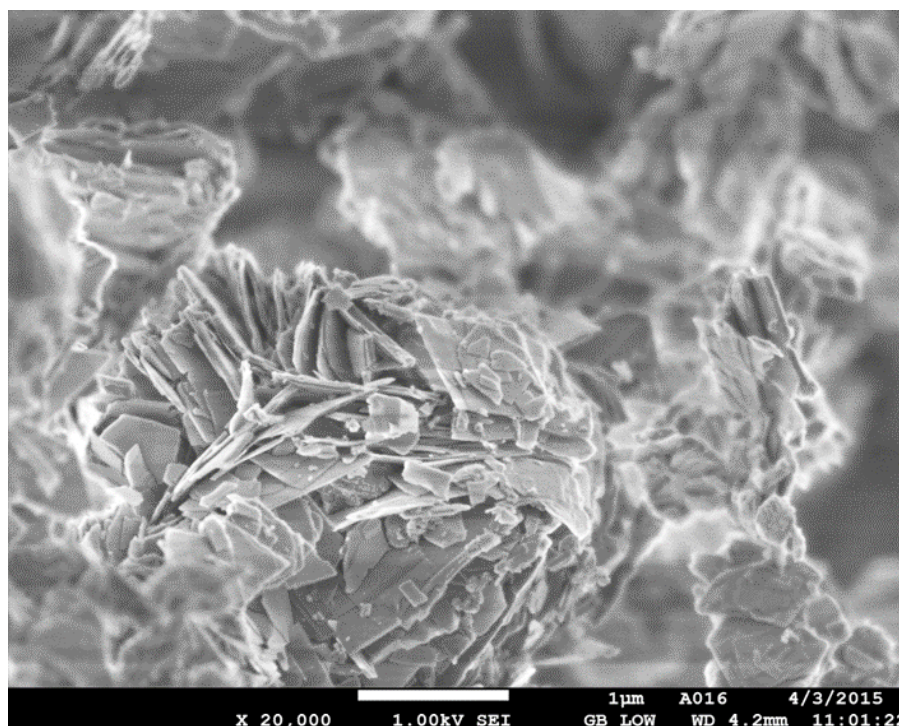
parametr	hodnota	±	rozptyl	jednotka	Odvozená hodnota
$\log \frac{D_{\infty s}}{R_c^2}$	0.525387	±	0.003437	log(s ⁻¹)	$\frac{D_{s,303}}{R_c^2} \approx 87 \cdot 10^{-3} s^{-1}$
$\frac{E_{As}}{R}$	1107.690616	±	2.670395	K	$D_{s,303} = 5.4 \cdot 10^{-13} m^2 \cdot s^{-1}$
$\log(\rho \cdot a_{\max})$	2.990440	±	0.001448	log(mol.m ⁻³)	$a_{0,303} = 24.321$
$\log K_{\infty}$	-4.319671	±	0.000478	-	$K_{303} = 8,32$
$\frac{\Delta H_{ads}}{R}$	- 3655.882183	±	0.324207	K	
ε_M	0.668909	±	0.001111	-	

Tab. 8.1 Přehled parametrů a jejich hodnot pro ethan

U použitých zeolitického materiálu MFI, byly sférické hodnoty poloměru přibližně $R_c = 2,5 \mu m$. Pro materiál FER efektivní průměr $0,25 \mu m$. Průměry byly stanoveny pomocí SEM mikroskopie, viz Obr. 8.2 pro MFI a Obr.8.3 pro FER.



Obr. 8.2 Snímek zeolitického materiálu MFI pomocí SEM mikroskopie



Obr. 8.3 Snímek zeolitického materiálu FER pomocí SEM mikroskopie

Pokud bychom nyní vypočetli hodnotu difuzního koeficientu, získáme pouze zjevný difuzní koeficient, protože je ovlivněn adsorpčním a desorpčním procesem a tuto hodnotu je třeba přepočítat na skutečný difuzní koeficient D_0 . Vztah pro tento přepočet je:

$$D = D_{opp} \cdot \left(1 + \frac{da}{dc}\right) \text{ což pro Langmuirovu izotermu v limitě } c \rightarrow 0 \text{ dá výraz:}$$

$$D_0 = \lim_{c \rightarrow 0} D_{opp} \cdot \left(1 + \frac{d}{dc} \left(\frac{a_0 K c}{1 + K c}\right)\right) = D_{opp} \cdot (1 + a_0 K)$$

Dosazením do této rovnice, hodnot z předchozí tabulky, získáme výslednou hodnotu difuzního koeficientu.

Tímto způsobem byly zjištěny difuzní koeficienty všech měřených plynů v obou zeolitických materiálech. Data pro výpočet jsou uvedena grafickou formou pro jednotlivé plyny a materiály v Příloze č.2. Výsledné hodnoty parametrů jsou uvedeny v následujících tabulkách 8.2 a 8.3.

Materiál typu MFI							
Plyn	ϵ_M [-]	D_s/R_c^2 300 [s ⁻¹]	D_s 300 [m ² /s]	a_0 [-]	K 300 [-]	$-\Delta H_{ads}$ [kJ/mol]	D_{s0} 300[m ² /s]
C ₂ H ₄	0,953	0,065	4,21E-13	57,6	5,5	29,1	1,34E-10
C ₂ H ₆	0,866	0,086	5,34E-13	69,7	9,4	30,4	3,50E-10
C ₃ H ₆	0,951	0,042	2,66E-13	74,8	102,5	33,3	2,04E-9
C ₃ H ₈	0,906	0,054	3,38E-13	66,3	122,1	37,8	2,74E-9
n-C ₄ H ₁₀	0,957	0,011	1,72E-16	46,0	401,2	55,1	3,182E-12

Tab. 8.2 Přehled hodnot parametrů pro jednotlivé plyny v zeolitickém materiálu MFI

Materiál typu FER							
Plyn	ϵ_M [-]	D_s/R_c^2 300 [s ⁻¹]	D_s 300 [m ² /s]	a_0 [-]	K 300 [-]	$-\Delta H_{ads}$ [kJ/mol]	D_{s0} 300[m ² /s]
C ₂ H ₄	0,933	0,184	12,87E-15	47,602	12,632	28,9	1,730E-12
C ₂ H ₆	0,931	0,119	71,8E-15	50,560	24,587	30,4	2,319E-12
C ₃ H ₆	0,925	0,027	4,17E-16	61,159	178,218	39,3	4,544E-12
C ₃ H ₈	0,934	0,008	1,27E-16	57,014	874,361	48,2	6,327E-12

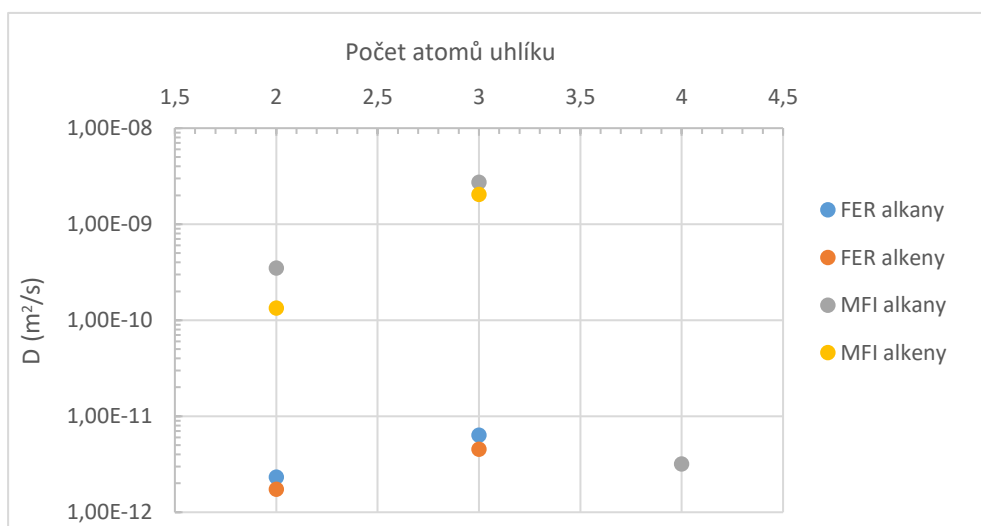
Tab. 8.3 Přehled hodnot parametrů pro jednotlivé plyny v zeolitickém materiálu FER

Hodnoty difuzních koeficientů pro materiál MFI jsou uvedeny v Tab.8.2. Jednotlivé hodnoty parametrů jsou uvedeny pro teplotu 300 K. Pro plyn ethan byly získány hodnoty difuzního koeficientu $3,502 \cdot 10^{-10}$ m²/s a v porovnání s hodnotami $4,7 \cdot 10^{-8}$ m²/s a $6 \cdot 10^{-10}$ m²/s (viz Tab. 5.1) se hodnota získána ZLC metodou nachází v jejich rozmezí. Difuzní koeficient propanu byl vypočten na $2,738 \cdot 10^{-9}$ m²/s což je hodnota o něco větší než hodnoty uvedené v Tab. 5.1 ($4 \cdot 10^{-9}$ m²/s a $6 \cdot 10^{-11}$ m²/s metodou PFG-NMR). n-butan, jehož $D = 3,182 \cdot 10^{-12}$ m²/s, je větší přibližně o polovinu řádu od hodnot naměřených jinými metodami, uvedenými v Tab.5.1 a pro n-butan jsou $8 \cdot 10^{-9}$ m²/s, $4 \cdot 10^{-12}$ m²/s a $3 \cdot 10^{-12}$ m²/s.

Z tohoto porovnání vyplývá, že všechny hodnoty difuzních koeficientů naměřené metodou ZLC jsou přibližně v rozmezí dalších metod (viz. Tab.5.1). Vzhledem k podobným hodnotám je zřejmě ZLC proces řízen převážně difuzí a nikoli rovnováhou desorpce. Relativně velký rozptyl publikovaných dat může být zapříčiněn skutečností, že jednotlivé metody pracovaly za jiného stupně pokrytí povrchu a difuzní koeficient na stupni pokrytí může záviset a tato závislost nemusí být zcela jednoduchá. V použitém modelu se tyto efekty zprůměrují a bylo by vhodné model ještě do budoucnosti upravit, aby poskytoval například difuzní koeficient extrapolovaný na nulové pokrytí. Odchylky mohou být způsobeny dalšími

nepřesnostmi v modelu například zvolenou aproximací adsorpční izotermy jednoduchým Langmuirovým modelem.

Naměřené hodnoty difuzních koeficientů pro materiál FER neodpovídají přesně hodnotám uvedeným v kapitole 5.2. Hodnota $D = 6,327 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$, zjištěna metodou ZLC pro propan je větší o tři řády než hodnota získaná frekvenční metodou (FR), kdy $D = 1 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ (viz Tab 5.1). Problém ovšem je, že hodnoty nejsou pro stejné teploty. Kdy hodnota difuzního koeficientu $D = 6,327 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ je pro 303 K a porovnávaná hodnota D je pro 373 K. Velká odchylka pro propan může být, také způsobena nedostatečným popisem dějů probíhajících na materiálu FER jak již bylo zmíněno v předchozím odstavci a následném vyhodnocení sestaveným modelem pro ZLC metodu.



Graf 8.1 Závislost difuzních koeficientů na počtu atomů uhlíku v měřeném plynu. A materiálu

Z naměřených dat byl vytvořen graf závislosti difuzního koeficientu plynů (alkany, alkeny) v materiálu na počtu atomů uhlíku uhlovodíků. Z Grafu 8.1 vyplývá, že v obou materiálech mají propan a ethen nižší hodnotu difuzních koeficientů než propan a ethan. Dále můžeme pozorovat, že kromě butanu, má hodnota difuzního koeficientu u ostatních plynů tendenci s rostoucím počtem atomů uhlíku stoupat, což neodpovídá publikovaným datům. To může být způsobeno výše zmíněnými nedostatky v navrženém modelu. Dalším možným důvodem je, že u C2 uhlovodíků je již difuze natolik rychlá, že se v procesu jako rychlost určující krok uplatňuje méně výrazně, a to pouze v závěrečné části ZLC experimentů více ovlivněných experimentálními chybami, způsobenými omezeným detekčním rozsahem použitého MS detektoru.

9 Závěr

Tato diplomová práce se zabývala měřením difuze a následnému získání difuzních koeficientů v zeolitických materiálech, se zaměřením na metodu Zero Length Colum (ZLC). Byly uvedeny metody vhodné pro měření těchto difuzních koeficientů a zpracována data k měření difuzních koeficientů v zeolitických materiálech typu MFI a FER pro plyny methan, ethan, ethen, propan, propen a butan.

Provedená literární rešerše odhalila, že dosud existuje velký rozptyl hodnot difuzních koeficientů C1-C4 uhlovodíků pro MFI zeolit a to až dva řády. Dále bylo ukázáno, že pro materiál FER neexistují téměř žádná publikovaná data pro tyto uhlovodíky. Což otevírá prostor pro budoucí výzkum na tomto typu zeolitu.

Ukázalo se, že využití metody ZLC není vhodné pro všechny plyny. Jedním z nevhodných plynů je methan, kdy rychlost difuze je natolik velká, že získaná data odpovídají slepému pokusu bez vzorku. Proto data naměřené pro methan nebyla dále vyhodnocena a jsou pouze uvedena v příloze.

Naměřená data byla zpracována modelem pro průběh ZLC metody. Tímto způsobem byly získány jednotlivé hodnoty parametrů modelu a také hodnoty difuzních koeficientů jednotlivých plynů v zeolitických materiálech MFI a FER. Takto získané hodnoty difuzních koeficientů byly porovnány s hodnotami difuzních koeficientů získaných pomocí jiných metod například PFG-NMR. Z porovnání vyplývá, že hodnoty difuzních koeficientů D plynů v materiálu MFI, naměřené metodou ZLC jsou v relativně dobré shodě s hodnotami získanými pomocí jiných metod. To by mělo znamenat, že děje probíhající při ZLC desorpci jsou řízeny právě kinetikou difuzí, nikoliv adsorpční rovnováhou.

Vzhledem k malému množství dostupných difuzních dat uhlovodíku C1-C4 pro materiál typu FER, byly porovnány pouze hodnoty difuzních koeficientů pro propan. Získané hodnoty jsou tedy prvními změřenými daty lehkých uhlovodíků na tomto typu zeolitu.

10 Použitá literatura

- [1] Brownův pohyby. *Moodle2-gymnázium Cheb* [online]. Cheb: -, 2016 [cit. 2019-05-07]. Dostupné z: http://moodle2.gymcheb.cz/pluginfile.php/125589/mod_resource/content/2/Brown_difuze.pdf
- [2] Aldebaran. *Aldebaran* [online]. Nový lesík 21, 162 00 Praha 6: -, 2018 [cit. 2019-05-07]. Dostupné z: <https://www.aldebaran.cz/glossary/print.php?id=2113>
- [3] Transportní jevy. ČIČMANEC, Pavel, Martin HÁJEK, Helena DROBNÁ a Karel FLORICH. *Fyzikální chemie pro bakalářské studium*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2016, [cit. 2019-05-07]. s. 67-75. ISBN 978-80-7560-006-6.
- [4] *Příklady z fyzikální chemie online* [online]. Praha, 2015 [cit. 2019-05-07]. Dostupné z: <https://old.vscht.cz/fch/prikladnik/prikladnik/p.html>
- [5] HÁJEK, Martin. *Kinetická teorie plynů: Transportní jevy* [online]. Pardubice, 2017 [cit. 2019-05-07].
- [6] *Difuzní koeficient* [online]. Praha: vydavatelství VSCHT, 2005 [cit. 2019-05-07]. Dostupné z: http://147.33.74.135/knihy/uid_es-001/hesla/difuzni_koeficient.html
- [7] *Laboratorní měření* [online]. In: . Praha: vydavatelství VSCHT, 2011, s. 1-3 [cit. 2019-05-07]. Dostupné z: <http://tresen.vscht.cz/kot/wp-content/uhttp://tresen.vscht.cz/kot/wp-content/uploads/2015/09/A-Ur%C4%8Dov%C3%A1n%C3%AD-bin%C3%A1rn%C3%ADch-dif%C3%BAzn%C3%ADch-koeficient%C5%AF-ve-Stefanov%C4%9B-trubici.pdf>
- [8] MCCUSKER, Lynne B. a Christian BAERLOCHER. Chapter 3 Zeolite structures. *Introduction to Zeolite Science and Practice* [online]. Elsevier, 2001, 2001, s. 37-67 [cit. 2019-05-08]. Studies in Surface Science and Catalysis. DOI: 10.1016/S0167-2991(01)80244-5. ISBN 9780444824219. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167299101802445Obr>.

- [9] [*Měření difuzního koeficientu* [online]. Praha, 2016 [cit. 2019-05-07]. Dostupné z: http://147.33.74.135/knihy/uid_es-001/hesla/mereni_difuzniho_koeficientu.html
- [10] Modeling of Diffusion in Zeolites. *Dimensions* [online]. **2018**, 2-6 [cit. 2019-05-07]. Dostupné z: [https://www.degruyter.com/dg/viewarticle/j\\$002frevce.2000.16.2\\$002frevce.2000.16.2.71\\$002frevce.2000.16.2.71.xml](https://www.degruyter.com/dg/viewarticle/j$002frevce.2000.16.2$002frevce.2000.16.2.71$002frevce.2000.16.2.71.xml)
- [11] Characterization of Porous Solids3. *Characterization of Porous Solids3* [online]. Franie: ALSEVIER, 1993, s. 564-570 [cit. 2019-05-07]. ISBN 0-444-81491-4. Dostupné z: https://books.google.cz/books?id=xJffdB4j4rAC&pg=PA571&lpg=PA571&dq=J+Caro,+M+Bu%C2%A8low,+W+Schirmer,+J+Karger,+W+Heink,+H+Heink,+H+Pfeifer,+SP+Zhdanov.+J+Chem+Soc+Faraday+Trans+I+81:2541,+1985.&source=bl&ots=wlp5-67YHc&sig=ACfU3U3o_hAj72W0tdqIo99Uj77oU3djTA&hl=cs&sa=X&ved=2ahUKEwizhY-C-8XhAhUD6KQKHUCeBiUQ6AEwAHoECAUQAQ#v=onepage&q&f=false
- [12] Characterization of Porous Solids3. *Molecules in Interaction with Surfaces and Interfaces* [online]. Německo: Springer, 2004, s. 100-128 [cit. 2019-05-07]. ISBN 3-540-20539-X. Dostupné z: https://books.google.cz/books?id=xJffdB4j4rAC&pg=PA571&lpg=PA571&dq=J+Caro,+M+Bu%C2%A8low,+W+Schirmer,+J+Karger,+W+Heink,+H+Heink,+H+Pfeifer,+SP+Zhdanov.+J+Chem+Soc+Faraday+Trans+I+81:2541,+1985.&source=bl&ots=wlp5-67YHc&sig=ACfU3U3o_hAj72W0tdqIo99Uj77oU3djTA&hl=cs&sa=X&ved=2ahUKEwizhY-C-8XhAhUD6KQKHUCeBiUQ6AEwAHoECAUQAQ#v=onepage&q&f=false
- [13] *Heterogeneous catalysis in industrial practice* [online]. 2. USA: OSTI.GOV, 1991 [cit. 2019-05-07]. Dostupné z: <https://www.osti.gov/biblio/5495428>
- [14] In: . USA: Marcel Dekker, 2003, s. 2-35 [cit. 2019-05-07]. Dostupné z: http://aussiezeolite.com.au.p8.hostingprod.com/yahoo_site_admin/assets/docs/DK2772_ch10.158222922.pdf
- [15] A unified approach to the modelling of intraparticle diffusion in adsorption processes. *Gas separation and purification* [online]. 1993, **2**(7), 91-104 [cit. 2019-05-07]. DOI: [https://doi.org/10.1016/0950-4214\(93\)85006-H](https://doi.org/10.1016/0950-4214(93)85006-H). Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/095042149385006H>
- [16] The Maxwell-Stefan description of mass transport across zeolite membranes. *The Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal* [online]. 1995, **2**(57),

- 155-163 [cit. 2019-05-07]. DOI: [https://doi.org/10.1016/0923-0467\(94\)02951-2](https://doi.org/10.1016/0923-0467(94)02951-2). Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0923046794029512>
- [17] Modeling permeation of binary mixtures through zeolite membranes. *AIChE* [online]. 2004, , 142-158 [cit. 2019-05-07]. DOI: <https://doi.org/10.1002/aic.690450307>. Dostupné z: <https://aiche.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/aic.690450307>
- [18] Zeolity. *Zeolity* [online]. Praha:-, 2005 [cit. 2019-05-07]. Dostupné z: <http://www.zeolity.brych.cz/system.php>
- [19] A history of industrial catalysis. *Catalysis Today* [online]. 2011, (163), 3-9 [cit. 2019-05-07]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586109006944>
- [20] *International union of pure and applied chemistry* [online]. 2019 [cit. 2019-05-07]. Dostupné z: <https://iupac.org/>
- [21] *International zeolite association* [online]. 2017 [cit. 2019-05-07]. Dostupné z: <http://www.iza-online.org/>
- [22] *Atlas of zeolite framework types* [online]. Amstrdam: ELSEVIER, 2007 [cit. 2019-05-07]. ISBN 978-0-444-53064-6. Dostupné z: http://www.iza-structure.org/books/Atlas_6ed.pdf
- [23] Železo v přírodní zeolitech.
In: https://is.muni.cz/th/aep99/reserse_zeolity.pdf [online]. [cit. 2019-05-07]. Dostupné z: https://is.muni.cz/th/aep99/reserse_zeolity.pdf
- [24] *Pollutants from Energy Sources*. 1. Anglie: Springer, 2018. ISBN 9789811332814.
- [25] <http://europe.iza-structure.org/IZA-SC/framework.php?STC=SOD>
- [26] A. Tiselius, Z. Phys. Chem. A174, 401 (
- [27] R.M. Barrer, *Zeolites and Clay Minerals*, Academic Press, London, (1978)
- [28] M. Btilow, J. K~ger, N. van Phat and W. Schirmer, Z. Phys. Chem. (Leipzig) 257, 1205-1216 (1976). See also M. Bulow, et al., Proc. 6 th Internat. Zeolite Conf. Reno (1983) pp 242-250.
- [29] H.A. Resing and J.S. Murday, Proc. 3 rd Internat. Zeolite Conf., Zurich (1973). Published as Molecular Sieves, Adv. Chem. 121, 414-440, Am. Chem. Soc. Washington (1974).

- [30] H. Lechert, K-P. Wittern and W. Schweitzer, "NMR Studies of mobility of Aromatics in Faujasite", Proc. Zeolite Symp, Szeged, Hungary Sept. 1978, Acta Physica et Chemica 24, 201-206 (1978).
- [31] H.W. Haynes and P.N. Sarma, Adv. Chem. 133, 205 (1974)
- [32] A. Paravar and D.T. Hayhurst, Proc. 6 th Internat. Zeolite Conf. Reno, (1983) p. 217-224 D. Olson and A. Bisio eds., Butterworth, Guildford (1984).
- [33] F.M. Post, J. van Amstel and H.W. Kouwenhoeven, in Proc. 6 th Internat. Zeolite Conf., Reno, 1983 p. 517-527 D. Olson and A. Bisio eds., Butterworth, Guildford, UK (1984)
- [34] M. Ruthven and M. Eic, Am. Chem. Soc. Symp. Ser. 368, 362 (1988).
- [35] N.G. van den Begin and L.V.C. Rees, Proc. 8 th Internat. Zeolite Conf., Amsterdam, p. 915-924, P.A. Jacobs and R.A. van santen eds., Elsevier, Amsterdam (1989).
- [36] E. Cohen de Lara, R. Kahn and F. Mezei, J. chem. Soc. Faraday Trans 79, 1911 (1983)
- [37] F. Awum, S. Narayan and D.M. Ruthven, Ind. Eng. Chem. Res. 27, 1510 (1988).
- [38] W. Niessen and H. Karge, Studies in Surf Sci. Catalysis 60, 213-221 (1991).
- [39] D.D. Do, X. Xu and P.L.J. Mayfield, Gas Sep. Purif 5, 35-48 (1991).
- [40] Ph. Grenier, F. Meunier, P.G. Gray, J. Kgrger, Z. Xu and D.M. Ruthven, Zeolites 14 242- 249 (1994)
- [41] J.R. Hufton, S. Brandani and D.M. Ruthven, Proc. 10 th Internat. Zeolite Conf. Garmisch (1994) pp. 1323-1330, J. Weitkamp, H.G. Karge, H. Pfeifer and W. Holderich eds. Elsevier, Amsterdam.
- [42] T.A. Nijhuis, L.J.P. van den Broeke et al., Chem. Eng. Sci. 52, 3401-3404 (1997).
- [43] RUTHVEN, Douglas M. a Martin F.M. POST. Chapter 12 Diffusion in zeolite molecular sieves. *Introduction to Zeolite Science and Practice* [online]. Elsevier, 2001, 2001, s. 525-577 [cit. 2019-05-08]. Studies in Surface Science and Catalysis. DOI: 10.1016/S0167-2991(01)80254-8. ISBN 9780444824219. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167299101802548>
- [44] Chapter 3 Zeolite structures. *Catalysis Today* [online]. 2011, 1(137), 37-67 [cit. 2019-05-07]. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(01\)80244-5](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(01)80244-5). Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0167299101802445>

- [45] BAUGHMAN, Ray H. NMR, Calorimetric, and Diffraction Study of Molecular Motion in Crystalline Carboranes. *The Journal of Chemical Physics* [online]. 1970, **53**(10), 3781-3789 [cit. 2019-05-08]. DOI: 10.1063/1.1673841. ISSN 0021-9606. Dostupné z: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1673841>
- [46] KUČERA, Eugene. Contribution to the theory of chromatography. *Journal of Chromatography A* [online]. 1965, **19**, 237-248 [cit. 2019-05-08]. DOI: 10.1016/S0021-9673(01)99457-9. ISSN 00219673. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021967301994579>
- [47] DELMAS, Marc P.F., C. CORNU a Douglas M. RUTHVEN. Measurement of diffusion in small 5A zeolite crystals using a wall-coated capillary column. *Zeolites* [online]. 1995, **15**(1), 45-50 [cit. 2019-05-08]. DOI: 10.1016/0144-2449(94)00026-O. ISSN 01442449. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/014424499400026O>
- [48] GUEUDRÉ, Laurent, Maria MILINA, Sharon MITCHELL a Javier PÉREZ-RAMÍREZ. Superior Mass Transfer Properties of Technical Zeolite Bodies with Hierarchical Porosity. *Advanced Functional Materials* [online]. 2014, **24**(2), 209-219 [cit. 2019-05-08]. DOI: 10.1002/adfm.201203557. ISSN 1616301X. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/adfm.201203557>
- [49] NOWAK, A. K., C. J. J. DEN OUDEN, S. D. PICKETT, B. SMIT, A. K. CHEETHAM, M. F. M. POST a J. M. THOMAS. Mobility of adsorbed species in zeolites: methane, ethane, and propane diffusivities. *The Journal of Physical Chemistry* [online]. 1991, **95**(2), 848-854 [cit. 2019-05-08]. DOI: 10.1021/j100155a067. ISSN 0022-3654. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/j100155a067>
- [50] VROON, Z.A.E.P., K. KEIZER, M.J. GILDE, H. VERWEIJ a A.J. BURGGRAAF. Transport properties of alkanes through ceramic thin zeolite MFI membranes. *Journal of Membrane Science* [online]. 1996, **113**(2), 293-300 [cit. 2019-05-08]. DOI: 10.1016/0376-7388(95)00128-X. ISSN 03767388. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/037673889500128X>
- [51] BURGGRAAF, A.J. Single gas permeation of thin zeolite (MFI) membranes: theory and analysis of experimental observations. *Journal of Membrane Science* [online]. 1999, **155**(1), 45-65 [cit. 2019-05-08]. DOI: 10.1016/S0376-7388(98)00295-6. ISSN 03767388. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0376738898002956>
- [52] CARO, Jürgen, Martin BÜLOW, Wolfgang SCHIRMER, Jörg KÄRGER, Wilfried HEINK, Harry PFEIFER a Sergej Petrowitsch ŽDANOV. Microdynamics of methane, ethane and propane in ZSM-5 type zeolites. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* [online]. 1985, **81**(10) [cit. 2019-05-08]. DOI: 10.1039/f19858102541. ISSN 0300-9599. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=f19858102541>

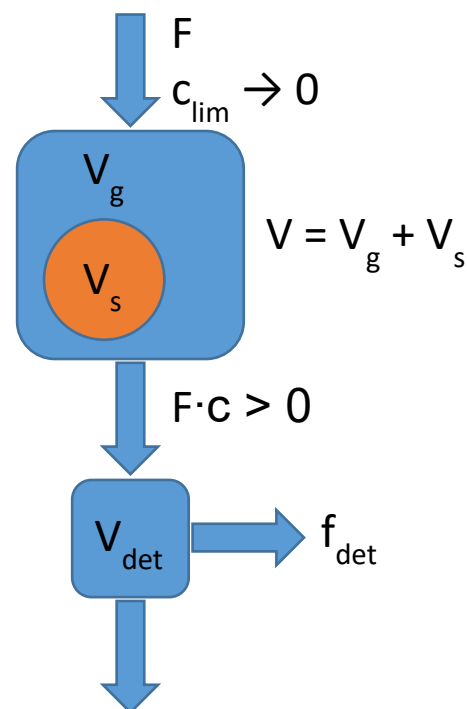
- [53] JOBIC, Hervé, Wolfgang SCHMIDT, Cordula B. KRAUSE a Jörg KÄRGER. PFG NMR and QENS diffusion study of n-alkane homologues in MFI-type zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials* [online]. 2006, **90**(1-3), 299-306 [cit. 2019-05-08]. DOI: 10.1016/j.micromeso.2005.10.020. ISSN 13871811. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1387181105005093>
- [54]C JIANG, Ming a Mladen EIĆ. *Adsorption* [online]. **9**(3), 225-234 [cit. 2019-05-08]. DOI: 10.1023/A:1024797716739. ISSN 09295607. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1023/A:1024797716739>
- [55] ONYESTYÁK, G, J VALYON a L.V.C REES. An FR study of the n- and i-butane diffusion in theta-1, ferrierite and silicalite-1. *Solid State Ionics*[online]. 2001, **141-142**, 93-97 [cit. 2019-05-08]. DOI: 10.1016/S0167-2738(01)00726-3. ISSN 01672738. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167273801007263>
- [56] ONYESTYÁK, Gy, J VALYON, G PÁL-BORBÉLY a L.V.C REES. The skeletal isomerization of n-butene over ferrierite catalysts. *Applied Surface Science* [online]. 2002, **196**(1-4), 401-407 [cit. 2019-05-08]. DOI: 10.1016/S0169-4332(02)00078-8. ISSN 01694332. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433202000788>
- [57] SILVA, José A. C. a Alírio E. RODRIGUES. Limitations of the Zero-Length Column Technique to Measure Diffusional Time Constants in Microporous Adsorbents. *Chemical Engineering & Technology* [online]. 2015, **38**(12), 2335-2339 [cit. 2019-05-08]. DOI: 10.1002/ceat.201500252. ISSN 09307516. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/ceat.201500252>
- [58] DUNCAN, W.L a K.P MÖLLER. A 'zero length' criterion for ZLC chromatography. *Chemical Engineering Science* [online]. 2000, **55**(22), 5415-5420 [cit. 2019-05-08]. DOI: 10.1016/S0009-2509(00)00160-3. ISSN 00092509. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0009250900001603>
- [59] EIC, Mladen a Douglas M. RUTHVEN. A new experimental technique for measurement of intracrystalline diffusivity. *Zeolites*[online]. 1988, **8**(1), 40-45 [cit. 2019-05-08]. DOI: 10.1016/S0144-2449(88)80028-9. ISSN 01442449. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0144244988800289>
- [60] BRANDANI, Stefano a Douglas M. RUTHVEN. Analysis of ZLC desorption curves for gaseous systems. *Adsorption* [online]. 1996, **2**(2), 133-143 [cit. 2019-05-08]. DOI: 10.1007/BF00127043. ISSN 0929-5607. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/BF00127043>
- [61] *Trademark of Valco Instruments Co. Inc. and VICI AG.* [online]. 2019 [cit. 2019-05-09]. Dostupné z: <https://www.vici.com/>

Příloha č.1

Model průběhu ZLC experimentu

Předpoklady:

1. Difuze v zeolitu je určující, to znamená, že zanedbáme zadrž v mezičásticovém prostoru adsorbéru.
2. V zrnu zeolitu mohou difundovat pouze adsorbované molekuly s difuzním koeficientem D_s . (Byl odvozen i model s mikroporozitou, ale nebyl využit.)
3. Předpokládáme, že pro popis plynné fáze adsorbéru a detektoru je možné popsat jako CSTR model (ideální míchání).
4. Předpokládáme, že fiktivní koncentrace plynu v „objemu – mezičásticového prostoru“ je shodná s koncentrací na povrchu částic $c = c_s|_{r=R_c} \equiv c_s|_{\rho=1}$.
V opačném případě by bylo nutné použít vztah $\dot{n}_{s \rightarrow g} = 4\pi R_c^2 k_D (c - c_s|_{r=R})$, kde k_D je součinitel přestupu hmoty – čili dodat další parametr.
5. Předpokládáme, že adsorpce je dostatečně rychlá, aby bylo dosaženo kvazirovnovážného stavu $a = a^* = a(c^*)$



Obdobný model byl využit například v (W. Zhu, A. Malekian, M. Eic, F. Kapteijn, J.A. Moulijn: Chemical Engineering Science 59 (2004) 3827–3835).

Bilanční rovnice pro plyn v „mezičásticovém“ prostoru:

Vstup:	Fc_{lim}	Bilance:	
Zdroj:	$-V_s \left(\frac{\partial a}{\partial t} \right)$		$-V_s \left(\frac{\partial a}{\partial t} \right) = F(c - c_{\text{lim}}) + V_g \left(\frac{dc}{dt} \right)$
Výstup:	Fc		
Akumulace:	$V_g \left(\frac{dc}{dt} \right)$		

Při zavedení makroporozity $\varepsilon_M = \frac{V_g}{V}$ je možné bilanci přepsat jako:

$$-\frac{1 - \varepsilon_M}{\varepsilon_M} \left(\frac{\partial a}{\partial t} \right) = \frac{F}{\varepsilon_M V} (c - c_{\text{lim}}) + \left(\frac{dc}{dt} \right)$$

Průměrné časové změny adsorbovaného množství je možné ztotožnit s hodnotami její změny na povrchu částice na základě následující úvahy:

Podle 2. Fickova zákona platí pro sférickou porézní částici:

$$\frac{\partial a}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D_s \frac{\partial a}{\partial r} \right)$$

$$\overline{\left(\frac{\partial a}{\partial t} \right)} = \frac{3}{4\pi R_c^3} \int_0^{R_c} 4\pi r^2 \left(\frac{\partial a}{\partial t} \right) dr =$$

$$= \frac{3}{4\pi R_c^3} \int_0^{R_c} 4\pi r^2 \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D_s \frac{\partial a}{\partial r} \right) \right) dr$$

Po úpravě platí:

$$\overline{\left(\frac{\partial a}{\partial t} \right)} = \frac{3}{R_c^3} \int_0^{R_c} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D_s \frac{\partial a}{\partial r} \right) dr = \frac{3}{R_c^3} \left(r^2 D_s \frac{\partial a}{\partial r} \right) \Big|_0^{R_c}$$

Spodní meze integrálu jsou nulové jak vzhledem k poloměru, tak vzhledem k symetrii úlohy i kvůli derivacím a ve finále je možné psát:

$$\overline{\left(\frac{\partial a}{\partial t} \right)} = \frac{3}{R_c} \left(D_s \frac{\partial a}{\partial r} \Big|_{r=R_c} \right) \text{ tento vztah se po zavedení bezrozměrných veličin ještě dále}$$

trochu zjednoduší. Nicméně pro naši bilanční rovnici tedy prozatím platí:

$$-\frac{3}{R_c} \frac{1-\varepsilon_M}{\varepsilon_M} \left(D_s \frac{\partial a}{\partial r} \Big|_{r=R_c} \right) = \frac{F}{\varepsilon_M V} (c - c_{\text{lim}}) + \left(\frac{dc}{dt} \right)$$

Vzhledem ke kvazirovnovážnému popisu adsorpce je rovnici dále možné upravit:

$$-\frac{3D_s}{R_c} \frac{1-\varepsilon_M}{\varepsilon_M} \left(\frac{da}{dc_s} \right) \Big|_{r=R_c} \left(\frac{\partial c_s}{\partial r} \right) \Big|_{r=R_c} = \frac{F}{\varepsilon_M V} (c - c_{\text{lim}}) + \left(\frac{dc}{dt} \right)$$

Koncentrace c_s je „fiktivní“ koncentrace plynné komponenty v pevné fázi. Její zavedení trochu zjednoduší okrajové podmínky a případné „korekce“ difuzního koeficientu vzhledem ke koncentraci adsorbované komponenty.

Jelikož v získané rovnici figurují pouze koncentrace c v plynu a koncentrace c_s na povrchu částic je možné v této rovnici vzhledem k výše uvedeným předpokladům vzájemně podle potřeby zaměňovat. Tato rovnice představuje okrajovou podmínku pro řešení PDE

průběhu difuze, jež bude dále odvozena. Druhou okrajovou podmínkou je vzhledem k symetrii nulová hodnota prostorové derivace koncentrace c_s v středu částice.

Popis difuze

Pro popis difuze sférickou částicí je možné s využitím druhého Fickova zákona psát, jak již bylo výše uvedeno:

$$\frac{\partial a}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D_s \frac{\partial a}{\partial r} \right), \text{ pro kvazirovnovážnou adsorpci lze psát:}$$

$$\left(\frac{da}{dc_s} \right) \frac{\partial c_s}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D_s \left(\frac{da}{dc_s} \right) \left(\frac{\partial c_s}{\partial r} \right) \right)$$

Pro výpočet je výhodné zavést bezrozměrný poloměr $\rho = \frac{r}{R_c}$ a bezrozměrný čas

$$\tau = \frac{D_s}{R_c^2} t$$

Po dosazení do 2. Fickova zákona:

$$\left(\frac{da}{dc_s} \right) \frac{\partial c_s}{\frac{R_c^2}{D_s} \partial \tau} = \frac{R_c^2}{\rho^2} \frac{\partial}{R_c \partial \rho} \left(\frac{\rho^2}{R_c^2} \left(D_s \frac{da}{dc_s} \right) \left(\frac{\partial c_s}{R_c \partial \rho} \right) \right)$$

a další úpravě:

$$\left(\frac{da}{dc_s} \right) \frac{\partial c_s}{\partial \tau} = \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho^2 \left(\frac{da}{dc_s} \right) \left(\frac{\partial c_s}{\partial \rho} \right) \right)$$

$\alpha(c_s) \qquad \qquad \qquad \delta(c_s)$

Funkce $\alpha(c_s)$ a $\delta(c_s)$ jsou sice momentálně identické, ale pro možné budoucí rozšíření modelu na mesoporezní látky je vhodné je i nadále odlišovat.

Obdobně pro bilanční rovnici:

$$-\frac{3D_s}{R_c} \frac{1-\varepsilon_M}{\varepsilon_M} \left(\frac{da}{dc_s} \right) \Big|_{\rho=1} \left(\frac{\partial c_s}{R_c \partial \rho} \right) \Big|_{\rho=1} = \frac{F}{\varepsilon_M V} (c - c_{\text{lim}}) + \left(\frac{dc}{\frac{R_c^2}{D_s} d\tau} \right)$$

a dále:

$$-3 \frac{1 - \varepsilon_M}{\varepsilon_M} \left(\frac{da}{dc_s} \right) \Big|_{\rho=1} \left(\frac{\partial c_s}{\partial \rho} \right) \Big|_{\rho=1} = \frac{R_c^2 F}{\varepsilon_M D_s V} c + \left(\frac{dc}{d\tau} \right)$$

Objem adsorbéru není znám, nicméně je možné jej vyjádřit pomocí makroporozity ε_M , hmotnosti m_s vzorku a jeho hustoty ρ_s :

$$\varepsilon_M = 1 - \frac{V_s}{V} = 1 - \frac{m_s \cdot \rho_s}{V} \Rightarrow \frac{1}{V} = \frac{1 - \varepsilon_M}{m_s \cdot \rho_s}$$

A dosadit do předchozí rovnice

Rovnice byly tedy řešeny ve tvaru:

„hlavní“ rovnice

$$\alpha(c_s) \cdot \frac{\partial c_s}{\partial \tau} - \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho^2 \delta(c_s) \cdot \left(\frac{\partial c_s}{\partial \rho} \right) \right) = 0,$$

okrajové podmínky

$$\left(\frac{dc}{d\tau} \right) = - \frac{1 - \varepsilon_M}{\varepsilon_M} \left(\frac{F}{m_s \rho_s} \cdot \frac{R_c^2}{D_s} \cdot (c - c_{\text{lim}}) + 3 \cdot \delta(c_s) \left(\frac{\partial c_s}{\partial \rho} \right) \Big|_{\rho=1} \right) \text{ a } \left(\frac{\partial c_s}{\partial \rho} \right) \Big|_{\rho=0} = 0$$

počáteční podmínky

$$\frac{c_s(0, \rho)}{c_0} = \frac{c(0)}{c_0} = 1 \quad \forall \rho \in \langle 0, 1 \rangle$$

Poznámka ke koncentraci: *De facto* c a c_s nejsou ani v publikovaných člancích striktně vzato skutečné koncentrace, ale relativní koncentrace sledované komponenty vztahené k počáteční koncentraci ve výstupním proudu.

Popis adsorpce v zeolitu a popis teplotní závislosti $K(T)$ a $D(T)$

Oproti běžně publikovaným modelům předpokládajícím Henryovskou adsorpční izotermu je dále předpokládáno, že v zeolitu je třeba popsat adsorpci alespoň jednou

Langmuirovskou adsorpční izotermou. Pro Langmuirovu izotermu je možné psát $a = \frac{a_0 K c_s}{1 + K c_s}$

a pro derivaci nasorbovaného množství podle koncentrace tedy platí $\left(\frac{da}{dc_s}\right) = \frac{a_0 K}{(1 + K c_s)^2}$

Veličina a_0 má představovat relativní (vůči koncentraci v plynu) maximální naadsorbované látkové množství na jednotku objemu pevné fáze V_s . Je-li experimentálně uváděnou hodnotou a_{\max} v molech látky na hmotnost sorbentu o hustotě ρ potom platí

$$a_0 = \frac{\rho \cdot a_{\max}}{c_0}$$

Pro popis teplotní závislosti adsorpční rovnovážné konstanty K je předpokládána

platnost van't Hoffova vztahu $\ln K = \ln K_\infty - \frac{\Delta H_{ads}}{RT} \Rightarrow K = K_\infty \cdot e^{-\frac{\Delta H_{ads}}{RT}} = e^{\frac{\Delta S_{ads}}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta H_{ads}}{RT}}$

Obdobně pro difuzní koeficienty se obvykle používá vztah

$\ln D = \ln D_\infty - \frac{E_A}{RT} \Rightarrow D = D_\infty \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}}$ založený na Arrheniově rovnici.

Ovlivnění výsledné závislosti kinetikou detektoru

QMS detektor odebrá jisté konstantní množství vzorku pro analýzu z prostoru za ZLC adsorbérem kinetika jeho odezvy měřené koncentrace c_{det} odpovídá soustavě 1. řádu určené diferenciální rovnicí:

$$\frac{dc_{det}}{d\tau} = \frac{\phi R_c^2}{D_s} (c - c_{det})$$

Parametr ϕ byl určen empiricky z měření odezvy detektoru na skokovou změnu koncentrace bez ZLC adsorbéru. Modelované teoretické průběhy $c \sim t$ byly tímto modelem vždy korigovány na průběhy $c_{det} \sim t$.

Seznam parametrů a koeficientů modelu

Koeficienty modelu: m_s, ρ_s, T, F, c_0 - známé hodnoty určující každý experiment.

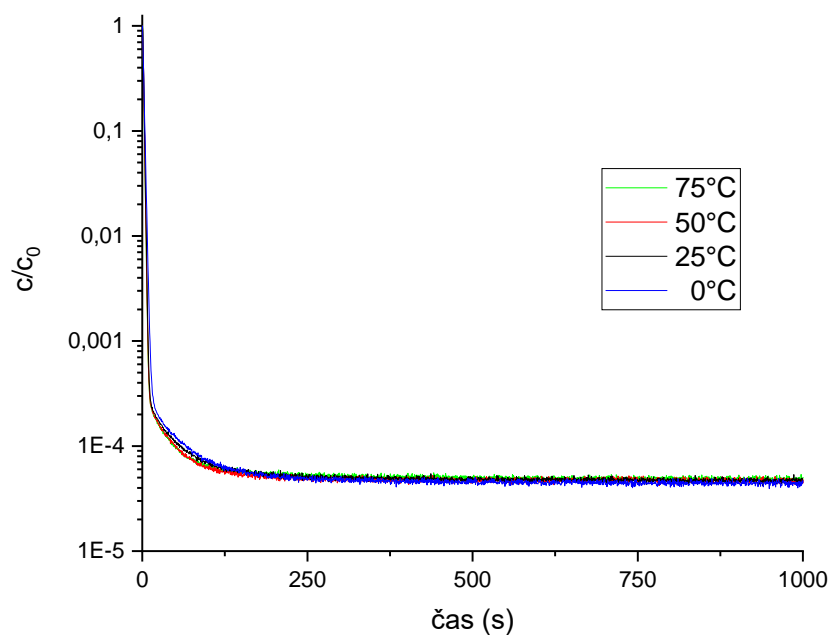
Sdílené parametry: $\log \frac{D_{\infty s}}{R_c^2}, \frac{E_{As}}{R}, \log a_0, \log K_\infty, \frac{\Delta H_{ads}}{R}, \varepsilon_M$ společné pro celý systém.

Individuální parametry: $\log c_{lim}$ zvlášť pro každý experiment.

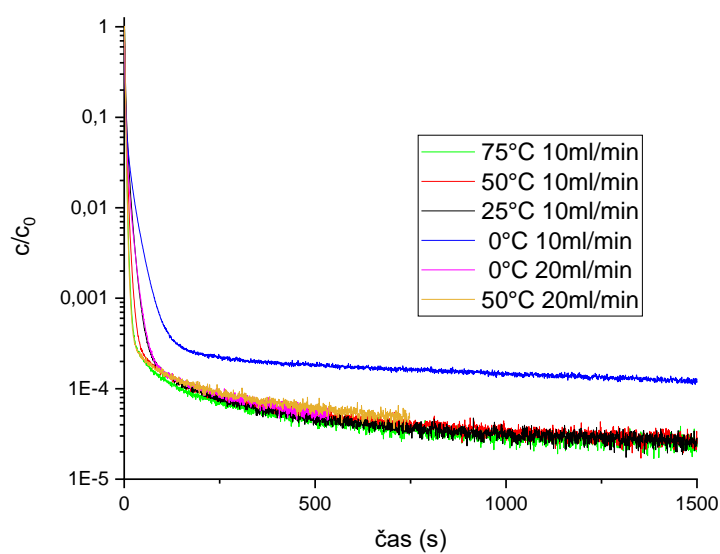
Příloha č.2

Data naměřená metodou ZLC

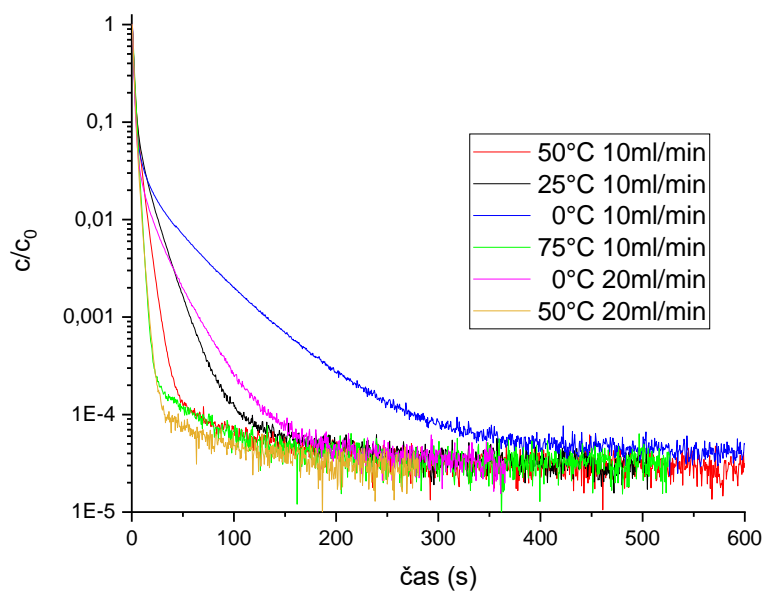
Plyny v MFI



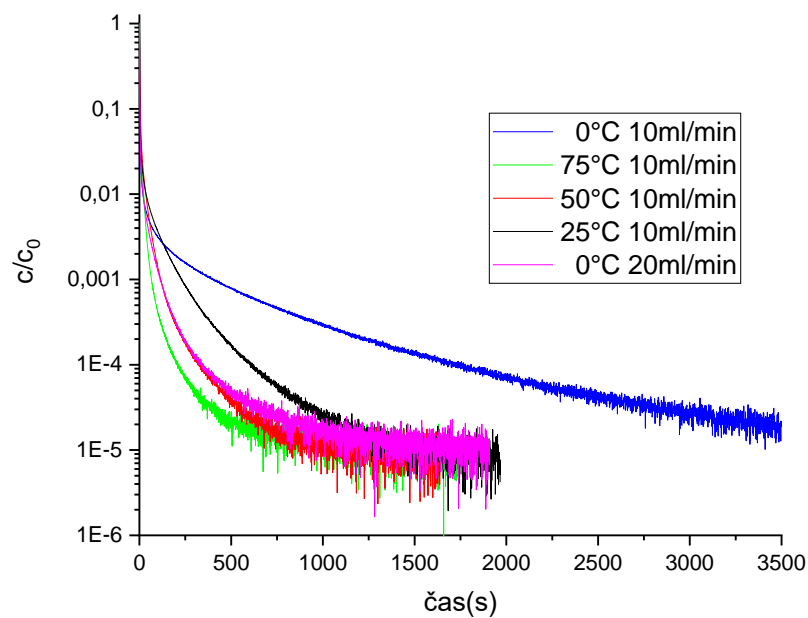
Graf 10.1 Závislost CH_4 na teplotě pro průtok 10ml/min



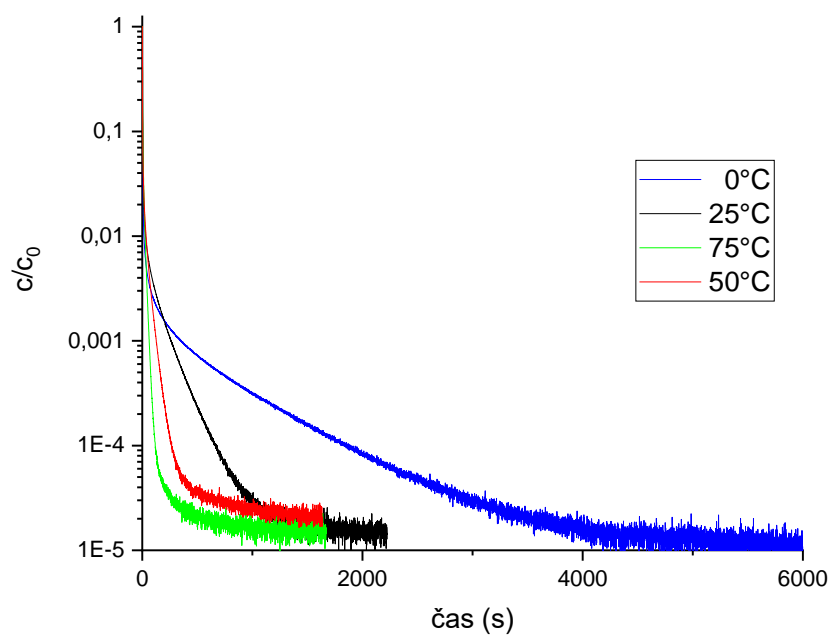
Graf Závislost C_2H_4 v MFI na teplotě a při různých průtocích



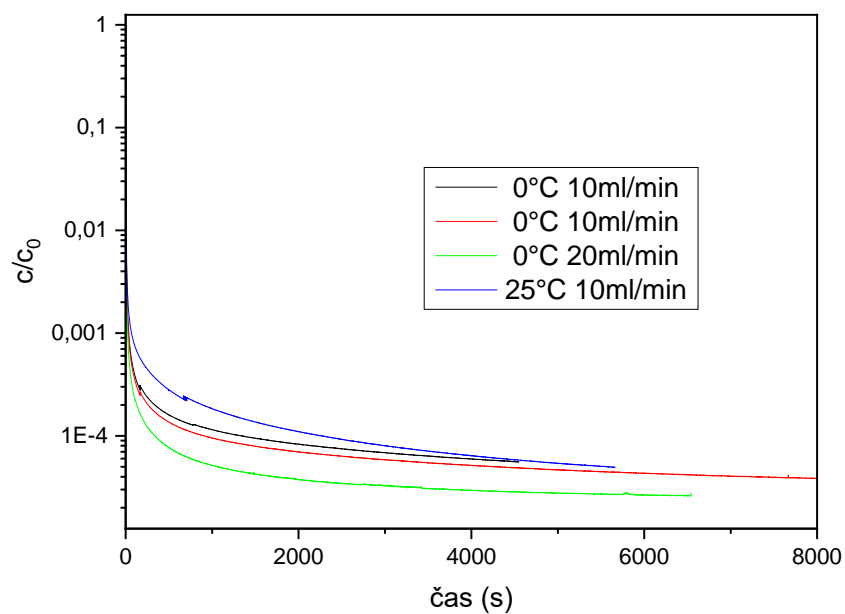
Graf Závislost C_2H_6 v MFI na teplotě a při různých průtocích



Graf Závislost C_3H_6 v MFI na teplotě a při různých průtocích

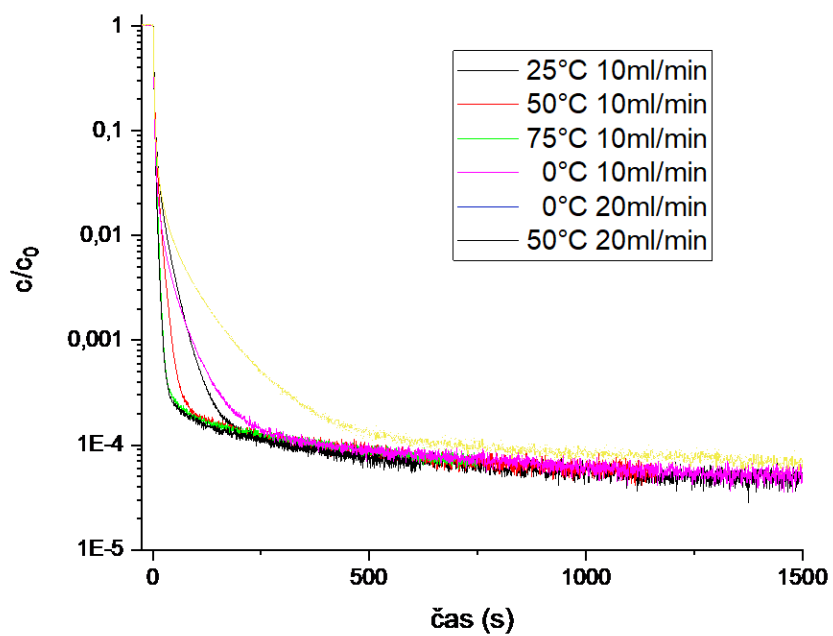


Graf Závislost C_3H_6 v MFI na teplotě a při průtoku 10 ml/min

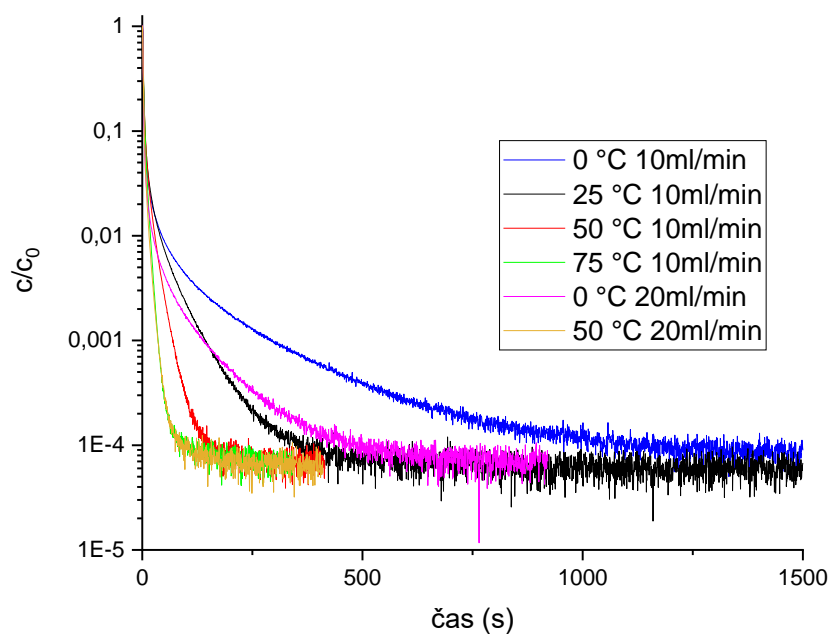


Graf Závislost C_4H_{10} v MFI na teplotě a při různých průtocích

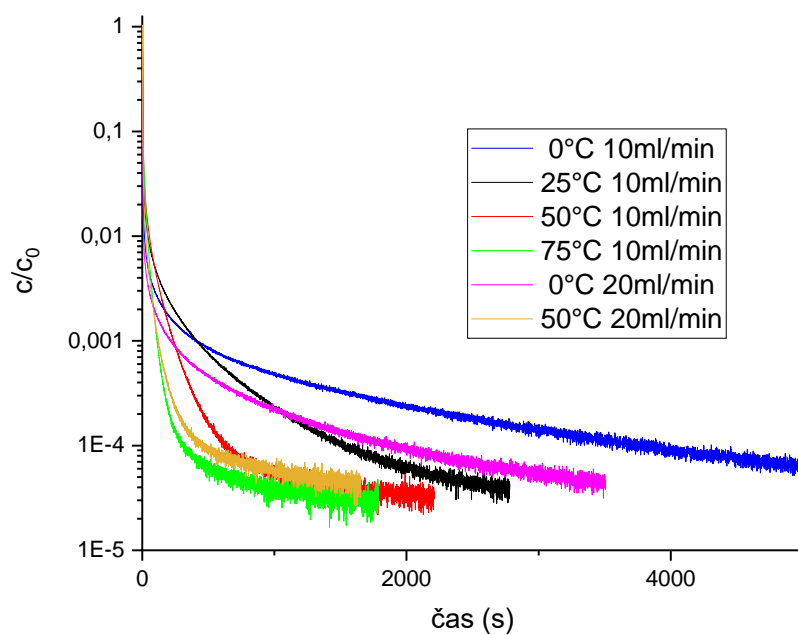
Plyny v FER



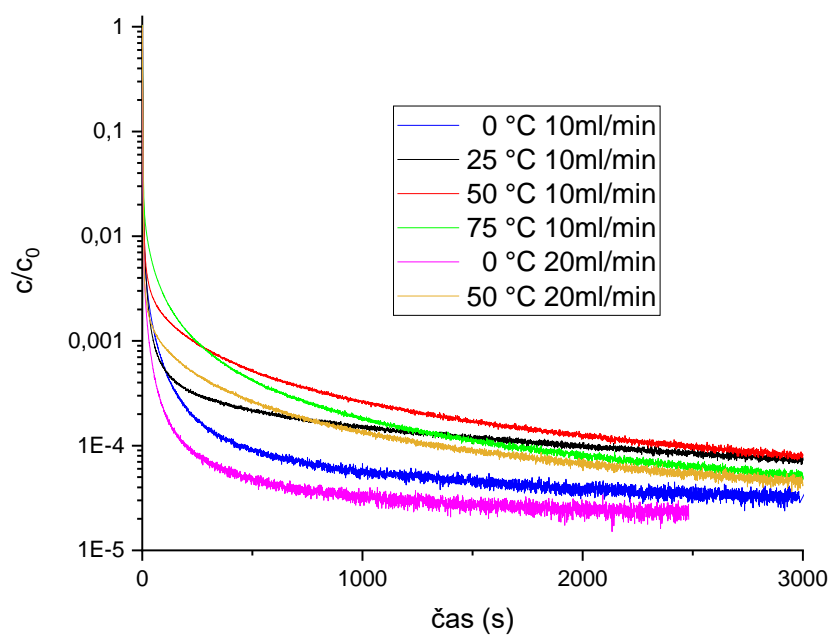
Graf Závislost C_2H_4 v FER na teplotě a při různých průtocích



Graf Závislost C_2H_6 v FER na teplotě a při různých průtocích



Graf Závislost C_3H_6 v FER na teplotě a při různých průtocích



Graf Závislost C_3H_8 v FER na teplotě a při různých průtocích