

(1961) Production of caustic soda by chemical methods. Moscow: Gosatomizdat. **12.** Gromova E. T. (1961) To the question about prevention of encrustation in aparatakh and communications of the station of distillation of soda production. Journal of Applied Chemistry, V. 34, 1502–1508 **13.** Südmalis, M., Sheikholeslami, R. (2000) Coprecipitation of CaCO<sub>3</sub> and CaSO<sub>4</sub>, Can. J. Chem. Eng. V. 78, 21-31. **14.** Höfling, V., Augustin, W., and Bohmet, M. (2004). Crystallization fouling of the aqueous two-component system CaSO<sub>4</sub>/CaCO<sub>3</sub>, J. Trans. Phenomena. V. 6., 99-109. **15.** Luk'yanchikov, A. A., Loboyko A. Ya., Mikhaylova E. N. (2013). Determination of opportunity of non-crusting distillation process under elevated temperatures. Kharckov: NIOCHIM, V. 77, 49–52. **16.** Mikhaylova E. N. (2005) Study in anhydride condition ensuring at soda ash plant distillation unit. Kharckov: NIOCHIM, V. 74, 18–21. **17.** Sokolov, E. Ya. (1989) Streams vehicles. Moscow: Москва: Energoatomizdat. **18.** Filonenko, D. V. Rayko, V. F., Shestopalov, O. V. (2014) Research of process decomposition of salmiac by calcium hydroxide on the model of reactor of the injector mixing. Ural scientific announcer (Оралдың ғылым жаршысы). Ural'sk: Uralnauchkniga, V. 41 (120), 77 – 84.

Надійшла (received) 18.12.2014

УДК 628.3:658.512:66.011

**О. К. НЕСТЕРЕНКО**, студентка, НТУУ «КПІ», Київ;  
**Т. В. БОЙКО**, канд. техн. наук, зав. каф., НТУУ «КПІ», Київ;  
**Ю. О. БЕЗНОСИК**, канд. техн. наук, доц., НТУУ «КПІ», Київ

## МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ МАСОПЕРЕНОСЕННЯ ГЕКСАНУ В ПОРАХ СИЛІКАГЕЛЮ

У статті на основі отриманих експериментальних даних, отриманих на лабораторній установці, розглянуто процес масопереносу гексану в порах зерна силікагелю. Показано, що процес масопереносу описується дифузійною моделлю, яка може бути апроксимована на різних ділянках запропонованими математичними залежностями. Розраховано чисельні значення коефіцієнта дифузії та встановлено, що вони не залежать від температури. Визначені швидкості руху газу в порах.

**Ключові слова:** процес, масопереносу, гексану, дифузійна, модель, зерна, силікагелю, порах, математичними, залежностями.

**Вступ.** Процеси масопереносу відіграють ключову роль у багатьох промислових синтезах. Особливо це стосується тих технологічних процесів, які включають стадію гетерогенного каталізу. Зокрема обов'язковою стадією гетерогенно-каталітичної реакції є перенесення речовини до активної поверхні, як правило твердої частинки. Швидкість такого процесу може бути лімітована дифузією реагентів до поверхні частинки та дифузією реагентів у порах зерна каталізатора. Таке дифузійне гальмування процесу зазвичай супроводжується ускладненнями із відводом тепла реакції, що призводить до перепадів температури всередині пористого зерна каталізатора, а також між поверхнею частинки та потоком реагентів [1]. Крім того, додаткові ускладнення, часом досить суттєві, вносять гідродинамічні умови проведення процесу, такі як характер руху газу чи рідини, які призводять до виникнення конвективного переносу тепла і речовини [2, 3]. Тому для регулювання технологічних параметрів та успішного керування промисловими процесами дуже важливо знати теоретичне підґрунтя процесів та взаємозв'язки між ними, які впливають із теоретичних законів та рівнянь масопереносу.

© О. К. НЕСТЕРЕНКО, Т. В. БОЙКО, Ю. О. БЕЗНОСИК, 2014

**Метод діафрагм.** Метою даної роботи є розробка і вивчення аналітичної моделі дифузії газів у пористих тілах та її експериментальна перевірка.

Метод діафрагм дозволяє одночасно вивчати кінетику реакції і процеси дифузії на пористому каталізаторі. Суть цього методу полягає у наступному. В реакторі встановлюється пластина із матеріалу каталізатора, яка розділяє реактор на дві окремі камери. В одну з камер подають газ-дифузат, а в іншій фіксують його кількість залежно від часу. Принципову схему діафрагми та потоків газу зображено на рис. 1.

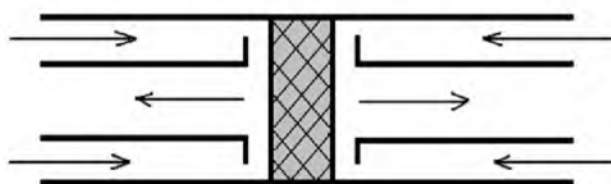


Рис. 1 – Принципова схема діафрагми та потоків газу

Проте суттєвим недоліком цього методу є те, що в процесі масопереносу беруть участь лише відкриті пори, в той час як у зерні каталізатора присутні пори обох типів – відкритого і закритого [4].

**Експериментальне дослідження процесу масоперенесення гексану в порах силікагелю.** Для проведення досліджень процесів масоперенесення в Інституті фізичної хімії ім. Л.В.Писаржевського НАН України модифіковано серійний газовий хроматограф ЛХМ-72. Зокрема замість хроматографічної колонки була встановлена проточна комірка. Проточна комірка має вхідний та вихідний отвори. Крізь вхідний отвір до проточної комірки із постійною заданою об'ємною швидкістю подають інертний газ аргон та імпульси дифузату-гексану. Через вихідний отвір газу відводять до детектора хроматографа. Всередині проточної комірки встановлено гранулу каталізатора, яка відкрита для доступу дифузату лише з одного боку, а з інших боків закрита інертним непористим матеріалом – силікатом натрію. Це було здійснено для того, щоб закрити наскрізні пори в зерні силікагелю. Схему модифікованої проточної комірки у перерізі зображено на рис. 2.

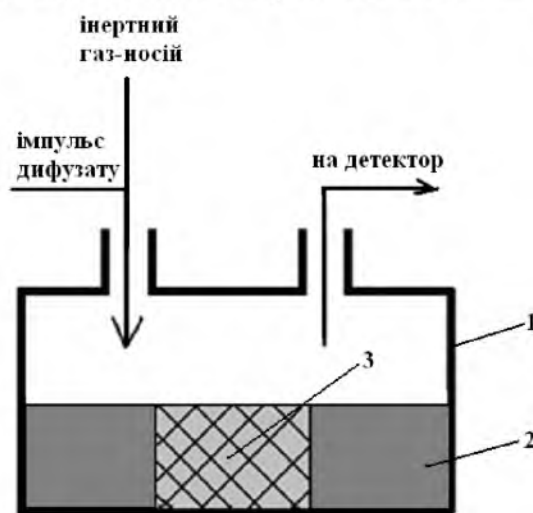


Рис. 2 – Схема проточної комірки: 1 – корпус проточної комірки; 2 – інертний непроникний матеріал; 3 – зерно силікагелю

Таку модифікацію хроматографічної установки було проведено з метою створення проточної комірки, яка б давала можливість: вивчати закономірності масоперенесення в реальному зерні каталізатора; досліджувати масоперенесення з усіх наявних відкритих пор, а не тільки наскрізних; відтворити гідродинамічний режим перебігу процесу на зерні каталізатора в умовах, максимально наближених до реальних промислових гетерогенно-каталітичних процесів. Крім того, така модифікація є дуже простою і не потребує спеціального дорогого обладнання чи складної підготовки до проведення досліду [4, 5].

**Методика виконання досліджу.** Дослідження було проведено таким чином. Газ-носії аргон з постійною швидкістю потоку (20 або 30 см<sup>3</sup>/хв.) пропускали крізь проточну комірку із гранулою силікагелю, яка знаходилася у термостаті хроматографа (температура у термостаті змінювали у межах значень 80, 100, 120°C).

В робочому режимі до хроматографа через пристрій введення проб за допомогою шприца інжектували проби гексану об'ємом 0,3 см<sup>3</sup> та 0,5 см<sup>3</sup>. Після інжекції гексану спостерігається пік на хроматограмі внаслідок реєстрації речовини детектором на виході із проточної комірки. Пік має розмиту праву частину внаслідок процесів масоперенесення гексану у порах силікагелю, які відбуваються завдяки проходу фронту речовини над гранулою силікагелю, та зумовлена особливостями інжекткування проби до хроматографа, а саме експоненціальним способом введення проби.

По мірі транспорту гексану з пор силікагелю потоком газу-носія гексан переноситься із проточної комірки до полум'яно-іонізаційного детектора, де відбувається іонізація полум'я, горіння якого підтримується безперервною подачею повітря із швидкістю 120-140 см<sup>3</sup>/хв. та азот-водневою сумішшю у співвідношенні 1:10 із швидкістю 30-35 см<sup>3</sup>/хв. Внаслідок іонізації полум'я змінюється його електропровідність, що фіксується детектором шляхом подачі відповідного аналогового сигналу, та через аналого-цифровий перетворювач передається у цифровому вигляді до персонального комп'ютера, де за допомогою комп'ютерної програми «ХРОМАТОГРАФІЯ-1.5» формується графічне зображення хроматограми у вигляді залежності інтенсивності сигналу від часу та зберігаються текстові файли із вказаною залежністю. Блок-схему хроматографічної установки наведено на рис. 3.

В результаті проведення досліджу одержано графіки залежності кількості гексану від часу десорбції із пор зерна силікагелю. Графік залежності кількості гексану від часу для досліджу із зерном каталізатора наведено на рис. 4.

Припустимо, що процес масоперенесення у порах зерна силікагелю має виключно дифузійний характер і описується рівнянням другого закону Фіка. Задамо початкові та граничні умови відповідно до яких початкова концентрація дифузату у зерні каталізатора є відомою, а потік дифузату відбувається лише в одному напрямку та пропорційний добутку концентрації газу на певний коефіцієнт проникності:

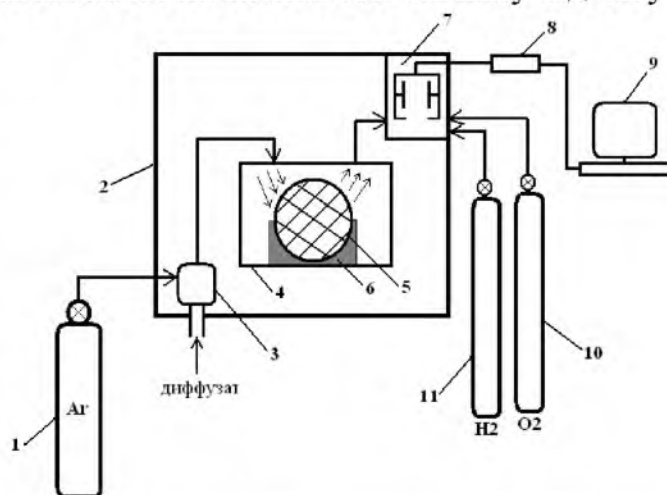


Рис. 3 – Схема установки: 1 – джерело газу-носія; 2 – хроматограф; 3 – пристрій для введення проб дифузату; 4 – проточна комірка; 5 – гранула; 6 – інертний непористий матеріал; 7 – полум'яно-іонізаційний детектор; 8 – аналого-цифровий перетворювач; 9 – персональний комп'ютер; 10, 11 – джерела кисню та водню

$$C(0, x) = C_0;$$

$$dC/dx (x = 0) = 0;$$

$$dC/dx (x = L) = -\gamma C;$$

де  $C$  – лінійна концентрація метану у зерні каталізатора, моль/см;  $\gamma$  – коефіцієнт проникності, см/с;  $L$  – товщина зерна каталізатора, см.

Розв'язком рівняння дифузії за заданих початкових і граничних умов відносно частки метану, що дифундує із пор гранули, є таке рівняння [6,7]:

$$M(t) = 2 \sum_1^{\infty} \frac{\exp(-\lambda^2 Dt/L^2) \sin \lambda}{\lambda^2 + \lambda \sin \lambda \cos \lambda},$$

де  $\lambda$  – позитивні корені характеристичного рівняння  $\lambda \cdot \operatorname{tg} \lambda = l \cdot \gamma / D$ .

Таким чином залежність долі десорбованого із пор силікагелю гексану від часу пропорційна експоненті у степені часу із деякими коефіцієнтами  $A$  та  $\alpha$ :

$$M(t) \sim A \exp(-\alpha t).$$

Зважаючи на це, залежність долі гексану від часу має бути чисельно описана експоненціальним рівнянням із розрахованими параметрами  $A$  та  $\alpha$ . Експоненціальний опис залежності долі гексану від часу наведено на рис. 5.

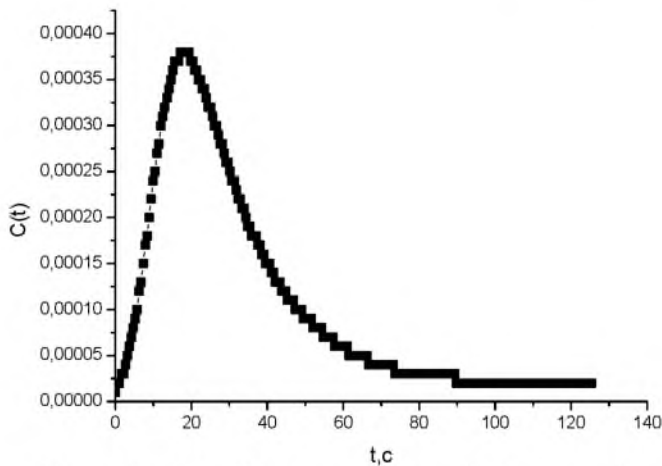


Рис. 4 – Графік залежності кількості дифузату від часу для досліджуваного зерні каталізатора

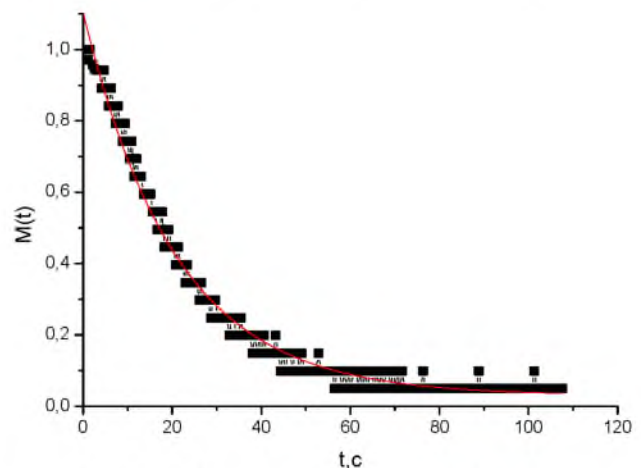


Рис. 5 – Експоненціальний опис залежності долі гексану від часу

З рис. 5 можна зробити висновок, що одержана експериментальна залежність долі десорбованого з пор зерна каталізатора гексану від часу не є експоненціальною та не може бути описана рівнянням молекулярної дифузії на всьому проміжку часу. З огляду на це, рівняння масоперенесення необхідно ускладнити, включивши до нього інші складові, які впливають на процес масоперенесення гексану у порах силікагелю, наприклад, конвективну складову, та проаналізувати експериментальну криву, розділивши її на окремі ділянки по осі абсцис [8].

Позначимо точку  $T_1$ , яка відповідає максимуму частки десорбованого гексану із пор зерна силікагелю ( $t=0$ ); точки перетину  $T_2$  та  $T_3$  ( $t=13,547$  с та

$t=23,953\text{c}$  відповідно); точку T4, яка відповідає мінімально можливій кількості гексану, яку можна зафіксувати даним методом ( $t=106,031\text{c}$ ). Відповідно до зазначених точок експериментальний графік частки гексану від часу необхідно проаналізувати на кожній з трьох ділянок по осі абсцис.

Поділ експериментального графіка на ділянки відповідно до точок перегину зображено на рис. 6.

На ділянці T1 – T2 залежність частки гексану від

часу десорбції із зерна катализатора є лінійною. З огляду на це можна припустити, що ця ділянка графіка відповідає руху газу із постійною швидкістю, тобто лімітуючою стадією процесу масоперенесення є конвекція. Таким чином на цій ділянці процес переносу маси буде описуватись рівнянням конвекції:

$$dC/dt = -v dC/dx.$$

Розв'язком такого рівняння є лінійна функція виду  $y = -k x$  для залежності частки десорбованого гексану від часу:

$$M(t) = -v / l t,$$

де  $l$  – товщина зерна катализатора, см;  $v$  – лінійна швидкість руху газу у мембрані, см/с.

Дане рівняння кількісно описує одержані експериментальні точки на ділянці графіка залежності частки гексану від часу T1 – T2 та дозволяє визначити параметр  $v/l$  із якого можна розрахувати чисельне значення лінійної швидкості руху газу при відомій товщині мембрани [9].

Таким чином встановлено, що на відрізку часу (0...13,547с) експериментальна залежність частки десорбованого із пор зерна катализатора гексану від часу може бути кількісно описана одномірним рівнянням конвекції, та розраховано значення лінійної швидкості руху газу у порах силікагелю.

На ділянці часу T2 – T3 залежність частки гексану від часу не є лінійною. Шляхом апроксимації експериментальних точок до одиниці по осі ординат та до нуля по осі абсцис відповідно до частки гексану в точці T2 одержано графік залежності частки гексану від часу виходу для ділянки T2 –T3. Така апроксимація необхідна, оскільки весь графік залежності частки гексану від часу не може бути описаний одним рівнянням.

З огляду на не лінійність залежності частки гексану від часу можна припустити, що на ділянці T2 – T3 конвективна та дифузійна складові масоперенесення мають однаковий порядок, а тому на даній ділянці часу масоперенесення є сумою цих процесів згідно одномірного рівняння дифузії з урахуванням конвекції. За допомогою програмного пакету Wolfram Mathematica 7.0 шляхом підстановки значень лінійної швидкості руху газу у порах зерна катализатора, одержаних на

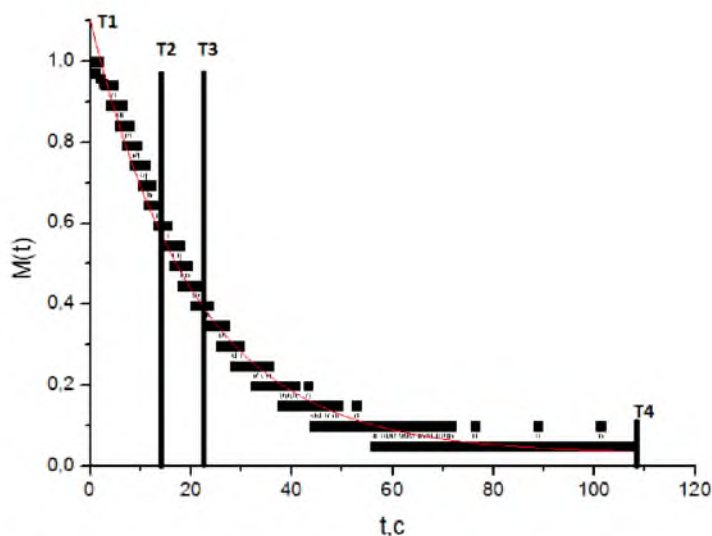


Рис. 6 – Поділ експериментального графіка залежності частки гексану від часу

попередньому етапі розрахунку, та задавши граничну умову експоненціального зменшення концентрації дифузату у порах зерна каталізатора:

$C(x, 0) = 1 - \exp[-150(1 - x)]$ , одержано чисельний розв'язок рівняння обмеженої дифузії з урахуванням конвекції та розраховане чисельне значення коефіцієнта молекулярної дифузії.

Отже, встановлено, що на відрізку часу (13,547...23,953с) експериментальна залежність частки десорбованого із пор зерна каталізатора гексану від часу може бути кількісно описана одномірним рівнянням дифузії з урахуванням конвекції.

Таким чином встановлено, що значення коефіцієнта дифузії практично не залежать від температури та швидкості руху газу-носія, але залежать від кількості дифузату [10]. На ділянці часу T3 – T4 графік залежності частки гексану від часу не є лінійним. Оскільки вся експериментальна залежність частки гексану від часу не описується одним рівнянням, то шляхом апроксимації експериментальних точок до одиниці по осі ординат та до нуля по осі абсцис відповідно до долі гексану в точці T3 одержано графік залежності долі гексану від часу виходу із пор силікагелю для ділянки T3 – T4.

З огляду на не лінійність залежності долі гексану від часу можна припустити, що на ділянці T3 – T4 має місце виключно дифузійне масоперенесення, тобто дифузійна складова масоперенесення набагато більша за конвективну і відповідно є лімітуючою стадією процесу переносу маси на даній ділянці графіка. Таким чином залежність частки десорбованого гексану від часу може бути описана рівнянням обмеженої дифузії згідно другого закону Фіка в одномірному випадку. За допомогою програмного пакету Wolfram Mathematica 7.0, задавши граничну умову експоненціального зменшення концентрації дифузату у порах зерна каталізатора одержано чисельний розв'язок рівняння молекулярної дифузії та розраховано чисельне значення коефіцієнта молекулярної дифузії.

Чисельні значення коефіцієнта молекулярної дифузії та відповідні коефіцієнти кореляції, одержані таким методом розрахунку, наведені у табл. 1

Таблиця 1 – Розрахункова таблиця коефіцієнтів молекулярної дифузії та коефіцієнтів кореляції

Температура, °C	Швидкість потоку газу-носія, см <sup>3</sup> /хв	Кількість дифузату, см <sup>3</sup>	Коефіцієнт молекулярної дифузії, см <sup>2</sup> /с	Коефіцієнт кореляції, %
80	20	0,3	0,012	93,9
		0,5	0,012	96,4
	30	0,3	0,010	97,7
		0,5	0,012	98,3
100	20	0,3	0,012	95,0
		0,5	0,009	96,9
	30	0,3	0,017	97,6
		0,5	0,008	95,5
120	20	0,3	0,0115	96,7
		0,5	0,011	96,0
	30	0,3	0,017	96,1
		0,5	0,0145	96,7

## Висновки

1. Окремо виділено та підтверджено експериментальними розрахунками лімітуючі стадії масопереносу, якими є відповідно конвекція, дифузія, рівновага між конвекцією і дифузією.

2. Розраховано чисельні значення коефіцієнта дифузії та встановлено, що вони не залежать від температури.

3. Визначено чисельні значення кінетичної складової процесу масоперенесення, а саме швидкості руху газу в порах.

**Список литературы:** 1. *Иоффе, И. И.* Инженерная химия гетерогенного катализа [Текст] / *И. И. Иоффе, Л. М. Письмен* – М. : Химия, 1965. – 456 с. 2. *Касаткин, А. Г.* Основные процессы и аппараты химической технологии [Текст] / *А. Г. Касаткин* – М. : Госхимиздат, 1961. – 830 с. 3. *Франк-Каменецкий, Д. А.* Основы макрокинетики. Диффузия и теплопередача в химической кинетике: Учебник-монография. – 4-е изд. [Текст] / *Д. А. Франк-Каменецкий* – Долгопрудный : Издательский дом «Интеллект», 2008. — 408 с. 4. *Гольберт, К. А.* Введение в газовую хроматографию. – 3-е изд., перераб. и доп. [Текст] / *К. А. Гольберт, М. С. Видергауз* – М. : Химия, 1990. – 352 с. 5. *Царев, Н. И.* Практическая газовая хроматография: Учебно-методическое пособие для студентов химического факультета по спецкурсу «Газохроматографические методы анализа» [Текст] / *Н. И. Царев, В. И. Царев, И. Б. Катраков* – Барнаул : Изд-во Алт. Ун-та, 2000. – 156 с. 6. *Crank, J.* The Mathematics of Diffusion [Text] / *J. Crank* – London: Oxford University Press, 1970. – 347 p. 7. *Liu, J. Y.* Solutions of Diffusion Equation with Constant Diffusion and Surface Emission Coefficients [Text] / *J. Y. Liu, W. T. Simpson* // Drying Technology. – 1997. №15 (10). – P. 2459 – 2477. 8. *Khriachtchev, L.* A stable argon compound [Text] / *L. Khriachtchev, M. Pettersson, N. Runeberg, J. Lundell, M. Räsänen* // Nature – 24 August 2000. №406. – P. 874 – 876. 9. *Li, J.* Noble Gas-Actinide Compounds: Complexation of the CUO Molecule by Ar, Kr, and Xe Atoms in Noble Gas Matrices [Text] / *J. Li, E. B. Bursten, B. Liang, L. Lester Andrews* // Science. – 22 March 2002. Vol. 295. №5563. – P. 2242 – 2245. 10. *Равдель, А. А.* Краткий справочник физико-химических величин. Издание девятое [Текст] / *А. А. Равдель, А. М. Пономарева* – СПб.: Специальная литература, 1999. – 232 с.

**Bibliography (transliterated):** 1. *Ioffe, I. I., Pis'men, L. M.* (1965) Engineering chemistry heterogeneous catalysis - Moscow: Chemistry. – 456. 2. *Kasatkin, A. G.* (1961) The basic processes and apparatus of chemical technology – Moscow: Goshimizdat, – 830. 3. *Frank-Kameneckij, D. A.* (2008) Basics Macrokinetics. Diffusion and heat transfer in chemical kinetics: a Textbook monograph, 4th ed – Dolgoprudnij: Publishing house "Intelligence" – 408. 4. *Golbert, K. A., Vidergaus, M. C.* (1990) Introduction to gas chromatography. – 3rd ed., Rev. And add. – Moscow: Chemistry. – 352. 5. *Carev, N. I., Carev, V. I., Katrakov, I. B.* (2000) Practical gas chromatography: textbook for students of chemical faculty on course "gas Chromatographic methods of analysis" – Barnaul: Publishing house of Alt. University. – 156. 6. *Crank, J.* (1970) The Mathematics of Diffusion – London: Oxford University Press. – 347. 7. *Liu, J. Y., Simpson W. T.* (1997) Solutions of Diffusion Equation with Constant Diffusion and Surface Emission Coefficients – Drying Technology. – №15 (10), 2459–2477. 8. *Khriachtchev, L. A., Pettersson, M., Runeberg, N., Lundell, J., Räsänen M.* (24.08.2000) stable argon compound - Nature. №406, 874–876. 9. *Li, J., Bursten, E. B., Liang, B., Lester Andrews, L.* (22.03.2002) Noble Gas-Actinide Compounds: Complexation of the CUO Molecule by Ar, Kr, and Xe Atoms in Noble Gas Matrices - Science. – Vol. 295. №5563, 2242–2245. 10. *Ravdel, A. A., Ponomareva A. M.* (1999) A brief Handbook of physical-chemical variables. Ed. 9 – SPb.: Special literature. – 232.

*Надійшла (received) 11.12.2014*