

УДК 544.034.4

А.А.Жох\*, П.Е.Стрижак

## ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ДИФФУЗАТА НА РЕЖИМ ТРАНСПОРТА В ЗЕРНЕ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА

Институт физической химии им. Л.В.Писаржевского НАН Украины,  
просп. Науки, 31, Киев, 03028, Украина

\* e-mail: [al.zhok@gmail.com](mailto:al.zhok@gmail.com)

Показано, что режим массопереноса в мезопористом цеолитсодержащем катализаторе получения углеводов из метанола на основе цеолита ZSM-5 и оксида алюминия с соотношением цеолита к оксиду алюминия 1/1 определяется природой диффундирующего вещества. Установлено, что транспорт метана происходит в режиме обычной фиковской диффузии, а транспорт метанола — в аномально быстром супердиффузионном режиме.

**К л ю ч е в ы е с л о в а:** метан, метанол, диффузия, цеолит ZSM-5.

**ВВЕДЕНИЕ.** Гетерогенно-каталитические реакции могут протекать во внешне- или внутренне-диффузионной области, где лимитирующими в процессе являются стадии транспорта реагентов к поверхности катализатора. При этом процессы массопереноса обычно описываются вторым законом диффузии Фика:

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2},$$

где  $C$  — линейная концентрация диффузата в зерне катализатора, моль/см;  $t$  — время, с;  $x$  — пространственная координата, см;  $D$  — коэффициент диффузии, см<sup>2</sup>/с.

Однако известны процессы массопереноса, для которых характерны эффекты памяти. Обусловлены они нелокальными взаимодействиями [1], вследствие которых временные интервалы прыжков диффундирующих частиц отличны друг от друга [2]. При наличии таких эффектов среднеквадратическое смещение частиц нелинейно зависит от времени, а второе уравнение Фика непригодно для описания аномального диффузионного процесса [1].

Один из подходов к описанию необычной диффузии состоит в замене временной производной в уравнении второго закона диффузии Фика на дробную производную:

$$\frac{\partial^\alpha C(x,t)}{\partial t^\alpha} = K \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2},$$

где  $K$  — дробный коэффициент диффузии, см<sup>2</sup>/с <sup>$\alpha$</sup> ;  $\alpha$  — дробная размерность.

В данной работе временная дробная производная использована в соответствии с определением Капуто [3]. В зависимости от показателя степени временной производной режим такого необычного транспорта может быть аномально медленным (значение показателя от 0 до 1) или быстрым (значение показателя от 1 до 2) по сравнению с обычной фиковской диффузией [3]. Аномальная диффузия часто встречается во фрактальных пористых структурах [4]. Статистическое распределение плотности вероятности в случае аномальной диффузии описывают в рамках модели случайных длинных временных прыжков или процесса Леви [5].

Модель случайных длинных временных прыжков отвечает уравнению диффузии с дробной производной по времени, в то время как процесс Леви — уравнению диффузии с дробной производной по пространственной координате [1] (следует отметить, что физический смысл этого уравнения не имеет однозначной интерпретации).

Уравнение аномальной диффузии с дробной производной по времени применимо для

моделирования ряда физических и биологических систем [6, 7]. Экспериментально установлено наличие аномальной диффузии с дробной производной по времени и в пористых телах, например, транспорт изопропилового спирта в мезопористом силикагеле [8]. Кроме того, процессы транспорта моделируют на основании уравнения диффузии с дробной производной по пространственной координате [9–11]. Показано, что численные и аналитические решения уравнения диффузии с дробной производной по пространственной координате намного лучше описывают экспериментальную кинетику диффузии перегретых ионов в плазме, движение которых происходит в соответствии с законом Леви [11].

Исследование процессов транспорта в пористых твердых катализаторах, например, в зерне цеолитсодержащего катализатора получения легких олефинов из метанола, является важной задачей для решения проблем синтеза углеводородов в промышленных масштабах, поскольку с увеличением скорости массопереноса повышается эффективность таких процессов. Цеолитсодержащие катализаторы на основе цеолита ZSM-5 и оксида алюминия — перспективные промышленные катализаторы синтеза углеводородов с различной длиной цепи из метанола [12]. Однако на данный момент закономерности диффузии различных углеводородов, а также метанола в порах цеолитсодержащего катализатора получения углеводородов из метанола, включая взаимосвязь между пористой структурой катализатора и режимом транспорта, не изучены.

Цель данной работы — экспериментальное исследование закономерностей режима транспорта для органических молекул различной природы, а именно метана и метанола, в зерне цеолитсодержащего катализатора реакции синтеза углеводородов из метанола.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.** Зерно цеолитсодержащего катализатора (отношение цеолит/оксид алюминия = 1/1) приготовили с использованием промышленного образца цеолита H-ZSM-5 (производства ЗАО “Нижегородские сорбенты”, Россия) с кремниевым числом Si/Al = 35 и гидроксида алюминия, осажденного из

раствора нитрата алюминия. Детальная методика получения катализатора приведена в нашей предыдущей работе [13].

Изотерма низкотемпературной адсорбции азота образца цеолитсодержащего катализатора на основе оксида алюминия и цеолита была получена объемным методом с помощью прибора Sorptomatic 1990 при температуре кипения жидкого азота 77 К. При этом образец предварительно дегазировали в потоке гелия при 300 °С на протяжении 5 ч. Удельную поверхность образца определяли, используя метод Брунауэра–Эммета–Тейлора (БЭТ). Диаметр пор, общий объем пор и распределение пор по размерам рассчитывали по методу Баррета–Джойнера–Халленды (ВЖН) после прогрева образца при 300 °С.

Процессы массопереноса метана и метанола в зерне цеолитсодержащего катализатора изучали с помощью газового хроматографа ЛХМ-72 (с пламенно-ионизационным детектором), в котором вместо хроматографической колонки установлен прибор для исследования процессов массопереноса в твердых пористых телах в проточном режиме [14]. Исследования проводили при температуре 70 °С и скорости потока газа-носителя (аргон) 30 см<sup>3</sup>/мин. Количества метана и метанола, внесенных в прибор, составляли 0.2 мл и 0.3 мкл соответственно. Толщина зерна катализатора — 2 мм.

Пересчет концентрации диффузата в газовой фазе прибора в линейную концентрацию диффузата на верхней границе зерна осуществляли в соответствии с уравнением баланса, приведенным в работе [15]. Методом разделения переменных можно получить решения уравнений как обычной, так и аномальной диффузии [16,17]. В этом случае формальные решения для уравнений обычной и аномальной диффузии соответственно заданы в следующем виде:

$$C(x,t) = \sum_{n=1}^{\infty} A_n(x) \exp[-B_n t]; \quad (1)$$

$$C = \sum_{n=1}^{\infty} A_n(x) E_{\alpha} \exp[-B_n t^{\alpha}], \quad (2)$$

где  $A(x)$  и  $B$  — функция от координаты и коэффициент соответственно, которые определяются соответствующими начальными и грани-

чными условиями, отвечающими физическому смыслу задачи;  $E_\alpha$  — функция Миттаг–Леффлера [18]. Коэффициент  $B_n$  пропорционален коэффициенту диффузии.

Решения уравнений (1) и (2) удобны для анализа режима транспорта, поскольку описывают кинетику массопереноса без привязки к конкретным начальным и граничным условиям. При  $\alpha = 1$  уравнение (2) совпадает с уравнением (1).

Рассмотрим массоперенос на больших временах в отсутствие осложнений, вызванных явлениями транспорта не диффузионной природы. На больших временах функция Миттаг–Леффлера может быть аппроксимирована следующим выражением [18]:

$$E_\alpha(-B_n t^\alpha) = \frac{1}{B_n t^\alpha \Gamma(m - \alpha)} \quad (3)$$

где  $\Gamma$  — гамма-функция Эйлера;  $m$  — коэффициент, зависящий от дробной размерности (равен единице или двум, если дробная размерность меньше или больше единицы соответственно).

Анализ массопереноса на больших временах использован для того, чтобы исключить возможные осложнения процесса транспорта, обусловленные конвекцией, инерцией или диффузионным сопротивлением прибора. Большие времена определяются условием  $C(L, t) \leq 1/2C_0$  [19].

Для анализа экспериментальных данных использован первый член ряда в уравнениях (1) и (2) (членами высшего порядка малости можно пренебречь). Первые члены ряда в уравнениях (1) и (2) с использованием уравнения (3) были линеаризованы в логарифмических координатах следующим образом:

$$\ln C = \ln A - B t; \quad (4)$$

$$\ln C = \ln \left[ \frac{A}{B \cdot \Gamma(m - \alpha)} \right] - \alpha \ln t. \quad (5)$$

Уравнение (5) позволяет определить дробную размерность непосредственно из тангенса угла наклона экспериментальных данных, линеаризованных в соответствующих координатах, который в данном случае равен  $\alpha$ . В то же время в уравнении (4) тангенс угла наклона пропорционален коэффициенту диффузии и не несет никакой информации о размерности временной производной в уравнении диффузии. Поэтому уравне-

ние (4) необходимо прологарифмировать еще раз:

$$\ln[\ln A - \ln C] = \ln B = \ln t. \quad (6)$$

Тангенс угла наклона в уравнении (6) равен единице, что отвечает размерности временной производной в уравнении фиковской диффузии. Отклонение тангенса угла наклона экспериментальных данных, линеаризованных в координатах  $\ln[\ln A - \ln C] - \ln t$ , может быть свидетельством аномального транспорта в исследуемой системе.

**ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.** Используя изотерму низкотемпературной адсорбции азота, которая приведена в работе [13], мы рассчитали следующие структурные характеристики катализатора на основе цеолита ZSM-5 и оксида алюминия: площадь поверхности БЭТ — 272 м<sup>2</sup>/г, средний размер пор (ВНН) — 3.9 нм, внешняя площадь поверхности — 21 м<sup>2</sup>/г, объем пор — 0.22 см<sup>3</sup>/г, объем микропор — 0.04 см<sup>3</sup>/г, площадь поверхности мезопор — 177 м<sup>2</sup>/г.

На рис. 1, а, б приведены экспериментальные данные, линеаризованные в полулогарифмических координатах, а также соответствующее аналитическое решение уравнения обычной диффузии (4) для массопереноса метана и метанола соответственно. По данным рис. 1, а можно сделать вывод, что уравнение (4) хорошо описывает как транспорт метана, так и метанола, поскольку согласие между результатами эксперимента и теоретическим решением является очень высоким.

На рис. 1, в, г представлена линеаризация экспериментальных данных транспорта метана и метанола в соответствии с уравнением (6). Из рис. 1, в, следует, что экспериментальная зависимость концентрации метана от времени в логарифмических координатах  $\ln[\ln A - \ln C] - \ln t$  на больших временах является линейной и хорошо описывается уравнением (6). Линеаризация экспериментальных данных диффузии метанола в координатах  $\ln[\ln A - \ln C] - \ln t$  демонстрирует, что тангенс угла наклона намного отличается от теоретического значения 1 согласно уравнению (6), в связи с чем экспериментальная зависимость изменения концентрации метанола во времени не описывается уравнением (6). Это отклонение от второго закона Фика может свидетельствовать о наличии аномального транс-

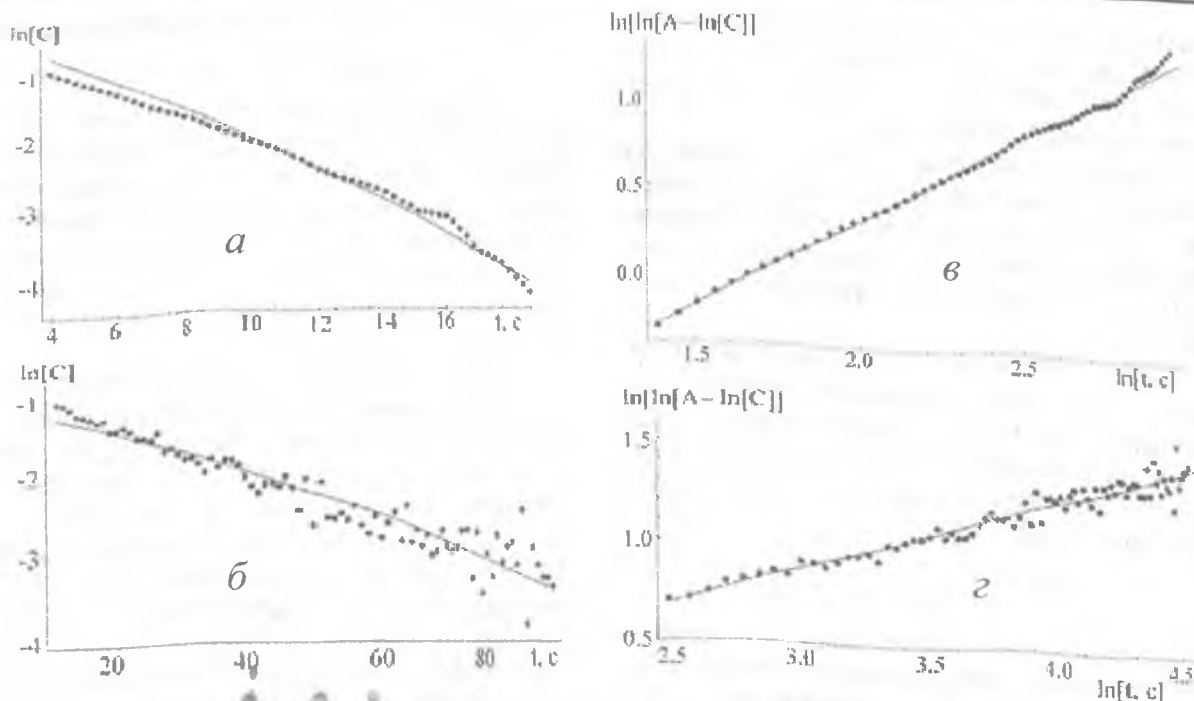


Рис. 1. Экспериментальные данные, линеаризованные в полулогарифмических координатах (точки), описанные уравнением (4) (линия), для метана (а) и метанола (б), а также экспериментальные данные, линеаризованные в логарифмических координатах (точки), описанные уравнением (6) (линия) для метана (в) и метанола (г). Линейное уравнение:  $y = 0.24 - 0.224x$ , коэффициент корреляции ( $k$ ) 99.3 % (а);  $y = -0.98 - 0.027x$ ,  $k = 91.0$  % (б);  $y = -1.71 - 1.02x$ ,  $k = 99.5$  % (в);  $y = -0.24 + 0.373x$ ,  $k = 95.2$  % (г).

порта метанола в зерне цеолитсодержащего катализатора. Поэтому был проведен анализ экспериментальных данных транспорта метанола в соответствии с уравнением диффузии с дробной производной по времени.

На рис. 2 приведен график экспериментальных данных транспорта метанола в логарифмических координатах  $\ln C - \ln t$ , который иллюстрирует линейную зависимость убывания концентрации метанола во времени. Данная экспериментальная зависимость хорошо соответствует уравнению (5). Таким образом, транспорт метанола в зерне цеолитсодержащего катализатора с соотношением цеолита к оксиду алюминия 1/1 может быть описан уравнением диффузии с дробной производной по времени. Полученные значения дробной размерности  $\alpha = 1.16 \pm 0.01$  свидетельствуют о реализации аномального быстрого супер-диффузионного режима транспорта метанола, который является ускоренным по сравнению с обычной фиковской диффузией.

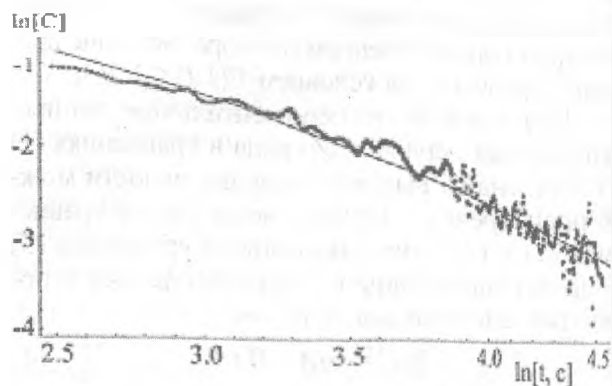


Рис. 2. Экспериментальные данные изменения концентрации метанола на границе зерна катализатора (точки), линеаризованные в логарифмических координатах, и уравнение (5) (линия).  $y = 2.07 - 1.16x$ ,  $k = 94.4$  %.

**ВЫВОДЫ.** В результате проведенных исследований установлено, что природа диффундирующего вещества существенно влияет на режим массопереноса в твердом пористом теле. На примере транспорта метана и метанола в

зерне цеолитсодержащего катализатора показано, что массоперенос может осуществляться в обычном фиковском режиме (как для метана) или в аномально быстром супердиффузионном режиме (как для метанола). Кинетика массопереноса определяется временем удержания вещества в порах зерна катализатора. Для различных веществ время удержания является индивидуальным и может быть обусловленным геометрическими ограничениями в порах катализатора, а также процессами адсорбции на внутренней поверхности пор. Таким образом, дизайн пористой структуры катализатора в совокупности с подбором диффундирующих веществ позволяют повышать эффективность промышленных процессов за счет поддержания протекания процессов транспорта в аномально быстром режиме.

#### ВПЛИВ ПРИРОДИ ДИФУЗАТУ НА РЕЖИМ ТРАНСПОРТУ В ЗЕРНІ ЦЕОЛІТВИСНОГО КАТАЛІЗАТОРА

О.О.Жох\*, П.Є.Стрижак

Інститут фізичної хімії ім. Л.В.Писаржевського НАН України, просп. Науки, 31, Київ, 03028, Україна  
e-mail: [al.zhokh@gmail.com](mailto:al.zhokh@gmail.com)

Показано, що режим масопереносу в мезопористому цеолітвісному катализаторі одержання вуглеводнів з метанолу на основі цеоліту H-ZSM-5 та оксиду алюмінію зі співвідношенням цеоліту до оксиду алюмінію 1/1 визначається природою дифундуючої речовини. Встановлено, що транспорт метану перебігає в режимі звичайної фіківської дифузії, а транспорт метанола — в аномально швидкому супердифузійному режимі.

Ключові слова: метан, метанол, дифузія, цеоліт ZSM-5.

#### IMPACT OF DIFFUSATE NATURE ON TRANSPORT REGIME THROUGH ZEOLITE-CONTAINING CATALYST GRAIN

A.A.Zhokh\*, P.E.Strizhak

L.V.Pisarzhevskii Institute of Physical Chemistry of NAS of Ukraine, prospect Nauki, 31, Kiev, 03028, Ukraine  
e-mail: [al.zhokh@gmail.com](mailto:al.zhokh@gmail.com)

It is demonstrated that mass transfer regime through mesoporous zeolite-containing catalyst for

methanol conversion to olefins based on H-ZSM-5 zeolite and alumina with zeolite/alumina ratio 1/1 mass depends on the diffusate nature. It is investigated that methane transport occurs according to standard Fickian regime, whereas methanol transport occurs according to fast super-diffusive regime.

Keywords: methane, methanol, diffusion, zeolite ZSM-5.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Metzler R., Klafter J. The random walk's guide to anomalous diffusion: a fractional dynamics approach // Phys. Reports. -2000. -**339**. -P. 1-77.
2. Podlubny I. Geometric and physical interpretation of fractional integration and fractional differentiation // Fract. Calc. Appl. Anal. -2002. -**5**, № 4. -P. 367-386.
3. Ciesielski M., Leszczynski J. Numerical simulations of anomalous diffusion // Comp. Meth. in Mechanics. -2003. -**June 3-6**. -P. 1-5.
4. O'Shaughnessy B., Procaccia I. Diffusion on fractals // Phys. Rev. A. -1985. -**32**, № 5. -P. 3073-3083.
5. Paradisi P., Cesari F., Mainardi F., Tampieri F. The fractional Fick's law for non-local transport processes // Phys. A. -2001. -**293**. -P. 130-142.
6. Cazares-Ramirez R.-I., Espinoza-Paredes G. Time-fractional telegraph equation for hydrogen diffusion during severe accident in BWRs // J. King Saud Univ. -Sci. -2016. -**28**, № 1. -P. 21-28.
7. Hapca S., Crawford J.W., Macmillan K. et al. Modelling nematode movement using time-fractional dynamics // J. Theor. Biology. -2007. -**248**. -P. 212-224.
8. Zhokh A.A., Trypolskyi A.I., Strizhak P.E. An investigation of anomalous time-fractional diffusion of isopropyl alcohol in mesoporous silica // Int. J. Heat and Mass Transfer. -2017. -**104**. -P. 493-502.
9. Pachepsky Y., Benson D., Rawls W. Simulating scale-dependent solute transport in soils with the fractional advective-dispersive equation // Soil Sci. Soc. Amer. J. -2000. -**64**. -P. 1234-1243.
10. Anderson A.N., Crawford J.W., McBratney A.B. On diffusion in fractal soil structures // Ibid. -2000. -**64**. -P. 19-24.
11. Bovet A., Gamarino M., Furno I. et al. Transport equation describing fractional Levy motion of suprathermal ions in TORPEX // Nucl. Fusion. -2014. -**54**, № 10. -P. 104009.
12. Tian P., Wei Y., Ye M., Liu Z.M. Methanol to olefins (MTO): from fundamentals to commercialization // ACS Catalysis. -2015. -**5**, № 3. -P. 1922-1938.
13. Жох А.А., Трипольский А.И., Стрижак П.Е. Двухмаршрутное превращение метанола в олефины на катализаторе H-ZSM-5/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Теорет. и эксперимент. химия. -2017. -**53**, № 2. -С. 121-127.

14. Пат. UA 103312. Пристрій для вимірювання параметрів масопереносу у твердих пористих тілах у проточному режимі / Стрижак П.Є., Трипольський А.І., Жох О.О. -Опубл. 2015.
15. Жох О.О., Стрижак П.Є. Виявлення аномальної дифузії метанолу у мезопористому силікагелі // Фізика і хімія тв. тіла. -2016. -17, № 3. -С. 426–429.
16. Crank J. The mathematics of diffusion. -Oxford: Clarendon Press, 1975.
17. Metzler R., Klafter J. The restaurant at the end of the random walk: recent developments in the description of anomalous transport by fractional dynamics // J. Phys. A: Math. Gen. -2004. -37. -P. 161–208.
18. Mainardi F. On some properties of the Mittag-Leffler function  $E_{\alpha}(-t^{\alpha})$ , completely monotone for  $t > 0$  with  $0 < \alpha < 1$  // Discr. Cont. Dyn. Sys. Ser. B. -2014. -19, № 7. -P. 2267–2278.
19. Liu J.Y., Simpson W.T. Solutions of diffusion equation with constant diffusion and surface emission coefficients // Drying Technol. -1997. -15, № 10. -P. 2459–2477.
8. Zhokh A.A., Trypolskyi A.I., Strizhak P.E. An investigation of anomalous time-fractional diffusion of isopropyl alcohol in mesoporous silica. *Int. J. Heat and Mass Transfer*. 2017. **104**: 493.
9. Pachepsky Y., Benson D., Rawls W. Simulating scale-dependent solute transport in soils with the fractional advective–dispersive equation. *Soil Sci. Soc. America J.* 2000. **64**: 1234.
10. Anderson A.N., Crawford J.W., McBratney A.B. On diffusion in fractal soil structures. *Soil Sci. Soc. America J.* 2000. **64**: 19.
11. Bovet A., Gamarino M., Furno I., Ricci P., Fasoli A., Gustafson K., Newman D.E., Sanchez R. Transport equation describing fractional Levy motion of suprathermal ions in TORPEX. *Nucl. Fusion*. 2014. **54**(10): 104009.
12. Tian P., Wei Y., Ye M., Liu Z.M. Methanol to olefins (MTO): from fundamentals to commercialization. *ACS Catalysis*. 2015. **5**(3): 1922.
13. Zhokh A.A., Trypolskyi A.I., Strizhak P.E. Two-path conversion of methanol to olefins on H-ZSM-5/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Theoret. and Exper. Chemistry* 2017. **53**(2): 130.
14. Patent UA 103312. Strizhak P.E., Trypolskyi A.I., Zhokh A.A. An equipment for mass transfer parameters measurements in solid porous media in flow regime. 2015.
15. Zhokh A.A., Strizhak P.E. An investigation of methanol anomalous diffusion in mesoporous silica. *Phys. and Chem. of Solid State*. 2016. **17**(3): 426. [in Ukrainian].
16. Crank J. *The mathematics of diffusion*. (Oxford: Clarendon Press, 1975).
17. Metzler R., Klafter J. The restaurant at the end of the random walk: recent developments in the description of anomalous transport by fractional dynamics. *J. Phys. A: Math. Gen.* 2004. **37**: 161.
18. Mainardi F. On some properties of the Mittag-Leffler function  $E_{\alpha}(-t^{\alpha})$ , completely monotone for  $t > 0$  with  $0 < \alpha < 1$ . *Disc. Cont. Dyn. Sys. Ser. B.* 2014. **19**(7): 2267.
19. Liu J.Y., Simpson W.T. Solutions of diffusion equation with constant diffusion and surface emission coefficients. *Drying Technol.* 1997. **15**(10): 2459.

# REFERENCES

Поступила 19.08.2017