

# **Transport plynů v pórech**

**Učební text pro  
doktorské studium**

Petr Schneider

Ústav chemických procesů AV ČR

Praha

2007

## OBSAH

Úvod

Model průměrného transportního póru (MTPM)

Model prašného plynu (DGM)

Difuze plynů ve válcové kapiláře

Objemová difuze

Knudsenova difuze

Difuze v přechodné oblasti

Difuze plynů v porézní látce

Modifikovaná Stefanova-Maxwellova rovnice

Grahamův zákon

“Fickova” rovnice pro binární difuzi

Transportní parametry z difuzních měření

Wicke-Kallenbachova difuzní cela binární difuze

Grahamova difuzní cela

Permeace plynů

Permeace plynů v kapiláře

Permeace plynů v porézní látce

Transportní parametry z permeačních měření

Permeační cela

Chromatografická metoda

Dynamická permeační cela

Dynamická modifikace Wicke-Kallenbachovy cely

Kombinovaná difuze a permeace

DODATEK

Odvození maticové formulace MTPM a DGM

MTPM

DGM

Modifikovaná Weberova rovnice

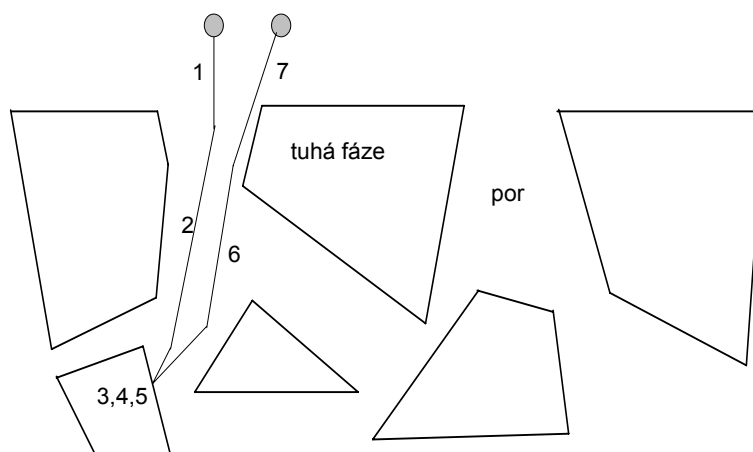
Bilance pseudostacionární permeační cely s lineární závislostí  
efektivní permeability na tlaku

## ÚVOD

Každý kdo pracuje s katalyzátory nebo adsorbenty ví, že při katalytické přeměně probíhá řada procesů. Jde o

1. vnější difuzi/transport výchozích složek
2. vnitřní difuzi/transport výchozích složek
3. adsorpci výchozích složek
4. reakci na povrchu
5. desorpci produktů
6. vnitřní difuzi/transport produktů
7. vnější difuzi/transport produktů

Tyto kroky jsou schematicky znázorněny na obrázku 1



Kroky při katalytické reakci

Jakákoliv předpověď nebo simulace transportu plynů v porézních látkách je založena na látkových bilancích, které musí kroky z obrázku uvažovat.

Vnější transportní kroky (1, 7) jsou dobře prozkoumány a v literatuře existují korelace, ze kterých lze určit/odhadnout jejich rychlost. Rychlost a rovnováha adsorpčních kroků (3, 5), stejně jako rychlost povrchové přeměny (4), musí být zjištěny experimentálně za podmínek, kdy transportní procesy rychlost neovlivňují.

Složitější je situace s transportem reakčních složek v pórech. Porézní struktura katalyzátorů, adsorbentů aj. je u každé porézní látky odlišná a v zásadě neznámá. Je proto třeba pracovat s modelem pórů/porézní látky, který komplikovanou porézní strukturu uvažuje natolik silně zjednodušeně, že ji lze

jednoduše popsat. Je však třeba říci, že poznatky o porézní struktuře získané z texturní analýzy nejsou přímo použitelné pro modelování transportu v pórech. Přestože se v texturní analýze používají podobné modely jako při analýze transporty plynů, procesy používané v texturní analýze (obvykle fyzikální adsorpce plynů nebo/a vtačování rtuti) jsou zcela odlišné od procesů při transportu plynů. Informace o porézní struktuře získané z texturní analýzy se přesto hodí pro porovnávání řad podobných porézních látek a pro odhad typu porézní struktury (monodisperzní resp. polydisperzní struktura, přítomnost nebo absence mikropórů aj.).

Je proto vhodnější experimentálně sledovat, a s pomocí jednoduchého modelu porézní struktury popsat, nějaký jednoduchý transportní proces s plyny. Výsledkem pak jsou parametry modelu, které charakterizují porézní strukturu. Takové parametry (transportní parametry) pak lze použít při modelování/simulaci složitějších procesů, které se v porézní látce odehrávají. Je výhodné, když sledovaný jednoduchý transportní proces s plyny bude snadno proveditelný za jednoduchých experimentálních podmínek (laboratorní a tlak, jednoduché plyny atp.).

Z procesů probíhajících v ustáleném stavu lze použít např.:  
binární nebo vícesložkovou protiproudu difuzi plynů,  
permeace čistých plynů (tok plynu v důsledku tlakové diference),  
nějakou velmi jednoduchou katalytickou reakci (např. konverzi  $p\text{-H}_2 \Leftrightarrow o\text{-H}_2$ )

Dá se pracovat i s neustálenými procesy, jako např.  
plynová chromatografie,  
nebo kombinovaná difuze a permeace.

Pro popis těchto jednoduchých procesů je třeba vycházet z látkových bilancí. Bilanční rovnice nezbytně zahrnují konstitutivní rovnice, které představují vztahy mezi intenzitou látkových toků a hnacími silami.

Konstitutivní rovnice obsahují tři druhy informací:

1) Vlastnosti složek plyné směsi: objemové difuzní koeficienty všech párů složek směsi, viskozity složek a jejich střední molekulární rychlosti. Tyto informace jsou obvykle snadno zjistitelné z tabulek nebo literatury

2) Fyzikální zákony, které popisují transport plynu v idealizovaných jednotkách porézní látky. Obvykle se používá představa válcových pórů, pro které lze tyto zákony poměrně jednoduše formulovat.

3) Charakteristiky porézního prostředí modelovaného podle bodu 2). Modelované porézní prostředí musí brát v úvahu distribuci velikosti pórů a další faktory, které je nutno uvažovat (např. tortuozitu pórů, která vyjadřuje zvětšení délky difuzní nebo permeační dráhy ve srovnání s délkou měřenou podle porézní částice.

V současnosti jsou k dispozici dva modely porézního prostředí, které mohou popsat současný difuzní a permeační transport mnohasložkových plyných směsí. Takový popis je nezbytný pro modelování/simulaci reálných procesů s plyny. Je zřejmé, že nemá smysl používat model, který sice dokonale popíše situaci jednoho plynu, nebo binární směsi, ale neumožňuje rozšíření na mnoha složkovou plynou směs.

Jde o model průměrného transportního póru (Mean Transport-Pore Model, MTPM) a model prašného plynu (Dusty Gas Model, DGM).

### Model průměrného transportního póru

V modelu průměrného transportního póru se předpokládá, že jen některé póry jsou důležité pro transport plynu. Tyto póry se označují jako transportní póry; jimi je zprostředkována rozhodující část transportu. Předpokládá se, že transportní póry jsou válcové kapiláry, jejichž rozměr má distribuci se střední (integrální) hodnotou  $\langle r \rangle$ . Distribuce kvadrátů poloměrů má střední hodnotu  $\langle r^2 \rangle$ . Dalším parametrem modelu je porozita transportních pórů  $\varepsilon_t < \varepsilon$  (tzn. že porozita transportních pórů je nejvýše rovna celkové porozitě porézní látky,  $\varepsilon$ ), a tortuozita transportních pórů  $q_t$ . Tyto dva parametry se vyskytují vždy spolu jako parametr  $\psi = \varepsilon_t/q_t$ . Model má tedy celkem **tři parametry**:  $\psi$ ,  $\langle r \rangle$ ,  $\langle r^2 \rangle$ , které jsou materiálovými konstantami porézní látky a nezávisí proto na teplotě a tlaku a na druhu plynu, případně složení plyné směsi. Je ovšem třeba je určit experimentálně tak, že se vyhodnotí jednoduchý transportní proces probíhající např. za laboratorní teploty a tlaku s čistými plyny, nebo jejich binárními nebo ternárními směsmi.

## Model prašného plynu

Model prašného plynu vychází z kinetické teorie plynů. Směs n plynů v porézní látce se uvažuje jako n+1 složková plynná směs, kde na porézní látku se nahlíží jako na (n+1). složku o velkém rozměru (částice prachu). Na tuto složku je aplikována síla, která ji udržuje bez pohybu. Model má rovněž tři parametry:  $\psi$ ,  $\langle r \rangle$ ,  $\mathbf{B}$  ( $= \langle r^2 \rangle \psi / 8$ ). Je zřejmé, že tyto parametry lze převést na parametry modelu průměrného transportního póru ( $\psi$ ,  $\langle r \rangle$ ,  $\langle r^2 \rangle$ ). Stejně jako u MTPM je parametry třeba určit experimentálně tak, že se vyhodnotí jednoduchý transportní proces.

## DIFUZE PLYNŮ V KAPILÁŘE

Difuzí se rozumí isotermní, isobarické míšení složek vícesložkové plynné směsi.

Při difuzi plynů je třeba uvažovat přechodnou oblast mezi objemovou difuzí a difuzí v Knudsenova oblasti. **Objemová difuze** je významná, pokud tlak plynu není extrémně nízký a stěny pórů jsou od sebe dostatečně vzdálené. O difuzním transportu tedy rozhodují mezi molekulami A-B, A-C, B-C, ... Při **Knudsenova difuzi** je tlak plynu natolik nízký, že srážky molekula se stěnou pórů jsou daleko četnější, než srážky molekul mezi sebou. Pro difuzi pak jsou významné hlavně srážky A-stěna, B-stěna, ...

### Objemová difuze v (širokém) póru

Hnací silou difuze v objemové oblasti je gradient složení (molárních zlomků). V objemové oblasti lze při konstantní teplotě, T, a tlaku, p, pro složku A psát

$$F_A = -\frac{d\mu_A}{dz} = -R_g T \frac{d \ln(a_A)}{dz} = -\frac{R_g T}{y_A} \frac{dy_A}{dz}$$

kde  $F_A$  je hnací síla (Newton/mol A),  $\mu_A$  je chemický potenciál složky A,  $a_A$  je aktivita této složky a  $y_A$  její molární zlomek.

V binárním případě (složky plynu A,B) je hnací síla  $F_A$  kompenzována silou tření se složkou B (konstanta úměrnosti je  $\xi_{AB}$ ).

$$F_A = \xi_{AB} y_B (v_A - v_B)$$

$v_A$  a  $v_B$  jsou difuzní lineární rychlosti ve směru difuze (cm/s),  $y_B$  je molární zlomek složky B. Platí tedy

$$-\frac{R_g T}{y_A} \frac{dy_A}{dz} = \xi_{AB} y_A (v_A - v_B)$$

$$-c \frac{dy_A}{dz} = \frac{\xi_{AB}}{R_g T} c y_A y_B (v_A - v_B)$$

kde jsme ve druhé rovnici přidali celkovou molární koncentraci směsi A+B,  $c$ , na obě strany. Když zavedeme molární hustoty difuzního toku složky A a B,  $\mathcal{N}_A^d$ ,  $\mathcal{N}_B^d$ , vztažené na čtvereční jednotku průtočného průřezu (válcového) póru ( $\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ )

$$\mathcal{N}_A^d = v_A c y_A \quad \mathcal{N}_B^d = v_B c y_B$$

a označíme podíl  $R_g T / (\xi_{AB} \cdot c)$

$$\frac{R_g T}{\xi_{AB} c} \equiv \mathcal{D}_{AB}^m$$

jako objemový difuzní koeficient páru A-B,  $\mathcal{D}_{AB}$ , můžeme psát

$$-c \frac{dy}{dz} = \frac{y_B c v_A y_A - y_A c v_B y_B}{\mathcal{D}_{AB}^m}$$

a po úpravě dospíváme ke Stefanově-Maxwellově difuzní rovnici pro objemovou difuzi binární směsi A+B

$$-c \frac{dy_A}{dz} = \frac{y_B \mathcal{N}_A^d - y_A \mathcal{N}_B^d}{\mathcal{D}_{AB}^m}$$

Analogickým postupem pro vícesložkovou plynou směs (A,B,C,...) dostaneme

$$-c \frac{dy_A}{dz} = \frac{y_B \mathcal{N}_A^d - y_A \mathcal{N}_B^d}{\mathcal{D}_{AB}^m} + \frac{y_C \mathcal{N}_A^d - y_A \mathcal{N}_C^d}{\mathcal{D}_{AC}^m} + \frac{y_D \mathcal{N}_A^d - y_A \mathcal{N}_D^d}{\mathcal{D}_{AD}^m} + \dots$$

Stefanova-Maxwellova difuzní rovnice pro n-složkovou plynou směs se tedy dá zapsat ve tvaru

$$-c \frac{dy_i}{dz} = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{y_j \mathcal{N}_i^d - y_i \mathcal{N}_j^d}{\mathcal{D}_{ij}^m} \quad i=1,2,\dots,n$$

## Knudsenova difuze ve válcovém póru

Pro případ, kdy pro transport plynu jsou významné pouze srážky molekul se stěnou póru, odvodil Martin Knudsen na počátku 20. století vztah pro hustotu molárního toku složky A,  $n_A^d$ ,

$$n_A^d = r \frac{2}{3} \nu_A \left( -c \frac{dy_A}{dz} \right) = \mathcal{D}_A^k \left( -c \frac{dy_A}{dz} \right)$$

kde  $\nu_A$  je střední termální rychlost pohybu molekul A, pro kterou bylo v kinetické teorii plynů odvozeno

$$\nu_A = \sqrt{\frac{8R_g T}{\pi M_A}}$$

( $M_A$  je molekulová hmotnost molekul A). Knudsenův difuzní koeficient pro složku A a válcový pór o poloměru  $r$ ,  $\mathcal{D}_A^k$ , tedy je roven

$$\mathcal{D}_A^k = r \nu_A \frac{2}{3} \sqrt{\frac{8R_g T}{\pi M_A}}$$

## Difuze v přechodné oblasti mezi objemovou a Knudsenovou difuzí

Členy  $-c \frac{dy_i}{dz} \Big|_{i-\text{stěna}}$  udávají hybnost předanou složkou  $i$  stěně póru a

členy  $-c \frac{dy_i}{dz} \Big|_{i-j}$  hybnost předanou molekulám  $j$ -té složky. Pro celkovou bilanci

hybnosti tedy platí

$$-c \frac{dy_i}{dz} = \left( -c \frac{dy_i}{dz} \right)_{i-\text{stěna}} + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \left( -c \frac{dy_i}{dz} \right)_{i-j}$$

Z výše uvedených odvození vyplývá, že

$$\left( -c \frac{dy_i}{dz} \right)_{i-\text{stěna}} = \frac{n_i^d}{\mathcal{D}_i^k} \quad \sum_{j=1}^n \left( -c \frac{dy_i}{dz} \right)_{i-j} = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{y_j n_i^d - y_i n_j^d}{\mathcal{D}_{ij}^m}$$

Spojením balance hybnosti s výrazy vyjadřujícími předanou hybnost v Knudsenově a objemové oblasti snadno dospějeme k výrazu



$$-c \frac{dy_i}{dz} = \frac{\mathcal{N}_i^D}{\mathcal{D}_i^k} + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{y_j \mathcal{N}_i^D - y_i \mathcal{N}_j^D}{\mathcal{D}_{ij}^m} \quad i=1,2,\dots,n$$

který představuje **modifikovanou Stefanovu-Maxwellovu rovnici** pro izobarickou a izotermní difuzi ve válcové kapiláře v přechodné difuzní oblasti.

## DIFUZE PLYNŮ V PORÉZNÍ LÁTCE

Aby bylo možno použít konstitutivní difuzní rovnice pro válcovou kapiláru v případě porézní látky, je třeba hustoty difuzních toků vztažených na čtvereční jednotku průřezu kapiláry,  $\mathcal{N}_i^d$ , převést na analogické hustoty vztažené na čtvereční jednotku průřezu celé porézní látky,  $N_i^d$ . Stejně tak je třeba uvažovat místo délkové souřadnice podél kapiláry,  $z$ , souřadnici podél délky porézní látky,  $x$ . S použitím představy modelu průměrného transportního póru (MTPM) nebo modelu prašného plynu (DGM) takový přechod nečiní potíže. Z MTPM vyplývá i hodnota poloměru, která se vyskytuje v Knudsenově difuzním koeficientu.

Zřejmě platí, že  $N_i^d = \varepsilon_t \mathcal{N}_i^d$ , kde  $\varepsilon_t$  je porozita transportních pórů a  $z = qx$ , kde  $q$  je tortuozita těchto Pórů.. Jako poloměr transportních pórů lze použít (integrální) střední hodnotu transportních pórů,  $\langle r \rangle$ . **Modifikovaná**

**Stefanova-Maxwellova rovnice pro porézní prostředí** pak má tvar

$$-c \frac{dy_i}{dx} = \frac{N_i^d}{D_i^k} + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{y_j N_i^d - y_i N_j^d}{D_{ij}^m} \quad i=1,2,\dots,n$$

kde  $D_i^k$  je **efektivní Knudsenův difuzní koeficient** a  $D_{ij}^m$  je **efektivní objemový difuzní koeficient** pro binár  $i$ - $j$ . Tyto koeficienty jsou v jednoduchém vztahu ke koeficientům  $\mathcal{D}_i^k$  a  $\mathcal{D}_{ij}^m$ :

$$D_i^k = \langle r \rangle \psi \mathcal{D}_i^k = \langle r \rangle \psi \frac{2}{3} \sqrt{\frac{8R_g T}{\pi M_i}}$$

$$D_{ij}^m = \psi \mathcal{D}_{ij}^m$$

## Grahamův zákon

Pro plynou směs obsahující  $n$  složek platí pro každou složku modifikovaná Stefanova-Maxwellova rovnice. Sečtením všech rovnic pro složky směsi se dostane

$$-c \sum_{i=1}^n \frac{dy_i}{dz} = \sum_{i=1}^n \frac{N_i^d}{D_i^k} + \sum_{i=1}^n \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{y_j N_i^d - y_i N_j^d}{D_{ij}^m}$$

Protože součet molárních zlomků všech složek směsi je roven 1, je derivace součtu  $d\sum y_i/dx = 0$ . Člen na pravé straně rovnice je roven 0, protože ke každému z členů součtu existuje i člen s opačným znaménkem. Tedy

$$-c \cdot 0 = \sum_{i=1}^n \frac{N_i^d}{D_i^k} + 0$$

takže

$$\sum_{i=1}^n \frac{N_i^d}{D_i^k} = 0$$

Toto je **zobecněný Grahamův zákon**, který udává vztah, jenž musí být splněn, aby difuze byla isobarická. Efektivní Knudsenův difuzní koeficient každé složky směsi je nepřímo úměrný molekulové hmotnosti složky,  $M_i$ ,

Dosadíme-li do Grahamova zákona tuto úměrnost, dojdeme ke konečné formulaci zobecněného Grahamova zákona

$$\sum_{i=1}^n N_i^d \sqrt{M_i} = 0$$

Ve speciálním případě binární směsi tedy

$$N_{11}^d \sqrt{M_1} + N_{21}^d \sqrt{M_2} = 0$$

neboli

$$\frac{N_{21}^d}{N_{11}^d} = -\sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$$

Např. při protiproudé difuzi vodíku proti dusíku je hustota difuzního toku vodíku 3,7 krát vyšší, než hustota difuzního toku dusíku v opačném směru

$$\left( \sqrt{M(N_2)/M(H_2)} = \sqrt{28/2} = 3.7 \right).$$

**V důsledku porušení Grahamova zákona (např. vlivem stechiometrie reakce, nebo při neustálených procesech) přestane difuzní proces být isobarickým a vzniklý gradient tlaku vyvolá dodatečný (permeační) transportní mechanismus.**

### “Fickova” rovnice pro binární difuzi

Pro každou složku binární směsi platí modifikovaná Maxwelllova-Stefanova rovnice, tj.

$$-c \frac{dy_1}{dz} = \frac{N_1^d}{D_1^k} + \frac{y_2 N_1^d - y_1 N_2^d}{D_{12}^m}$$

$$-c \frac{dy_2}{dz} = \frac{N_2^d}{D_2^k} + \frac{y_1 N_2^d - y_2 N_1^d}{D_{12}^m}$$

Rovnici pro složku  $i = 1$  začneme upravovat. Druhý zlomek na pravé straně rovnice rozepíšeme a molární zlomek  $y_2$  nahradíme  $1 - y_1$ . Hustotu difuzního toku složky  $i = 2$  nahradíme podle Grahamova zákona  $N_2 = N_1 \sqrt{M_2/M_1}$ , vytkneme  $N_1$  a zavedeme označení  $\alpha_{12} = 1 - \sqrt{M_2/M_1}$ . Tak dostaneme

$$-cy_1' = N_1 \left( \frac{1}{D_1^k} + \frac{1 - \alpha_{12} y_1}{D_{12}^m} \right)$$

Zavedeme ještě *efektivní globální difuzivitu*,  $D_{ij}^e$

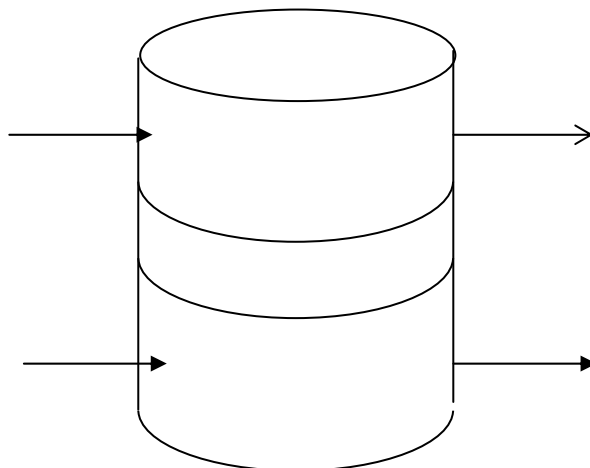
$$\frac{1}{D_{12}^e} = \frac{1}{D_1^k} + \frac{1 - \alpha_{12} y_1}{D_{12}^m}$$

s jejíž pomocí dospějeme ke konečnému vztahu

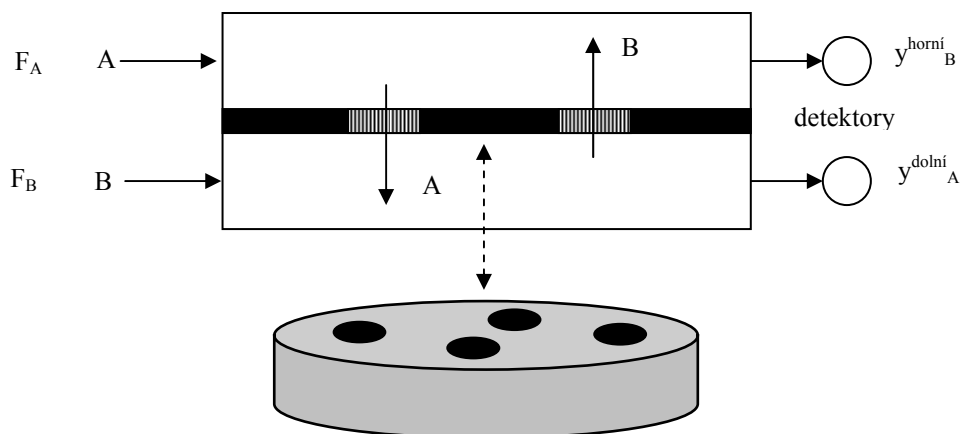
$$N_1 = D_{12}^e \left( -c \frac{dy_1}{dz} \right)$$

Tento vztah má **tvář Fickova zákona** (tok = difuzivita\*gradient složení). Na rozdíl od Fickova zákona je globální difuzivita závislá na složení binární směsi v daném místě (v definici  $D_{12}^e$  se vyskytuje  $y_1$ ).

## Transportní parametry z difuzních měření Wickeho a Kallenbachova difuzní cela (1944)



Wicke-Kallenbachova difuzní cela (viz obrázek) sestává z horní a dolní komory, mezi nimiž je umístěna nepropustná přepážka s válcovými otvory do kterých jsou umístěny válcové tablety zkoumané porézní látky. Je možno vtláčit tablety do silikonové hadičky (s menším průměrem než tablety) a tablety v hadičce vsunout do otvorů v disku.



V cele protéká jeden plyn (A) horní částí cely a druhý plyn (B) její dolní částí. Obě části cely musí být udržovány při přesně stejném tlaku a dokonale promíchávány (tzn. složení plyné směsi vystupující z každé části cely se musí shodovat se složením uvnitř části). Proudů vystupující z obou částí cely jsou analyzovány (např. v plynovém chromatografu) na obsah plynu z opačné

části cely. Tím se zjistí molární zlomky  $y_A^{\text{dolní}}$  a  $y_B^{\text{horní}}$ . Z látkových bilancí obou plynů lze spočítat hustoty difuzních toků složek v porézní látce:

$$N_A^d = cF_B y_A^U / S \quad N_B^d = cF_A y_B^L / S$$

( $F_A$  a  $F_B$  jsou objemové průtoky plynů na vstupu do horní a dolní části,  $c$  je celková molární koncentrace směsi plynů,  $S$  je celkový průřez všech tablet umístěných v přepážce a  $L$  je jejich délka.

Pro binární protiproudou difuzi plynů A a B bylo odvozeno výše, že platí následující konstitutivní rovnice

$$-c \frac{dy_A}{dx} = N_A \left( \frac{1}{D_A^k} + \frac{1 - \alpha_{AB} y_A}{D_{AB}^m} \right) \quad \text{kde } \alpha_{AB} = 1 - \sqrt{\frac{M_A}{M_B}}$$

Integrací této obyčejné diferenciální rovnice v mezích daných molárními zlomky složky v horní a dolní části cely:  $y_A^{\text{horní}}$  a  $y_A^{\text{dolní}}$

$$\int_{x=L}^{x=0} -\frac{N_A}{c} dx = \int_{y_A=y_A^{\text{dolní}}}^{y_A=y_A^{\text{horní}}} \frac{dy_A}{\frac{1}{D_A^k} + \frac{1 - \alpha_{AB} y_A}{D_{AB}^m}}$$

se dostane

$$N_A^d = \frac{c}{\alpha_{AB} L} D_{AB}^m \ln \frac{1 - \alpha_{AB} y_A^{\text{dolní}} + (D_{AB}^m / D_A^k)}{1 - \alpha_{AB} y_A^{\text{horní}} + (D_{AB}^m / D_A^k)}$$

Pokud se experimentálně získají hustoty difuzních toků složek A a B pro různé páry A/B, nebo pro různý celkový tlak ( $c = p/R_g T$ ), nebo různou teplotu ( $T$ ), pak lze z uvedené rovnice určit efektivní Knudsenovy a objemové difuzní koeficienty. Protože tyto koeficienty jsou v jednoduchém vztahu k objemové binární difuzivitě,  $\mathcal{D}_{AB}^m$  a molekulové hmotnost,  $M_A$

$$D_A^k = \langle r \rangle \psi \mathcal{D}_A^k = \langle r \rangle \psi \frac{2}{3} \sqrt{\frac{8R_g T}{\pi M_A}}$$

$$D_{AB}^m = \psi \mathcal{D}_{AB}^m$$

je možno z nich určit transportní parametry  $\psi$  a  $\langle r \rangle \psi$ .

Nevýhodou této cely je a) nutnost analyzovat složení plynných proudů např. plynovou chromatografií a b) přísný požadavek stejného tlaku v obou částech cely, neboť i velmi malá tlaková diference mezi oběma částmi může způsobit velké chyby v důsledku vzniklého permeačního toku.

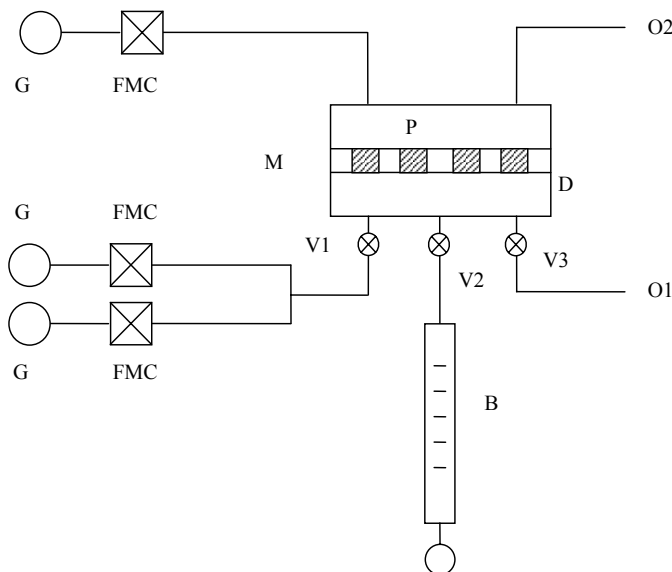
## Grahamova difuzní cela

Podle Grahamova zákona při binární isobarické protiproudé difuzi platí

$$\frac{N_A^d}{N_B^d} = -\sqrt{\frac{M_B}{M_A}}$$

Pokud tedy složky plyné směsi nemají stejné molekulové hmotnosti, nejsou molární hustoty difuzních toků (až na znaménko) stejné (ekvimolární), jak se často mylně předpokládá. Pak tedy **celková molární hustota difuzního toku**,  $N_d = N_d^A + N_d^B$ , je nenulová. To nabízí jednoduchý způsob určování molárních hustot toků jednotlivých složek plyné směsi a to prostým sledováním celkové molární hustoty difuzního toku  $N^d$ .

Difuzní cela, založená na platnosti Grahamova zákona, která umožňuje určení celkového difuzního toku  $N^d$ , je znázorněna na obrázku.

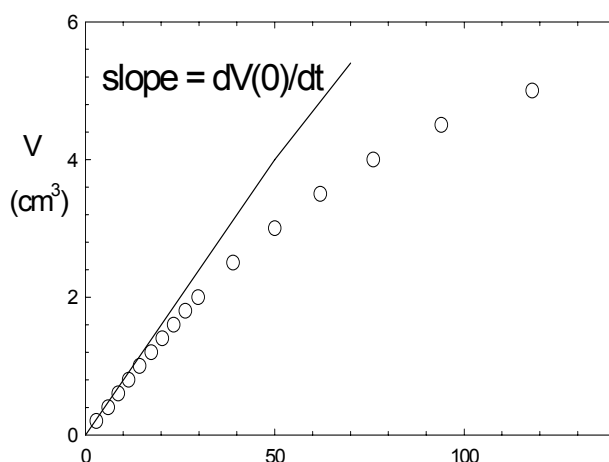


G1, G2, G3 tlakové lahve s plyny 1, 2, 3; FMC regulátor průtoku; O1, O2 výstupy plynů; D difuzní cela, M nepropustná přepážka, P porézní tablety, B kalibrovaná skleněná byreta; V1, V2, V3 kohouty

Cela vypadá velmi podobně jako Wicke=Kallenbachova cela. Různé plyny A a B protékají horní a spodní částí cely dokud nedojde k ustavení ustáleného stavu. Objemové průtokové rychlosti obou plynů,  $F_A$  a  $F_B$ , musí být natolik vysoké, aby bylo zaručeno jejich dokonalé mísení v obou částech cely. Pak také platí, že vystupující proudy plynů jsou téměř čisté (tzn.

$y_A^{\text{horní}} = y_B^{\text{dolní}} = 1$  a  $y_A^{\text{dolní}} = y_B^{\text{horní}} = 0$ ). Zastaví-li se po ustálení vstup a výstup v dolní části cely, je možné určit celkový difuzní tok pomocí sledování pohybu mýdlového (saponátového) filmu ve skleněné kalibrované byretě připojené k dolní části cely,  $V(t)$ . Byreta je při tom druhou stranou spojena s atmosférou. Ze směrnice závislosti  $V(t)$ , extrapolované na okamžik uzavření kohoutů ( $t=0$ ) se získá celková molární hustota difuzního toku jako

$$N^d = \left( \frac{dV}{dt} \Big|_{t=0} \right) \frac{c}{S}$$



Není tedy nutno sledovat složení plynů vystupujících z cely. To odstraňuje první nevýhodu Wicke=Kallenbachovy cely. Druhý nedostatek této cely je odstraněn, protože obě části Grahamovy cely jsou otevřeny do atmosféry a je v nich tedy stejný tlak. Nejsou proto potřebné speciální regulátory tlaku. Nevýhodou cely je, že je zapotřebí volit páry plynů se značně rozdílnými molekulovými hmotnostmi, aby bylo dosaženo potřebné přesnosti. Čím vyšší rozdíl v  $M_A$  a  $M_B$  tím přesnější určení  $N^d$ . Plyny s vysokou molekulovou hmotností však mají tendenci se adsorbovat, což může způsobit nežádoucí difuzi adsorbovaných složek po povrchu pórů (povrchová difuze). To omezuje volbu plynných složek na neadsorbující se inerty (např.  $H_2$ , He,  $N_2$ , Ar).

Rozsah experimentální informace lze zvětšit nahrazením jednoho plynu (např. A) binární směsí A s B (systém (A+B) proti B), nebo použitím třetího plynu C (systém (A+C) proti B). Zvětšení rozsahu experimentální informace způsobuje zvýšení důvěryhodnosti výsledných transportních parametrů.

S okrajovými podmínkami  $y_A^{\text{horní}} = y_B^{\text{dolní}} = 1$  a  $y_A^{\text{dolní}} = y_B^{\text{horní}} = 0$  vede integrace modifikované Stefanova-Maxwellova rovnice k následujícímu výrazu pro celkovou molární hustotu difuzního toku

$$N^d = N_A^d + N_B^d = \frac{c}{L} \psi \mathcal{D}_{AB}^m \ln \frac{1 + (\mathcal{D}_{AB}^m / \langle r \rangle) K_A}{1 - \alpha + (\mathcal{D}_{AB}^m / \langle r \rangle) K_A}$$

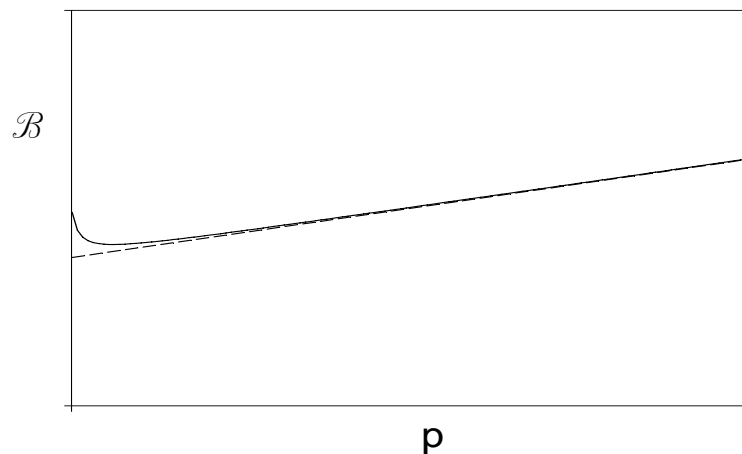
Jsou-li k dispozici experimentálně stanovené celkové hustoty difuzních toků,  $N^d$ , pro několik párů A/B, je možno z uvedené rovnice určit transportní parametry  $\psi$  a  $\langle r \rangle$ .

## PERMEACE PLYNŮ

### Permeace plynů v kapiláře

Permeací plynů v tenkých skleněných kapilárách za velmi nízkých tlaků se na počátku 20. století zabýval Martin Knudsen. Jeho výsledky jsou na obrázku, kde je vynesena závislost permeabilitního koeficientu na středním tlaku v kapiláře. Permeabilitní koeficient  $B$  je definován jako poměr molární hustoty permeačního toku,  $\mathcal{N}^p$ , vztahované na jednotku průřezu kapiláry a hnací síly, kterou je (záporně vzatý) gradient celkové molární koncentrace,  $dc/dz$ ,

$$B = \mathcal{N}^p / -\frac{dc}{dz}$$





Je vidět, že permeabilita plynu je téměř lineárně závislá na tlaku, s výjimkou nejnižších tlaků, kde závislost prochází minimem. Knudsen popsal tuto závislost empirickou hyperbolickou funkcí. Weber analyzoval tento vztah a došel k formulaci  $B(p)$  ve válcové kapiláře o poloměru  $r$ , která se dá upravit na vztah

$$B = r \frac{2}{3} \sqrt{\frac{8R_g T}{\pi M}} \frac{\omega + Kn}{1 + Kn} + \frac{r^2 p}{8\mu}$$

$p$  je tlak plynu,  $R_g$  univerzální plynová konstanta,  $M$  molekulová hmotnost permeujícího plynu o viskozitě  $\mu$  a  $\omega$  je číselný. Tento koeficient má hodnotu  $\omega = 0,4, \pi/4, 3\pi/16$ , nebo  $1$ , v závislosti na detailech jeho odvození. Knudsenovo číslo,  $Kn$ , udává poměr střední volné dráhy pohybu molekul  $\lambda$  a průměru kapiláry,  $Kn = \lambda/2r$ . Jak známo, z kinetické teorie plynů je střední volná dráha,  $\lambda$ , nepřímo úměrná tlaku, tzn. čím nižší tlak, tím delší střední volná dráha. V tabulce jsou pro informaci uvedeny střední volné dráhy pro několik inertních plynů.

### Permeace plynů v porézní látce

Pro permeaci v porézním prostředí, za izotermních podmínek, se obvykle používá jako konstitutivní rovnice Darcyho vztah

Střední volná dráha $\lambda$ (nm)				
Teplota, tlak	Vodík	Helium	Dusík	Argon
0 °C, 1 atm	112,3	179,8	60,0	63,5
25 °C, 1 atm	122,6	196,3	65,5	69,3

$$N^p = - B \frac{\partial p / R_g T}{\partial x}$$

kde  $N^p$  je molární hustota permeačního toku vztažená na jednotku průřezu porézní látky,  $x$  je délková souřadnice podél porézní látky  $p$  je tlak uvnitř porézní látky ( $p(x)$ ), a  $B(p)$  je efektivní permeabilitní koeficient, závislý na tlaku

Použitím modelu průměrného transportního póru (MTPM) nebo modelu prašného plynu (DGM) se z Weberovy rovnice pro permeaci v kapiláře získá pro  $B(p)$  vztah

$$B = \langle r \rangle \psi K \frac{\omega + Kn}{1 + Kn} + \langle r^2 \rangle \psi \frac{p}{8\eta}$$

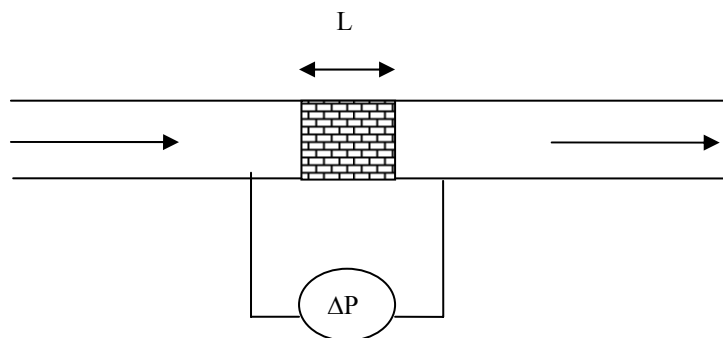
kde  $K \equiv \frac{2}{3} \sqrt{\frac{8R_g T}{\pi M}}$  ..  $\langle r \rangle$  a  $\langle r^2 \rangle$  jsou transportní parametry MTPM, stejně jako

$\psi$ .. Protože se obvykle se ukazuje, že  $\omega = 1$  je dobrou aproximací, zjednoduší se Weberova rovnice pro porézní látku na

$$B = \langle r \rangle \psi K + \langle r^2 \rangle \psi \frac{p}{8\eta}$$

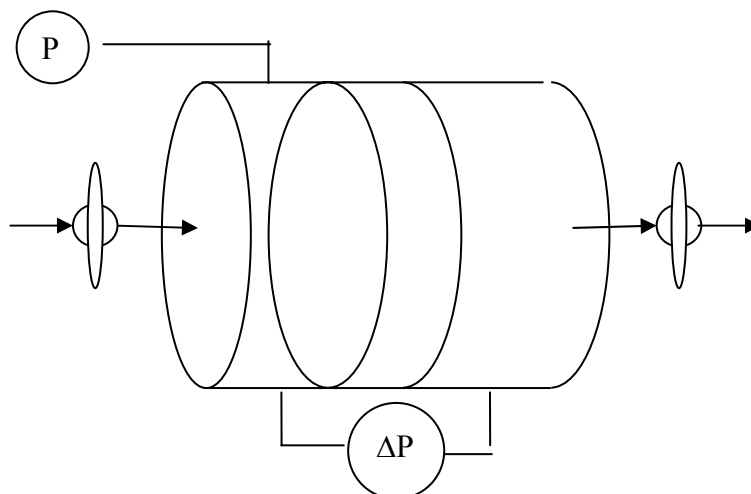
### Transportní parametry z permeačních měření

Je tedy vidět, že transportní parametry  $\langle r \rangle \psi$  and  $\langle r^2 \rangle \psi$  lze vyhodnotit z permeačních měření čistých plynů. V principu se jedná o měření průtoku plynu porézní tabletou a současně určení tlakového spádu přes tabletu. Takové měření je však třeba provádět při různých tlacích a to způsobuje velké experimentální obtíže. Regulovat ustálený průtok plynu např. při nízkých tlacích je nesnadné.



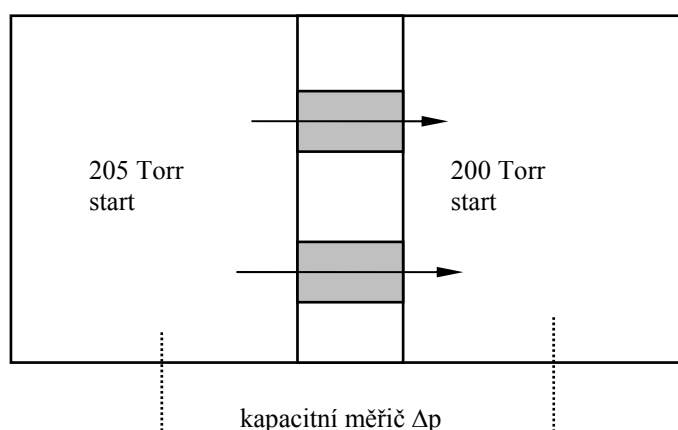
Proto je mnohem výhodnější pracovat za pseudostacionárních podmínek. Příslušná cela pro takové měření je obrázku.

## Permeační cely



Cela je velmi podobná difuzní cele a sestává ze dvou oddílů oddělených nepropustnou přepážkou se zabudovanými válcovými porézními tabletami. Je potřebné, aby objemy obou oddílů cely byly stejné ( $V = V_{\text{levá}} = V_{\text{pravá}}$ ). Cela je opatřena vstupními a výstupními kapilárami a ventily a snímačem rozdílu tlaku přes nepropustnou přepážku. Počet tablet umístěných v přepážce ovlivňuje permeační tok (čím více tablet, tím větší tok); toho se dá využít aby tlakové difference měřené snímačem tlaku byly v rozsahu snímače.

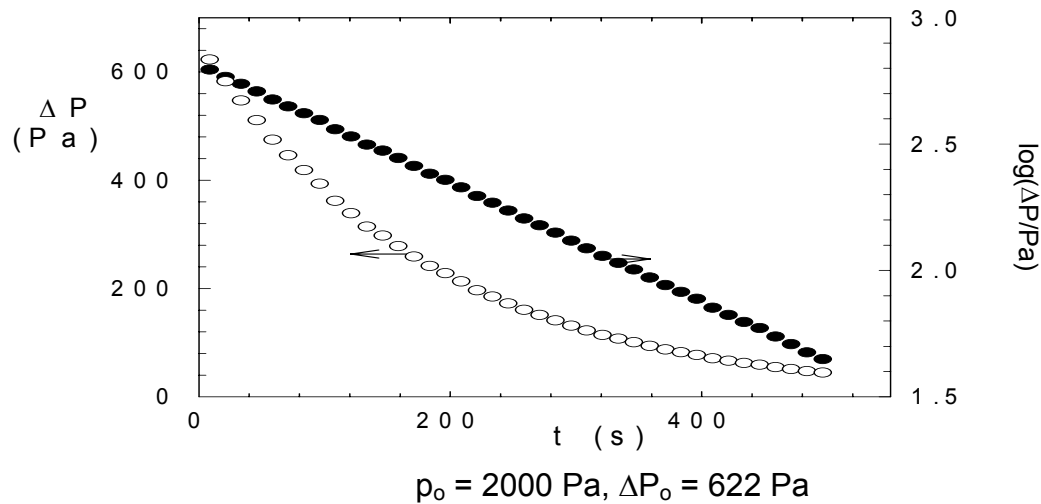
Obě části cely se nejprve evakuují a pak se napustí sledovaným plynem na počáteční tlak  $P^0$ . Při startu měření se v jednom oddílu cely zvýší nepatrně tlak (obvykle 500-900 Pa) na  $\Delta P^0$  a snímačem tlaku se sleduje časová změna tlakové difference,  $\Delta P(t)$ .



Za povšimnutí stojí, že závislost  $\log(\square P)$  na čase je lineární (plné body v obrázku).

*Bilance cely*

Protože objem pórů v porézních tabletách umístěných v nepropustné přepážce částí cely, je mnohem menší než objemy obou částí cely, lze zanedbat akumulaci plynu v pórech, tzn.  $dN^p/dx = 0$ . Po dostatečně dlouhé



době klesne diference tlaku mezi oběma komorami cely na nulu, a tlaky v obou komorách,  $P^{\text{levá}}, P^{\text{pravá}}$ , budou rovny

$$P^{\text{levá}}(t \rightarrow \infty) = P^{\text{pravá}}(t \rightarrow \infty) = \bar{p} = P^0 + \Delta P^0 / 2$$

S použitím předpokladu nulové akumulace plynu v pórech lze pro celu se stejnými objemy komor psát  $dP^{\text{levá}}/dt = -dP^{\text{pravá}}/dt$ . Látková balance bude pak mít tvar

$$\frac{1}{R_g T} \frac{d\Delta P}{dt} = -2 \frac{SN^p}{V}$$

kde  $V$  je objem každé komory ( $V = V_{\text{levá}} = V_{\text{pravá}}$ ). S použitím Darcyho zákona a zjednodušené Weberovy rovnice se integrací látkové balance (obyčejná diferenciální rovnice) v mezích od  $x = 0$ , kde  $p = P^{\text{levá}}$  do  $x=L$ , kde  $p = P^{\text{pravá}}$  dostane

$$N^p R_g T L = \langle r \rangle \psi K \Delta P + \frac{\langle r^2 \rangle \psi}{8\mu} \bar{P} \Delta P$$

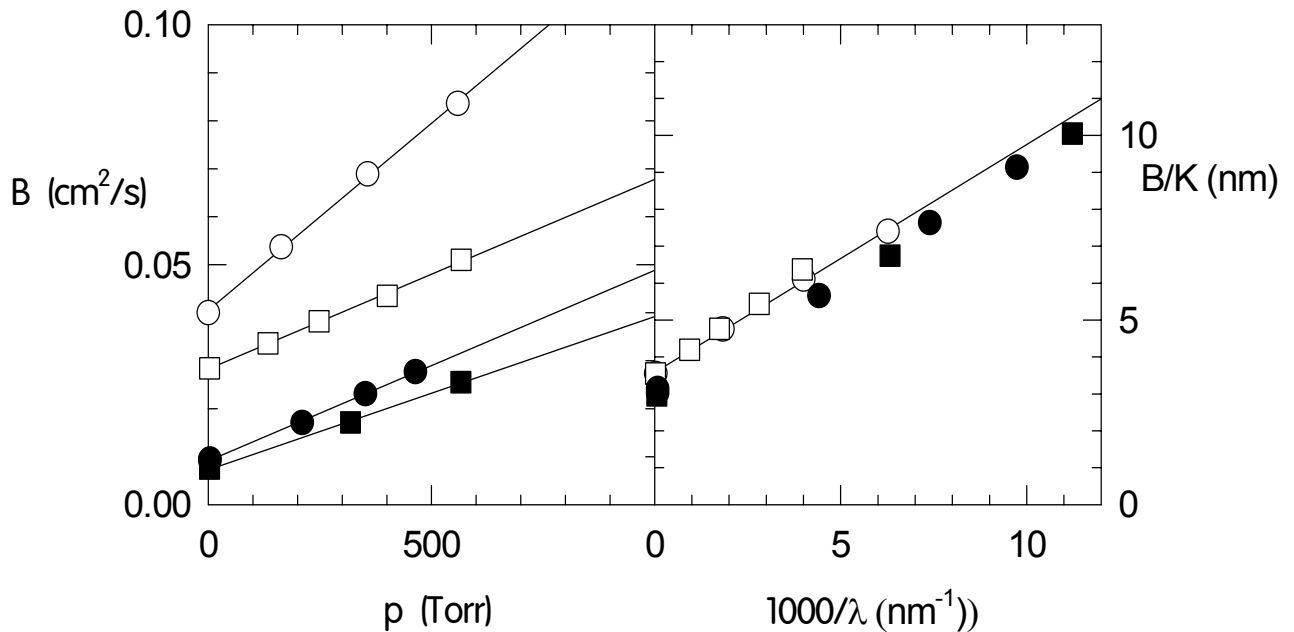
střední tlak  $\bar{P} = (P^u + P^l) / 2$ . Kombinací s Darcyho rovnicí získáme vztah

$$d\Delta P / dt = -(2S/LV)\Delta P \bar{P}$$

kde  $\bar{B} = B(\bar{P})$  je efektivní permeabilitní koeficient při středním tlaku  $\bar{P}$ .  
Integrace této diferenciální rovnice s počáteční podmínkou:  $t \rightarrow 0, \Delta P \rightarrow \Delta P^0$   
poskytuje vztah pro  $\Delta P(t)$ :

$$\Delta P = \Delta P^0 \exp\left(-\frac{S}{L} \frac{2}{V} \bar{B} t\right)$$

Exponenciální závislost  $\Delta P(t)$  je vidět na horním obrázku s  $\Delta P(t)$ . Efektivní permeabilitní koeficient,  $\bar{B}$ , se mění lineárně se středním tlakem  $\bar{P}$ .



Z rovnice

$$N^p R_g T L = \langle r \rangle \psi K \Delta P + \frac{\langle r^2 \rangle \psi}{8\mu} \bar{P} \Delta P$$

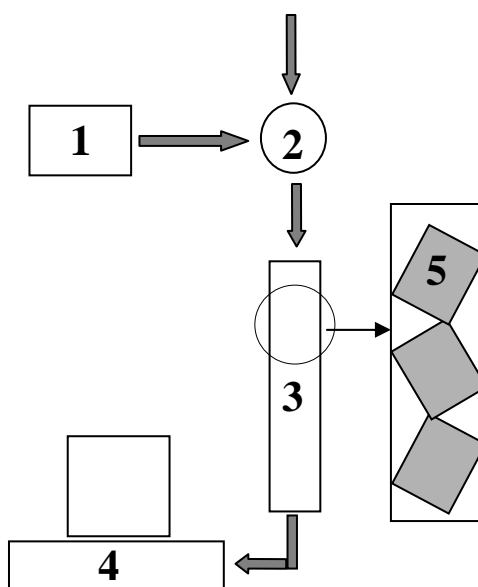
je také patrné, že v souřadnicích  $\bar{B}/K$  proti  $\bar{p}/(8K\mu)$  budou body pro různé permeující plyny ležet na jedné přímce s úsekem  $\langle r \rangle \psi$  s směrnici  $\langle r^2 \rangle \psi$ .

$$\frac{B}{K} = \langle r \rangle \psi + \langle r^2 \rangle \psi \frac{P}{8K\mu}$$

**Kombinací difuzních výsledků ( $\langle r \rangle \psi, \psi$ ) s permeačními výsledky ( $\langle r \rangle \psi, \langle r^2 \rangle \psi$ ) tedy získáme všechny transportní parametry MTPM/DGM**

## CHROMATOGRAFICKÁ METODA (DIFUZE ZA DYNAMICKÝCH PODMÍNEK)

Jednou z dobře zavedených technik pro určování transportních charakteristik porézních látek je chromatografická metoda. Jednoduchost potřebného zařízení a rychlosti získávání dat jsou hlavní důvody obliby tohoto postupu.



Do kolony (3) proudí ustálenou rychlostí nosný plyn (C). Do tohoto proudu se nastříkuje z dávkovací smyčky (2) puls stopovací plyn (T). Kolona je naplněna porézními částicemi (5). Odezva kolony se snímá na jejím výstupu vhodným detektorem a její tvar se zaznamenává např. počítačem (4).

Z odezvových křivek chromatografické kolony, naplněné částicemi zkoumané porézní látky, se získávají efektivní difuzní koeficienty,  $D_{TC}$ . Ze znalosti těchto koeficientů pro několik párů stopovací plyn(T)-nosný plyn(C), tzn.  $T \rightarrow C$ , se pak určují parametry  $\psi$  a  $\langle r \rangle \psi$ .

Při průchodu stopovacího plynu kolonou nastává několik procesů:

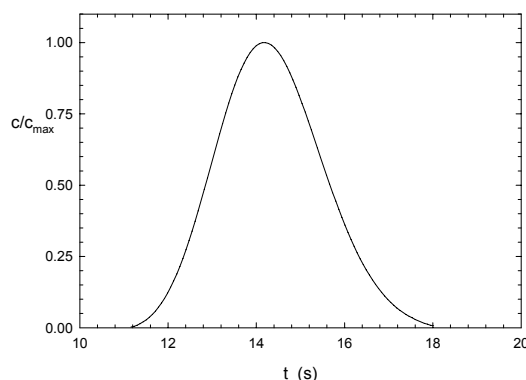
- 1} konvekce,
- 2} axiální disperse
- 3} transport traceru laminárním filmem okolo porézních částic
- 4} difuze v pórech těchto částic
- 5} případně adsorpce traceru na jejich vnitřním povrchu.

Porézní částice mohou být v koloně umístěny v zásadě dvojnásobným způsobem:

(1) v široké koloně naplněné porézními částicemi; v tomto případě průměr kolony by měl být alespoň dvacetinásobkem průměru částic, aby byl splněn požadavek axiálně dispergovaného pístového toku, nebo

(2i) částice jsou umístěny jedna nad druhou v koloně, jejíž průměr je jen asi o 10-20% větší než průměr částic. Toto uspořádání se nazývá „single pellet-string column“ (SPSC). Výhodou je, že spotřeba nosného plynu pro získání jeho vysokých lineárních rychlostí v koloně je velmi podstatně nižší než v koloně (i).

Výstupní signál z kolony má tvar znázorněný na obrázku. Je třeba si všimnout, že křivka není přísně symetrická a že má výrazný „ohon“..



V uspořádání SPSC použití vysokých lineárních (intersticiálních) rychlostí nosného plynu potlačuje odpor laminární vrstvy okolo částice a rozšiřování píku vlivem tohoto efektu. Podobně se zmenšuje vliv axiální disperse. Použití inertních plynů jako stopovacích látek vylučuje jejich adsorpci a vznik nedostatečně popsané povrchové difuze. Další výhodou tohoto uspořádání je, že získané transportní charakteristiky jsou zprůměrovány přes množství částic přítomných v koloně.

Analýza výstupních křivek je založena na modelu procesů v koloně. Dnes je obvyklé použití Kučerova-Kubínova modelu, který zahrnuje všechny výše uvedené procesy. Existuje řada způsobů jak extrahovat informace o procesech v koloně. Momentový přístup, ve kterém jsou momenty výstupní křivky přirovnávány k teoretickými výrazům, získanými řešením soustavy parciálních diferenciálních rovnic, popisujících děje v koloně, je nenáročný a

rychlý. Současná situace, kdy počítače nepředstavují problém, však umožňuje I analýzu výstupních křivek přirovnáváním k řešení v Laplaceové, Fourierové nebo časové doméně.

Momentová metoda vychází z ploch pod experimentální odezovou křivkou,  $c(t)$ , a odvozenými křivkami  $t \cdot c(t)$  a  $t^2 \cdot c(t)$ .

$$m_0 = \int_0^\infty c(t)dt \quad m_1 = \int_0^\infty t \cdot c(t)dt \quad m_2 = \int_0^\infty t^2 \cdot c(t)dt.$$

Z těchto integrálů se vypočtou momenty následujícím způsobem:

$$\text{první absolutní moment } \mu_1' = m_1/m_0 = \int_0^\infty t \cdot c(t)dt / \int_0^\infty c(t)dt$$

$$\text{druhý absolutní moment } \mu_2' = m_2/m_0 = \int_0^\infty t^2 \cdot c(t)dt / \int_0^\infty c(t)dt$$

$$\text{druhý centrální moment } \mu_2 = \int_0^\infty (t - \mu_1')^2 \cdot c(t)dt / \int_0^\infty c(t)dt$$

Druhý centrální moment lze rovněž vypočíst jako  $\mu_2 = \mu_2' - (\mu_1')^2$ . V analytické chromatografii se pro  $\mu_1'$  používá označení „retenční čas“ a pro  $\mu_2$  „rozptyl“.

Z Laplacova obrazu řešení systému dvou parciálních diferenciálních látkových bilancí kolony a porézní částice se dají získat výrazy pro  $\mu_1'$  a  $\mu_2$

$$\mu_1' = t_c (1 + \delta_0)$$

$$\mu_2' = 2t_c \left[ \frac{t_c}{Pe} (1 + \delta_0)^2 + \delta_1 \right]$$

Pro kolonu o délce  $L$  a lineární mezičásticovou (intersticiální) rychlostí nosného plynu je konvekční čas dán jako  $t_c = L/v$ . Další parametry mají následující definice:  $\delta_0 = \gamma(1+K)$   $\gamma = \beta(1-\alpha)/\alpha$  ve kterých  $K$  je rovnovážná konstanta adsorpce traceru,  $\alpha$  je mezerovitost kolony (objem mezer mezi částicemi v jednotkovém objemu kolony) a  $\beta$  je porozita částic náplně kolony,  $d_p$  značí průměr kulové částice nebo ekvivalentní koule (koule se stejným poměrem vnějšího povrchu a objemu jako má porézní částice)..  $Pe$  značí Pecletovo číslo  $Pe = vL/E_{TC}$ , ve kterém  $E_{TC}$  je axiální disperzní koeficient

páru T-C.  $\delta_1 = t_{dif} \frac{\delta_0^2}{\gamma} \frac{1}{15}$  a difuzní čas v pórech  $t_{dif} = \frac{(d_p/2)^2 \beta}{D_{TC}^{ef}}$ . Efektivní difuzní

koeficient pro pár T-C,  $D_{TC}^{ef}$ , odpovídá výše uvedenému koeficientu  $D_{TC}^e$  pro



případ velmi nízkého obsahu stopovacího plynu ( $y_{T \rightarrow} \rightarrow 0$ ).

$$\frac{1}{D_{TC}^{ef}} = \frac{1}{\langle r \rangle \psi K_T} + \frac{1}{\psi D_{TC}^m}$$

(Jak je uvedeno v části o difuzi  $K_T = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{8R_g T}{\pi M_T}}$ ) Uvedené výrazy platí pro

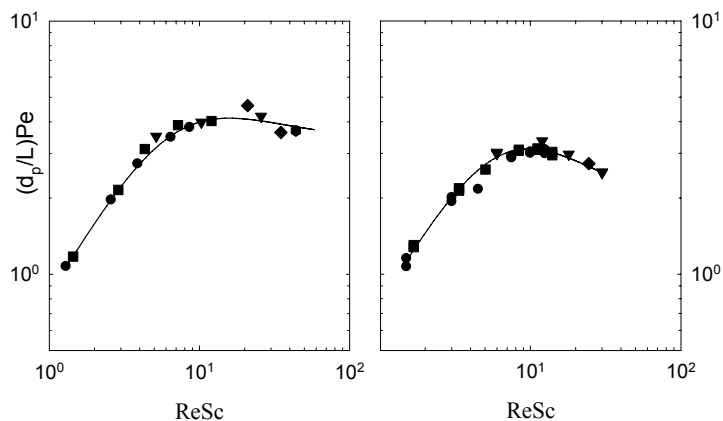
případ, kdy vnější difuze (difuze laminárním filmem obklopujícím porézní částice) je zanedbatelná a do kolony se nastříkuje Diracův impuls traceru.

Pro určení efektivního difuzního koeficientu,  $D_{TC}^{ef}$ , je třeba získat odezvové křivky pro řadu lineárních rychlostí v nosného plynu (C). Transportní parametry  $\langle r \rangle$  a  $\langle r \rangle \psi$  vyžadují navíc výsledky pro několik párů T-C.

Axiální disperze, určená Pecletovým číslem,  $Pe$ , může být charakterizována odděleně od měření s kolonou plněnou porézními částicemi. S použitím stejného stopovacího plynu a stejných lineárních rychlostí nosného plynu lze informace o  $Pe$  získat z momentů odezvoových křivek kolony naplněné neporézními částicemi stejné velikosti tvaru jako porézní částice. U porézních částic jednoduchých tvarů (kuličky, válečky) lze použít např. kovové částice. U jiných tvarů částic lze póry blokovat nasáknutím vhodné kapaliny. Lze rovněž použít publikované korelace Pecletova čísla na součinu Reynoldsova a Schmidtova kriteria  $Pe=f(ReSc)$ ,

$$\frac{1}{Pe} = \frac{d_p}{L} \left( \frac{\gamma}{Re Sc} + \frac{\lambda Re Sc}{\beta + Re Sc} \right)$$

kde  $ReSc = v^* 2d_p / D_{TC}^m$ . ( $d_p$  je průměr kulové částice nebo průměr ekvivalentní koule, tj. koule která má stejný poměr objemu a vnějšího povrchu). Obrázek znázorňuje výsledky pro dva typy částic v SPSC.



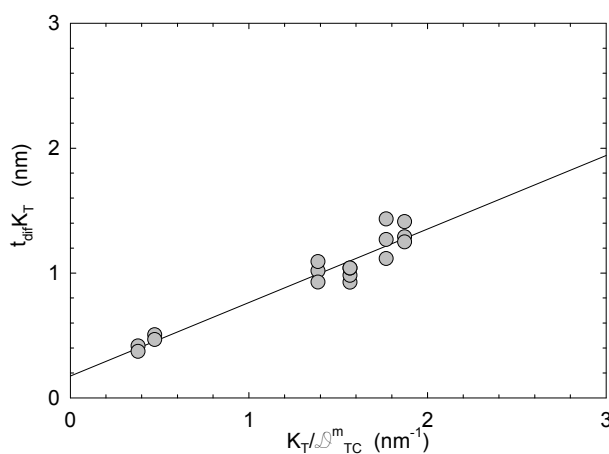
Pro  $D_{TC}^{ef}$  platí rovnice

$$\frac{1}{D_{TC}^{ef}} = \frac{1}{\langle r \rangle \psi K_T} + \frac{1}{\psi D_{TC}^m},$$

kterou lze upravit do tvaru

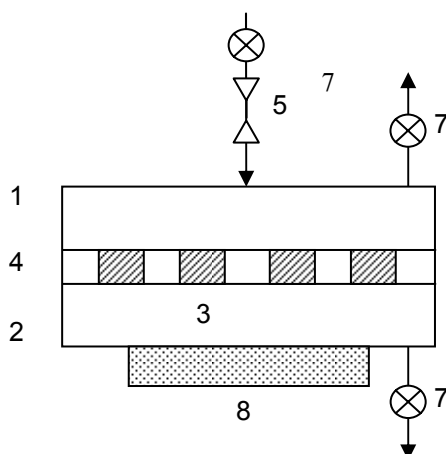
$$t_{dif} K_T = \frac{(d_p/2)^2 \beta}{\langle r \rangle \psi} + \frac{(d_p/2)^2 \beta}{\psi} \frac{K_T}{D_{TC}^m}.$$

To umožňuje snadné grafické určení transportních parametrů  $\psi$  a  $\langle r \rangle \psi$  z efektivních difuzních koeficientů  $D_{TC}^{ef}$ . V obrázku jsou tyto koeficienty vyneseny v souřadnicích  $t_{dif} K_T$  proti  $K_T / D_{TC}^m$ . Transportní parametry se vyhodnotí z úseku a směrnice získané přímkové závislosti

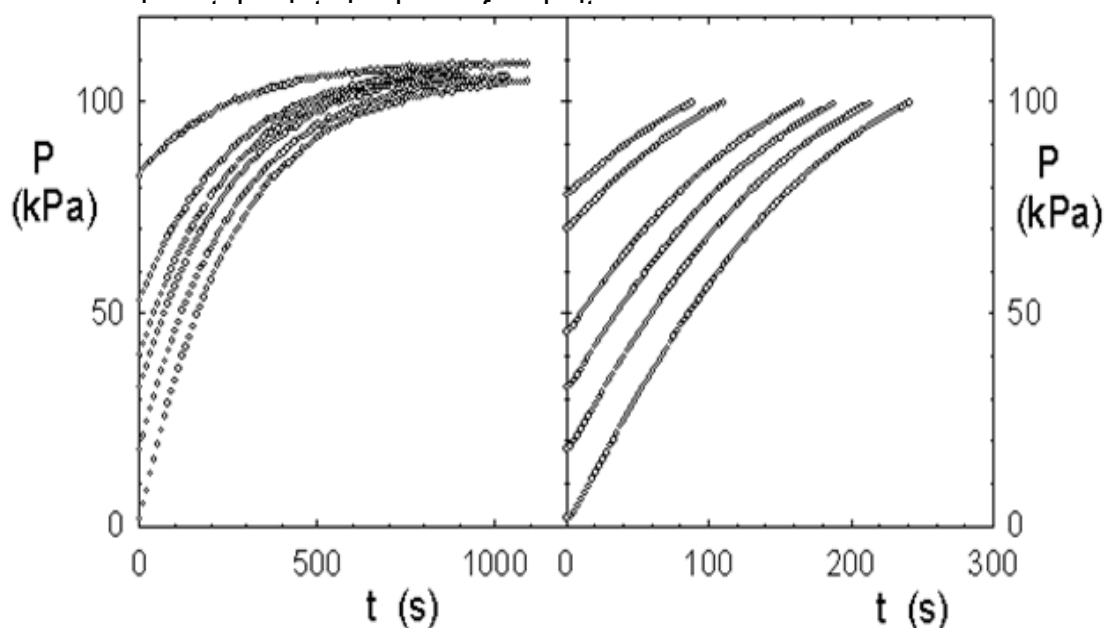


## DYNAMICKÁ PERMEAČNÍ CELA

Transportní parametry  $\langle r \rangle \psi$  a  $\langle r^2 \rangle \psi$  lze získat i vyhodnocením permeačních měření za neustáleného stavu. Potřebná permeační cela je na obrázku. Cela se skládá ze dvou oddílů (1, 2), oddělených nepropustnou přepážkou (4) s otvory pro porézní částice (3). Ke spodnímu oddílu cely je připojen snímač tlaku (8). Cela je rovněž opatřena vstupními a výstupními přívody plynu použitého pro permeaci.



Po evakuaci se oba oddíly cely naplní permeačním plynem na počáteční tlak  $P^0$ . Na počátku měření se tlak v horním oddílu zvýší (např. na atmosférický tlak) a udržuje se konstantní,  $P^{\text{horní}}$ . Snímač tlaku ve spodním oddílu sleduje zvyšování tlaku,  $P(t)$ , z  $P^0$  až na  $P^{\text{horní}}$ . Tento postup se opakuje pro řadu tlaků  $P^0$  a pro několik permeujících plynů (např.  $\text{H}_2$ ,  $\text{He}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{Ar}$ ). Obrázek ilustruje závislosti  $P(t)$  pro permeaci argonu ve dvou vzorcích lišících se distribucí pórů.



Podobně jako u pseudostacionární dynamické cely lze zanedbat akumulaci plynu v pórech zkoumaných válcových částic, tj. předpokládat že platí.

$$dN^p/dx = 0. \text{ Integrací Darcyho rovnice } N^p = -B \frac{\partial p/R_g T}{\partial x} \text{ s dosazeným}$$

vztahem  $B = \langle r \rangle \psi K + \langle r^2 \rangle \psi \frac{\rho}{8\eta}$  se dostaneme k výrazu pro hustotu

molárního permeačního toku

$$N^p(t) N^p(t) R_g T L = (P^u - P(t)) \left[ \langle r \rangle \psi K + \frac{\langle r^2 \rangle \psi}{16\eta} (P^u + P(t)) \right]$$

Časová změna tlaku ve spodním oddílu cely o objemu  $V_{\text{dolní}}$  získaná integrací látkové balance spodního oddílu spojené s výrazem pro  $N^p(t)$

$$\frac{dP}{dt} = \frac{S}{V_{\text{dolní}}} N^p R_g T$$

vede k popisu časové závislosti tlaku v tomto oddílu.

$$P(t) = \frac{E(t) P^{\text{horní}} - (a + b P^{\text{horní}}) (P^{\text{horní}} - P^o)}{E + b (P^{\text{horní}} - P^o)}$$

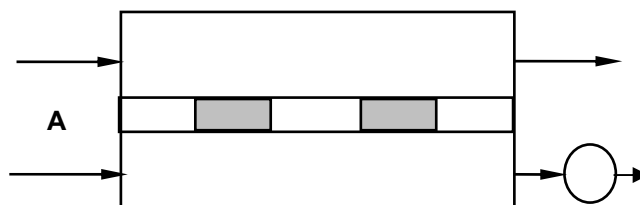
kde

$$E(t) = \left[ a + b (P^{\text{horní}} + P^o) \right] \exp \left[ (a + 2b P^{\text{horní}}) \frac{S}{V_{\text{dolní}} L} t \right]; \quad a = \langle r \rangle \psi K_T, \quad b = \frac{\langle r^2 \rangle \psi}{16\eta}$$

Minimalizací součtu čtverců odchylek mezi experimentálním a vypočteným  $P(t)$  se dají určit parametry  $\langle r \rangle \psi$  a  $\langle r^2 \rangle \psi$ .

## Dynamická modifikace Wicke-Kallenbachovy cely

Wicke-Kallenbachova difuzní cely se dá použít i jiným způsobem než pro sledování protiproudé binární difuze: do horní i dolní části cely proudí stejný plyn, C, a do vstupního proudu horního oddílu se nastříkne impuls plynu T. Detektor, citlivý na složku T, na výstupu ze **spodní** části cely pak registruje výstupní pík T.



Tuto odezvu lze porovnat s teoretickou předpovědí a tím zjistit parametry  $\psi$  a  $\langle r \rangle \psi$ . Tato předpověď vychází z látkové bilance složky T v pórech

$$\varepsilon \frac{\partial \mathbf{c}(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[ \mathbf{F}^{-1}(\mathbf{c}(x,t)) \frac{\partial \mathbf{c}(x,t)}{\partial x} \right]$$

a řešení je poměrně složité (za povšimnutí stojí, že se vyžaduje inverse matice  $\mathbf{F}$ ; podrobnosti o této matici jsou v Dodatku). Jestliže místo

konstitutivní rovnice zahrnuté v této bilanci,  $\mathbf{F}^{-1}(\mathbf{c}(x,t)) \frac{\partial \mathbf{c}(x,t)}{\partial x}$ , uijíme

jednoduchý Fickův zákon, lze bilanci řešit pomocí Laplaceovy transformace.

Pokud průtokové rychlosti plynu C v obou částech cely jsou velmi vysoké a impuls plynu T je Diracovým pulsem, lze snadno určit první absolutní moment výstupního signálu z detektoru.

$$\mu_1 = \frac{L^2 \varepsilon}{6D_{TV}^e} + \frac{V^{\text{horní}}}{F^{\text{horní}}} + \frac{V^{\text{dolní}}}{F^{\text{dolní}}}$$

L značí délku tablet v přepážce,  $V^{\text{horní}}$  a  $V^{\text{dolní}}$  jsou objemy částí cely a  $F^{\text{horní}}$  a

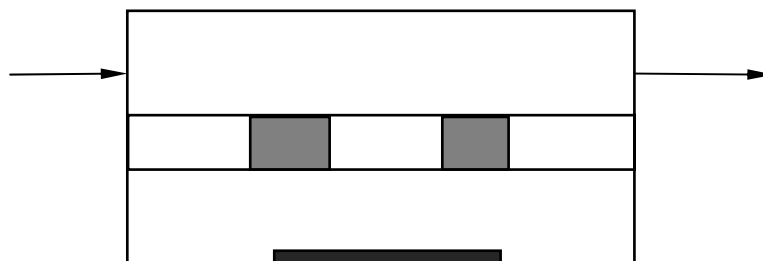
$F^{\text{dolní}}$  jsou objemové průtokové rychlosti C v těchto částech,  $D_{TV}^e$  je efektivní

difuzní koeficient páru T-C. Z odezвовých křivek pro různé páry T-C lze z

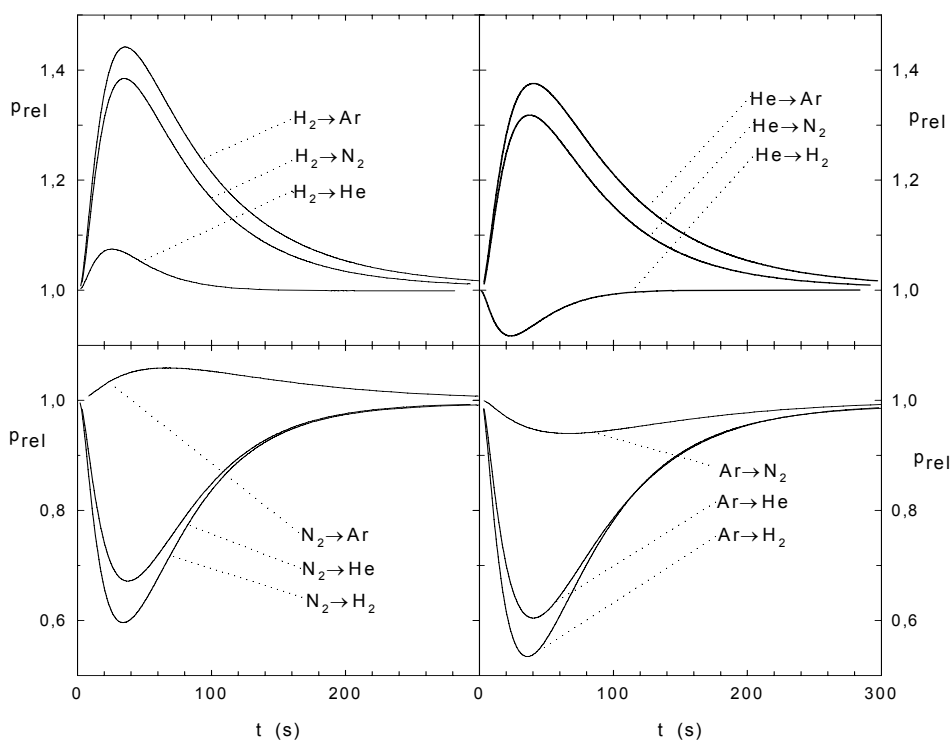
příslušných efektivních difuzních koeficientů vyhodnotit transportní parametry.

## Kombinovaná difuze a permeace

Difuzní cela na obrázku se dá použít ke sledování současného difuzního transportu např. v binární soustavě plynů A-B. Spodní část cely je uzavřená a opatřena sledovačem tlaku. Horní částí cely protéká jeden plyn (např. A), dokud se nezaplní i spodní část. Na počátku sledování tlaku ve spodní části se **skokem** zamění vstupující plyn A za jiný plyn, B.



Jestliže plyny A a B **nemají** stejné molekulové hmotnosti a protože není zajištěn stejný tlak v obou částech cely, dojde k porušení Grahamova zákona a výměna plynu A ve spodní části za plyn A z horní části nastává kombinací difuze a permeace. To se projevuje přechodnou změnou tlaku ve spodní části cely. Obrázek ilustruje získané tlakové závislosti pro různé páry plynů pro případ průmyslového katalyzátoru ICI 52/1.



---

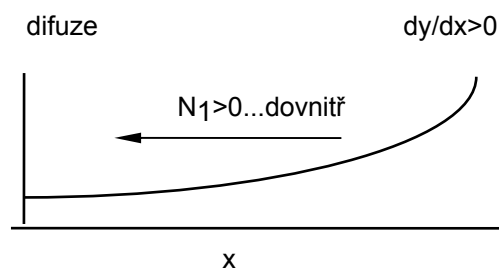
Modelování tlakových křivek  $P(t)$  vychází z látkové balance jako v případě modifikované Wicke-Kallenbachovy cely. Při použití příslušných počátečních a okrajových podmínek lze pak parciální diferenciální rovnici vyřešit např. metodou konečných diferencí. Všechny tři transportní parametry  $\psi$ ,  $\langle r \rangle \psi$  a  $\langle r^2 \rangle \psi$ , pak lze získat porovnáním experimentálních a vypočtených  $P(t)$  závislostí. Vhodnější možností je ověřování transportních parametru získaných čistě difusními nebo permeačními metodami.

## DODATEK\*

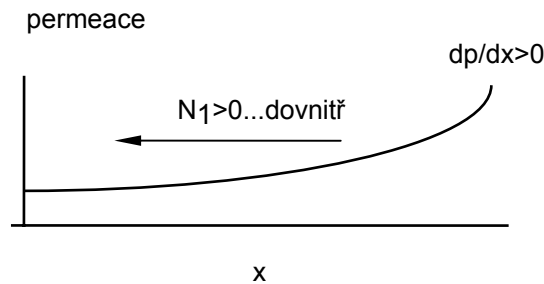
### Odvození maticové formulace MTPM a DGM

Znaménková konvence:

Klesá-li molární zlomek složky od povrchu ( $x=L$ ) do středu ( $x=0$ ), je **gradient molárního zlomku kladný**. Přitom zavedeme, že **difuzní tok složky**, který míří **do částice** je také **kladný**.



Klesá-li tlak od povrchu ( $x=L$ ) do středu ( $x=0$ ), je **gradient tlaku kladný**. Přitom zavedeme, že **permeační tok složky**, který míří **do částice** je také **kladný**.



Celková hustota toku,  $N_i$ , sleduje stejný směr.

### MTPM

Pro difuzní hustoty toků,  $N_i^d$ , platí modifikovaná Maxwelllova-Stefanova rovnice. Znaménko + na LHS je podle znaménkové dohody.

$$c \frac{dy_i}{dx} = \frac{N_i^d}{D_i^k} + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{y_j N_i^d - y_i N_j^d}{D_{ij}^m} \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (1)$$

\*) V Dodatku jsou rovnice číslovány.



Pro permeační hustotu toku,  $N_i^f$ , platí modifikovaná Darcyho rovnice. Efektivní permeabilitní koeficient,  $B_i$ , je podle modifikované Weberovy rovnice, různý pro různé složky směsi. Znaménko + na LHS je podle znaménkové dohody.

$$N_i^f = B_i y_i \left( \frac{dc}{dx} \right) \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (2)$$

Pro celkovou hustotu toku,  $N_i$ , platí

$$N_i = N_i^d + N_i^f \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (3)$$

Odvození rovnic pro  $dy_i/dx$ :

1. Do M-S difuzní rovnice se dosadí za  $N_i^d$ :

$$N_i^d = N_i - N_i^f \quad (4)$$

2. Za  $N_i^f$  se dosadí z Darcyho rovnice

$$c \frac{dy_i}{dx} = \frac{N_i}{D_i^k} + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{y_j N_i - y_i N_j}{D_{ij}^m} - \frac{B_i y_i}{D_i^k} \frac{dc}{dx} - \frac{dc}{dx} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{y_j B_i y_i - y_i B_j y_j}{D_{ij}^m} \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (5)$$

Úpravou a přičtením  $y_i dc/dx$  na obě strany rovnice (5) se dostane

$$\frac{dc_i}{dx} = \frac{N_i}{D_i^k} + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{y_j N_i - y_i N_j}{D_{ij}^m} - y_i \frac{dc}{dx} \left[ \frac{B_i}{D_i^k} + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{y_j (B_i - B_j)}{D_{ij}^m} - 1 \right] \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (6)$$

Označme

$$\delta_i = 1 - \frac{B_i}{D_i^k} - \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{y_j (B_i - B_j)}{D_{ij}^m} \quad (7)$$

takže rov. (6) má tvar

$$\frac{dc_i}{dx} = \frac{N_i}{D_i^k} + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{y_j N_i - y_i N_j}{D_{ij}^m} + y_i \delta_i \frac{dc}{dx} \quad (8)$$

$$i = 1, 2, \dots, n$$

Protože  $\sum c_i = c$ , dostane se sečtením rovnic (8) pro  $c dy_i/dx$  pro  $i=1, 2, \dots, n$

$$\frac{dc}{dx} = \sum_{j=1}^n \frac{N_j}{D_j^k} + \frac{dc}{dx} \sum_{j=1}^n y_j \delta_j \quad (9)$$

kde

$$\sum_{j=1}^n y_j \delta_j = 1 - \sum \frac{y_i B_j}{D_j^k}$$

odtud

$$\frac{dc}{dx} = \frac{\sum_{j=1}^n N_j / D_j^k}{\sum_{j=1}^n y_j B_j / D_j^k} \quad (10)$$

Označíme

$$\beta \equiv \sum_{j=1}^n y_j B_j / D_j^k \quad (11)$$

rov. (10) pak lze přepsat

$$\frac{dc}{dx} = \frac{\sum_{j=1}^n N_j / D_j^k}{\beta} \quad (12)$$

Označme dále

$$\alpha_i \equiv \frac{\delta_i}{\beta} \quad (13)$$

Po dosazení za  $dc/dx$  (rov. (12) do rov. (8) se dostane

$$\frac{dc_i}{dx} = \frac{N_i}{D_i^k} + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{y_j N_i - y_i N_j}{D_{ij}^m} + \alpha_i y_i \sum_{j=1}^n \frac{N_j}{D_j^k} \quad (14)$$

Úpravou (rozepsání druhého členu na RHS)

$$\frac{dc_i}{dx} = \frac{N_i}{D_i^k} + N_i \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{y_j}{D_{ij}^m} - y_i \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{N_j}{D_{ij}^m} + \alpha_i y_i \sum_{j=1}^n \frac{N_j}{D_j^k} \quad (15)$$

Poslední člen se rozepíše jako

$$\alpha_i y_i \sum_{i=1}^n \frac{N_i}{D_i^k} = \frac{N_i \alpha_i y_i}{D_i^k} + \alpha_i y_i \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{N_j}{D_j^k}$$

Rov. (15) je pak

$$\frac{dc_i}{dx} = \frac{N_i}{D_i^k} + N_i \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{y_j}{D_{ij}^m} - y_i \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{N_j}{D_{ij}^m} + \frac{N_i \alpha_i y_i}{D_i^k} + \alpha_i y_i \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{N_j}{D_j^k} \quad (16)$$

Úpravou

$$\frac{dc_i}{dx} = N_i \left( \frac{1 + \alpha_i y_i}{D_i^k} + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{y_j}{D_{ij}^m} \right) + y_i \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n N_j \left( \frac{\alpha_i}{D_j^k} - \frac{1}{D_{ij}^m} \right) \quad (17)$$

Dá se tedy psát

$$\frac{dc_i}{dx} = N_i f_{ii} + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n N_j f_{ij} \quad (18)$$

kde

$$f_{ii} = \left( \frac{1 + \alpha_i c_i}{D_i^k} + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{c_j}{c D_{ij}^m} \right) \quad i = j \quad (19)$$

$$f_{ij} = c_i \left( \frac{\alpha_i}{c D_j^k} - \frac{1}{c D_{ij}^m} \right) \quad i \neq j \quad (20)$$

a podle rov. (7), (11), (13)

$$\alpha_i = \frac{1 - \frac{B_i}{D_i^k} - \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{c_j (B_i - B_j)}{c D_{ij}^m}}{\sum_{j=1}^n \frac{c_j B_j}{c D_j^k}} \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (21)$$

Vektorový zápis modifikované Maxwellovy-Stefanovy rovnice pro kombinovaný transport (difuze a permeace) tedy je

$$\frac{d\mathbf{v}}{dx} = \mathbf{F}\mathbf{N} \quad (22)$$

kde  $(n \times 1)$  vektor  $\mathbf{v} = [c_1, c_2, \dots, c_n]^T$ ,  $(n \times 1)$  vektor  $\mathbf{N} = [N_1, N_2, \dots, N_n]^T$ , a  $(n \times n)$

matice  $\mathbf{F} = \{f_{ij}\}$

$$f_{ii} = \left( \frac{1}{D_i^k} + \frac{\alpha_i c_i}{c D_i^k} + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{c_j}{c D_{ij}^m} \right) \quad i = 1, \dots, n \quad (23)$$

$$f_{ij} = \left( \frac{\alpha_i c_i}{c D_j^k} - \frac{c_i}{c D_{ij}^m} \right) \quad i = 1, \dots, n; j = 1, \dots, n; i \neq j \quad (24)$$

kde

$$\alpha_i = \frac{1 - \frac{B_i}{D_i^k} - \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{c_j(B_i - B_j)}{cD_{ij}^m}}{\sum_{j=1}^n \frac{c_j B_j}{cD_j^k}} \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (21)$$

## DGM

Pro difuzní hustoty toků,  $N_i^d$ , platí modifikovaná Maxwelllova-Stefanova rovnice ve tvaru DGM s hnací silou  $dc_i/dx$ . Znaménko + na LHS je podle znaménkové dohody.

$$\frac{dc_i}{dx} = \frac{N_i^d}{D_i^k} + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{y_j N_i^d - y_i N_j^d}{D_{ij}^m} \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (1)$$

Pro permeační hustotu toku,  $N_i^f$ , platí Darcyho rovnice. Efektivní permeabilitní koeficient,  $B$ , je stejný pro různé složky směsi. Znaménko + na LHS je podle znaménkové dohody.

$$N_i^f = By_i \left( \frac{dc}{dx} \right) \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (2)$$

Pro celkovou hustotu toku,  $N_i$ , platí

$$N_i = N_i^d + N_i^f \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (3)$$

Odvození rovnic pro  $dc_i/dx$ :

1. Do M-S difuzní rovnice se dosadí za  $N_i^d$ :

$$N_i^d = N_i - N_i^f \quad (4)$$

2. Za  $N_i^f$  se dosadí z Darcyho rovnice

$$\frac{dc_i}{dx} = \frac{N_i}{D_i^k} + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{y_j N_i - y_i N_j}{D_{ij}^m} - \frac{By_i}{D_i^k} \frac{dc}{dx} - \frac{dc}{dx} B \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{y_j y_i - y_i y_j}{D_{ij}^m} \quad (5)$$

$$i = 1, 2, \dots, n$$

Úpravou (poslední člen na RHS = 0)

$$\frac{dc_i}{dx} = \frac{N_i}{D_i^k} + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{y_j N_i - y_i N_j}{D_{ij}^m} - y_i \frac{dc}{dx} \frac{B}{D_i^k} \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (6)$$

Označme

$$\delta_i = \frac{B}{D_i^k} \quad (7)$$

takže rov. (6) má tvar

$$\frac{dc_i}{dx} = \frac{N_i}{D_i^k} + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{y_j N_i - y_i N_j}{D_{ij}^m} - y_i \frac{dc}{dx} \delta_i \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (8)$$

Protože  $\sum c_i = c$  (a tudíž  $\sum dc_i/dx = dc/dx$ ), dostane se sečtením rovnic (8) pro  $dc_i/dx$  pro  $i=1, 2, \dots, n$

$$\frac{dc}{dx} = \sum_{j=1}^n \frac{N_j}{D_j^k} - \frac{dc}{dx} \sum_{j=1}^n y_j \delta_j \quad (9)$$

odtud

$$\frac{dc}{dx} = \frac{\sum_{j=1}^n N_j / D_j^k}{1 + \sum_{i=1}^n y_i \delta_i} \quad (10)$$

Označíme

$$\beta \equiv 1 + \sum_{i=1}^n y_i \delta_i \quad (11)$$

rov. (10) pak lze přepsat

$$\frac{dc}{dx} = \frac{\sum_{j=1}^n N_j / D_j^k}{\beta} \quad (12)$$

Označme dále

$$\alpha_i \equiv \frac{\delta_i}{\beta} \quad (13)$$

Po dosazení za  $dc/dx$  (rov. (12) do rov. (8) se dostane

$$\frac{dc_i}{dx} = \frac{N_i}{D_i^k} + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{y_j N_i - y_i N_j}{D_{ij}^m} - \alpha_i y_i \sum_{j=1}^n \frac{N_j}{D_j^k} \quad (14)$$

Po rozepsání druhého členu na RHS

$$\frac{dc_i}{dx} = \frac{N_i}{D_i^k} + N_i \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{y_j}{D_{ij}^m} - y_i \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{N_j}{D_{ij}^m} - \alpha_i y_i \sum_{j=1}^n \frac{N_j}{D_j^k} \quad (15)$$

poslední člen na RHS se rozepíše jako

$$\alpha_i y_i \sum_{j=1}^n \frac{N_j}{D_j^k} = \frac{N_i \alpha_i y_i}{D_i^k} + \alpha_i y_i \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{N_j}{D_j^k}$$

Rov. (15) je pak

$$\frac{dc_i}{dx} = \frac{N_i}{D_i^k} + N_i \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{y_j}{D_{ij}^m} - y_i \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{N_j}{D_{ij}^m} - \frac{N_i \alpha_i y_i}{D_i^k} - \alpha_i y_i \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{N_j}{D_j^k} \quad (16)$$

Po vytknutí hustot toků

$$\frac{dc_i}{dx} = N_i \left( \frac{1 - \alpha_i y_i}{D_i^k} + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{y_j}{D_{ij}^m} \right) + y_i \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n N_j \left( -\frac{\alpha_i}{D_j^k} - \frac{1}{D_{ij}^m} \right) \quad (17)$$

Dá se tedy psát

$$\frac{dc_i}{dx} = N_i f_{ii} + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n N_j f_{ij} \quad (18)$$

kde

$$f_{ii} = \left( \frac{1 - \alpha_i c_i}{D_i^k} + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{c_j}{c D_{ij}^m} \right) \quad i = j \quad (19)$$

$$f_{ij} = -c_i \left( \frac{\alpha_i}{c D_j^k} + \frac{1}{c D_{ij}^m} \right) \quad i \neq j \quad (20)$$

a podle rov. (7), (11), (13)

$$\alpha_i = \frac{\frac{B}{D_i^k}}{1 + B \sum_{j=1}^n \frac{c_j}{c D_j^k}} \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (21)$$

Vektorový zápis modifikované Maxwellovy-Stefanovy rovnice pro kombinovaný transport (difuze a permeace) podle DGM tedy je

$$\frac{d\mathbf{v}}{dx} = \mathbf{F}\mathbf{N} \quad (22)$$

kde  $(n \times 1)$  vektor  $\mathbf{v} = [c_1, c_2, \dots, c_n]^T$ ,  $(n \times 1)$  vektor  $\mathbf{N} = [N_1, N_2, \dots, N_n]^T$ , a  $(n \times n)$  matice  $\mathbf{F} = \{f_{ij}\}$

$$f_{ii} = \left( \frac{1 - \alpha_i c_i}{D_i^k} + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{c_j}{c D_{ij}^m} \right) \quad i = 1, \dots, n \quad (23)$$

$$f_{ij} = -c_i \left( \frac{\alpha_i}{cD_j^k} + \frac{1}{cD_{ij}^m} \right) \quad i = 1, \dots, n; j = 1, \dots, n; i \neq j \quad (24)$$

kde

$$\alpha_i = \frac{B}{D_i^k} \frac{1}{1 + B \sum_{j=1}^n \frac{c_j}{cD_j^k}} \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (25)$$

<b>MTPM</b>	<b>DGM</b>
$\mathbf{c}' = [c_1', \dots, c_n']$ $\mathbf{N} = [N_1, \dots, N_n]$ $\mathbf{F} = \{f_{ij}\}$ $\mathbf{c}' = \mathbf{F}\mathbf{N}$	$\mathbf{c}' = [c_1', \dots, c_n']$ $\mathbf{N} = [N_1, \dots, N_n]$ $\mathbf{F} = \{f_{ij}\}$ $\mathbf{c}' = \mathbf{F}\mathbf{N}$
$f_{ii} = \frac{1 + \alpha_i c_i}{D_i^k} + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{c_j}{cD_{ij}^m} \quad i = 1, \dots, n$	$f_{ii} = \frac{1 - \alpha_i c_i}{D_i^k} + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{c_j}{cD_{ij}^m} \quad i = 1, \dots, n$
$f_{ij} = c_i \left( \frac{\alpha_i}{cD_i^k} - \frac{1}{cD_{ij}^m} \right)$ $i = 1, \dots, n; j = 1, \dots, n; i \neq j$	$f_{ij} = -\frac{c_i}{c} \left( \frac{\alpha_i}{cD_i^k} + \frac{1}{cD_{ij}^m} \right)$ $i = 1, \dots, n; j = 1, \dots, n; i \neq j$
$\alpha_i = \frac{1 - \frac{B_i}{D_i^k} - \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{c_j (B_i - B_j)}{cD_{ij}^m}}{\sum_{j=1}^n \frac{c_j B_j}{cD_j^k}} \quad i = 1, \dots, n$	$\alpha_i = \frac{B}{D_i^k} \frac{1}{1 + B \sum_{j=1}^n \frac{c_j}{cD_j^k}} \quad i = 1, \dots, n$

Znaménková konvence:

Pro geometrickou souřadnici ze středu částice k vnějšímu povrchu je hustota toku kladná, míří-li tok do částice

### Modifikovaná Weberova rovnice

Weberova rovnice modifikovaná pro mnohasložkovou směs má tvar (Schneider; Chem. Eng. Sci. 33, 1311 (1978))

$$B_i = D_i^k \frac{\omega v_i + K_i}{1 + K_i} + \frac{\langle r^2 \rangle \psi}{8\mu} p$$

kde  $\omega$  je numerický koeficient ( $\omega = 3\pi/16, \pi/4, \dots$ ),  $v_i$  je odmocnina z relativní molekulové váhy

$$v_i = \sqrt{\frac{M_i}{\bar{M}}} \quad \bar{M} = \sum_{i=1}^n y_i M_i$$

$K_i$  je Knudsenovo číslo složky  $i$  v  $n$ -složkové směsi  $K_i = \frac{\lambda_i}{2\langle r \rangle}$

$\lambda_i$  je střední volná dráha molekul  $i$  v  $n$ -složkové směsi molekul  $i$  v  $n$ -složkové směsi.

Bylo odvozeno, že  $\frac{1}{\lambda_i} = \sum_{j=1}^n \frac{y_j}{\lambda_{ij}}$ , kde  $\frac{1}{\lambda_{ij}} = \pi A c \sigma_{ij}^2 \sqrt{\frac{M_i}{M_{ij}^*}}$ .  $A$  je Avogadrovo číslo,

$\sigma_{ij}$  je kolizní průměr páru  $i$ - $j$ .  $M_{ij}^*$  je redukovaná molekulová váha páru  $i$ -

$$j \frac{1}{M_{ij}^*} = \frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j}$$

Na  $\lambda_{ij}$  ( $\lambda_{ij} \neq \lambda_{ji}$ ) lze nahlížet jako na střední volnou dráhu molekul  $i$  v čisté složce  $j$  (tracer-binary-mean-free-path).  $\lambda_{ij}$  je pak střední volná dráha molekul  $i$  v čisté složce  $i$  (self-mean-free-path)

Pro Knudsenovo číslo složky  $i$  v  $n$ -složkové směsi proto platí

$$\frac{1}{K_i} = \sum_{j=1}^n \frac{y_j}{K_{ij}}$$

kde

$$\frac{1}{K_{ij}} = 2\pi A \langle r \rangle c \sigma_{ij}^2 \sqrt{\frac{M_i}{M_{ij}^*}}$$

Podobně jako u střední volné dráhy lze zde uvažovat o Knudsenově čísle stopy látky  $i$  v čisté složce  $j$ . Pokud  $i = j$ , jde o Knudsenovo číslo složky  $i$  v čisté látce  $i$ .