

А.А. Жох, П.Е. Стрижак

## АНОМАЛЬНАЯ ДИФФУЗИЯ МЕТАНОЛА В ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЮЩЕМ КАТАЛИЗАТОРЕ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ МЕТАНОЛА

Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского Национальной академии наук Украины  
пр-т Науки, 31, Киев, 03028, Украина, E-mail: al.zhokh@gmail.com

Впервые показано, что диффузия метанола в зерне катализатора  $H\text{-ZSM-5}/Al_2O_3$  является аномальной и описывается уравнением диффузии с дробной производной по времени, а режим транспорта метанола является суб-диффузионным. Цель данной работы – описание экспериментальных данных массопереноса метанола в зерне цеолитсодержащего катализатора синтеза олефинов из метанола на основании решений уравнения диффузии второго закона Фика и уравнения диффузии с дробной производной по времени. В работе использован мезопористый катализатор на основе цеолита  $H\text{-ZSM-5}$  и оксида алюминия с массовым соотношением цеолита к оксиду алюминия 3/1. Транспорт метанола изучен с использованием разработанного метода исследования процессов массопереноса в твердых пористых телах в проточном режиме, который основан на импульсном насыщении пористого образца, установленного в диффузионной ячейке, адсорбтом с дальнейшим хроматографическим анализом изменения количества десорбированного адсорбата во времени. Пористый образец устанавливается в диффузионной ячейке таким образом, что половина его поверхности заблокирована для доступа адсорбата, что позволяет применять граничные условия второго рода для решения уравнения диффузии. В результате проведения исследования получены зависимости относительной концентрации метанола на границе зерна катализатора во времени. Полученные экспериментальные зависимости на всей временной оси проанализированы на основании аналитического решения уравнения диффузии второго закона Фика, однако корреляции между теоретическими решениями и экспериментальными данными являются очень низкими. Асимптотический анализ экспериментальных данных, линеаризованных на больших временах в соответствии с решением уравнения обычной диффузии, показал, что уравнение второго закона Фика является неприменимым для описания полученных экспериментальных данных, поскольку тангенс угла наклона экспериментальных данных существенно отличается от теоретического значения, равного единице. В то же время анализ экспериментальных данных, линеаризованных на больших временах в логарифмических координатах, в соответствии с решением уравнения диффузии с дробной производной по времени, свидетельствует о хорошем совпадении между теоретическим решением и экспериментальными данными. Рассчитанные значения дробной размерности и дробного коэффициента диффузии не зависят от экспериментальных условий, то есть являются индивидуальной характеристикой пары пористое тело – диффузат и могут быть обусловлены адсорбцией метанола на поверхности катализатора. Значения дробной размерности меньше единицы, что свидетельствует о реализации суб-диффузионного режима транспорта, который является замедленным по сравнению с обычной диффузией. На основании анализа массопереноса метанола в зерне цеолитсодержащего катализатора установлено, что решения уравнения диффузии с дробной производной по времени намного лучше описывают экспериментальные данные по сравнению с решениями обычного уравнения диффузии. Значения коэффициентов диффузии и дробной размерности, рассчитанные для больших времен массопереноса, соответствуют значениям коэффициентов диффузии и дробной размерности, полученным анализом массопереноса на всей временной оси. Установлено, что массоперенос метанола в зерне катализатора протекает в медленном суб-диффузионном режиме. Экспериментальное подтверждение наличия аномальной диффузии является фундаментальным для теоретического понимания процессов массопереноса и моделирования, а также для практического применения при решении инженерных задач.

**Ключевые слова:** диффузия, аномальная диффузия, дробная диффузия, метанол, цеолит  $H\text{-ZSM-5}$

### ВВЕДЕНИЕ

Уравнение диффузии с дробной производной по времени описывает процессы массопереноса, для которых характерны эффекты памяти, обусловленные временными

нелокальностями [1]. Наличие таких нелокальностей объясняется разницей между временными интервалами прыжков диффундирующих частиц [2] и является характерным для броуновского движения, которое не описывается Винеровским процессом [3]. В

этом случае среднеквадратическое смещение частиц нелинейно зависит от времени, а второе уравнение Фика непригодно для описания такого аномального диффузионного процесса [1].

Аномальная диффузия может быть описана уравнением с дробной производной по времени. В зависимости от показателя степени временной производной, аномальный массоперенос может быть медленнее (значение показателя степени от 0 до 1) или быстрее (значение показателя степени от 1 до 2) обычной диффузии [4]. Такой тип массопереноса часто встречается во фрактальных пористых структурах [5]. Статистическое распределение плотности вероятности в случае аномальной диффузии часто описывают в рамках модели случайных длинных временных прыжков или процесса Леви, которые описываются дробным уравнением диффузии [6].

Применение уравнения аномальной диффузии с дробной производной по времени исследовано для ряда физических и биологических систем [7, 8]. В ряде работ моделирование процессов транспорта проведено 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 массопереноса хлорид-ионов в почве по сравнению с обычным уравнением диффузии [9]. Похожие результаты получены для диффузии перегретых ионов в плазме, движение которых происходит в соответствии с законом Леви [11].

Изучение диффузии в пористых телах, например, в зерне цеолитсодержащего катализатора, является важной задачей для ряда промышленных процессов, в т.ч. депарафинизации и изомеризации углеводородов, получения углеводородов из метанола, поскольку увеличение скорости массопереноса является важным для повышения эффективности таких процессов. Цеолитсодержащие катализаторы на основе цеолита H-ZSM-5 и оксида алюминия являются перспективными промышленными катализаторами синтеза углеводородов из метанола [12]. На данный момент транспорт

метанола в порах цеолитсодержащего катализатора не изучен.

Целью данной работы является описание экспериментальных данных с использованием моделей массопереноса на основании уравнений диффузии Фика и уравнения диффузии с дробной производной по времени при исследовании транспорта метанола в мезопористом зерне цеолитсодержащего катализатора реакции синтеза углеводородов из метанола, а также выбор модели, корректно описывающей экспериментальную кинетику массопереноса на основе сопоставления полученных данных.

## ТЕОРИЯ

**Уравнения диффузии Фика и с дробной производной по времени.** Кинетику диффузии описывают вторым законом Фика, который, по сути, является законом сохранения массы вещества:

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2}, \quad (1)$$

где  $C$  – линейная концентрация, моль/см;  $t$  – время, с;  $D$  – коэффициент молекулярной диффузии, независящий от времени, координаты и концентрации, см<sup>2</sup>/с;  $x$  – координата, см.

Для аномальной диффузии обычная производная по времени заменена производной по времени дробного порядка:

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

где  $K$  – дробный коэффициент диффузии, см<sup>2</sup>/с <sup>$\alpha$</sup> ;  $\alpha$  – дробная размерность. Дробная производная задана в соответствии с определением Капуто [13]:

$$\frac{\partial^\alpha C(x,t)}{\partial t^\alpha} = \frac{1}{\Gamma(m-\alpha)} \int_0^t (t-\tau)^{m-\alpha-1} \frac{\partial^m C(x,\tau)}{\partial \tau^m} d\tau, \quad (3)$$

где  $m = 1$ , если  $0 < \alpha < 1$  и  $m = 2$  если  $1 < \alpha < 2$ ,  $\Gamma(m-\alpha)$  – гамма-функция Эйлера от аргумента  $(m-\alpha)$ .

**Решение уравнений диффузии.** Для решения уравнений диффузии использованы граничные условия, физический смысл

которых отвечает заданной конфигурации эксперимента. На левой границе задано условие второго рода:

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0. \quad (4)$$

На правой границе задано условие третьего рода:

$$-D \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=L} = \gamma (C(L, t) - S C_g(t)), \quad (5)$$

где  $\gamma$  – коэффициент проницаемости, см/с;  $S$  – площадь поперечного сечения зерна, см<sup>2</sup>;  $L$  – толщина зерна, см,  $C_g(t)$  – объемная концентрация газа в камере устройства для исследований процессов массопереноса (см. раздел 3), моль/см<sup>3</sup>. В условиях эксперимента  $S C_g(t) \ll C(L, t)$ , поэтому граничное условие (5) можно переписать в следующем виде:

$$-D \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=L} = \gamma C(L, t). \quad (5a)$$

Для заданных граничных условий методом разделения переменных получено приближенное решение уравнения (1) на правой границе зерна пористого тела, применимое к массопереносу на больших временах [14]:

$$C(L, t) = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \exp \left[ -D t \left( \frac{\frac{\pi}{2} + \pi(n-1)}{L} \right)^2 \right], \quad (6)$$

где  $A_n$  – коэффициент, который определяется начальным условием задачи. Следует отметить, что изменение коэффициента  $A_n$  в зависимости от начального условия не влияет на временную зависимость убыли концентрации на границе зерна пористого тела.

Для граничных условий (4)–(5), в соответствии с методом разложения Адомиана [15–17], можно получить приближенное решение уравнения диффузии с дробной производной по времени на правой границе зерна:

$$C(L, t) = \sum_{n=1}^{\infty} A_n E_{\alpha} \left[ -K t^{\alpha} \left( \frac{\frac{\pi}{2} + \pi(n-1)}{L} \right)^2 \right], \quad (7)$$

где  $E_{\alpha}$  – функция Миттаг-Леффлера [18]. Очевидно, что при  $\alpha=1$  уравнение (7) упрощается до уравнения (6).

Асимптотическое решение уравнения (2) получено следующим образом. Пространственным преобразованием Фурье и временными прямыми и обратными преобразованиями Лапласа уравнения (2) можно получить следующее уравнение для функции Миттаг-Леффлера на больших временах [19], [20]:

$$C(k, t) = E_{\alpha}(-K k^2 t^{\alpha}) = \frac{1}{K k^2 t^{\alpha} \Gamma(m + \alpha)}, \quad (8)$$

Обратным преобразованием Фурье получена асимптотическая функция Грина  $G$  для больших времен:

$$G(x, t) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{x}{\Gamma(m - \alpha) K t^{\alpha}}, \quad (9)$$

Решения дифференциальных уравнений с помощью функции Грина для заданных граничных условий обычно записываются в рамках интегральной формулы [14]:

$$C(x, t) = \int_0^x [G(x, t, \varepsilon) + G(x, t, -\varepsilon)] C_0(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (10)$$

где  $G_I(x, t, \varepsilon)$  отвечает  $G_I(x - \varepsilon, t)$ , а  $\varepsilon$  – свертка единичной массы.

Подставляя уравнение (9) в уравнение (10), получаем приближенное решение уравнения диффузии с дробной производной по времени для больших времен на правой границе зерна (в точке  $L$ ):

$$C(L, t) = C_0 \frac{L^2 \sqrt{2\pi}}{K t^{\alpha} \Gamma(m - \alpha)}. \quad (11)$$

В случае если  $\alpha=1$ , уравнение (11) упрощается до уравнения (6), поскольку функция Миттаг-Леффлера отвечает экспоненциальной функции, как и в случае обычной диффузии [18]. Из вышеизложенного следует, что для аномальной диффузии изменение концентрации диффузата во времени при больших временах

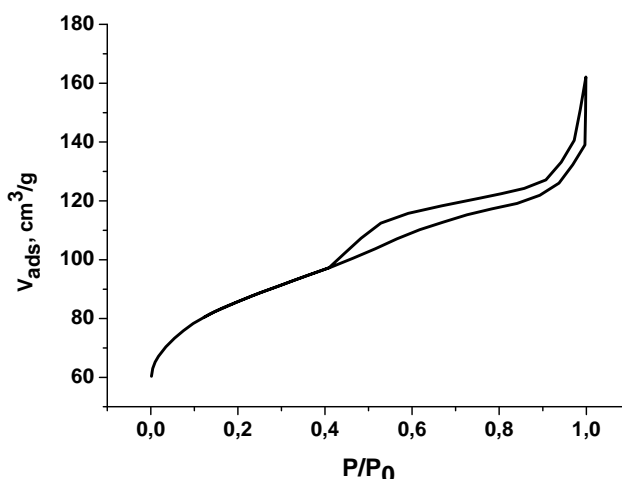
не является экспоненциальным, в отличие от нормальной фиковской диффузии.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Пористый материал.** Образец катализатора получили в соответствии со следующей методикой. Гидроксид алюминия получаем осаждением из раствора нитрата алюминия гидроксидом натрия. Отмытый от электролита гидроксид алюминия смешивали с водной суспензией цеолита H-ZSM-5 с расчетом, чтобы массовое соотношение оксида алюминия к цеолиту в готовом катализаторе составляло 1/3. Полученную суспензию упаривали при 80 °С до тех пор, пока вязкость смеси позволила сформировать зерно путем экструзии. Зерно катализатора формовали на фильтре диаметром 10 мм, сушили при 80 °С на протяжении 4 ч, а затем

прокаливали при 550 °С также на протяжении 4 ч.

Зерно катализатора охарактеризовали с помощью изотермы адсорбции-десорбции жидкого азота, полученной на приборе Sorptomatic 1990. Удельную площадь поверхности и объем пор рассчитывали по изотермам адсорбции для дегазированного образца катализатора. Изотерма адсорбции показана на рис. 1. Изотерма адсорбции относится к IV-типу, что является типичным для мезопористых тел с порами размером 2–50 нм. Зерно катализатора имеет объем пор 0.20 см<sup>3</sup>/г; удельную площадь поверхности 314 м<sup>2</sup>/г; энтальпию адсорбции 71 кДж/моль; средний диаметр пор 3.0 нм; объем микропор по Дубинину и Радускевичу 0.105 см<sup>3</sup>/г; объем микропор по Липпенсу и де Буру 0.055 см<sup>3</sup>/г, площадь поверхности мезопор 174 м<sup>2</sup>/г.



**Рис. 1.** Изотерма адсорбции-десорбции азота при 77 К на образце синтезированного катализатора с отношением цеолита H-ZSM-5 к оксиду алюминия 3/1

**Экспериментальная установка.** Для проведения исследования использован хроматограф ЛХМ-72, в который вместо хроматографической колонки установлено устройство для изучения массопереноса в твердых пористых телах в проточном режиме [21]. Схематически устройство для изучения процессов массопереноса в твердых пористых телах в проточном режиме показано на рис. 2.

Транспорт спирта изучали при температуре 343 К и скорости потока газ-носителя (аргон) 40 см<sup>3</sup>/мин. Количество спирта, внесенного в устройство, составляло

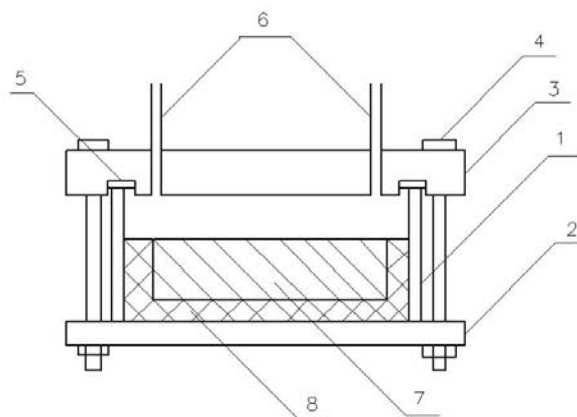
0.5 и 1.0 мкл. Линейный размер (толщина) зерна катализатора составлял 4 мм.

**Модель расчёта материального баланса метанола.** Допустим, что процессы транспорта в устройстве описываются вторым законом Фика при граничных условиях (4) – (5). Тогда материальный баланс газа в устройстве определяется разницей концентраций газа, что истекает из устройства и поступает в устройство из пор зерна катализатора:

$$\frac{dC_g}{dt} = \frac{\gamma(S C_g(t) - C(L, t)) - v C_g(t)}{V}, \quad (12)$$

где  $V$  – свободный объем устройства,  $\text{см}^3$ ;  $v$  – скорость потока газа-носителя,  $\text{см}^3/\text{с}$ . На основании уравнения (12) можно рассчитать изменение линейной концентрации метанола на правой границе зерна пористого тела во

времени. Для расчета  $C(L,t)$  значение  $\gamma$  было принято равным  $17 \text{ см/с}$ , исходя из методики определения значения  $\gamma$ , приведенной в работе [22].

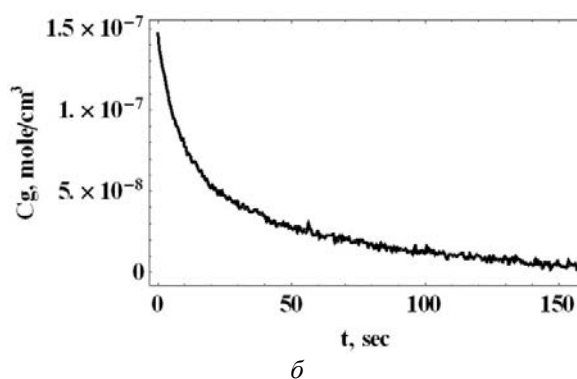
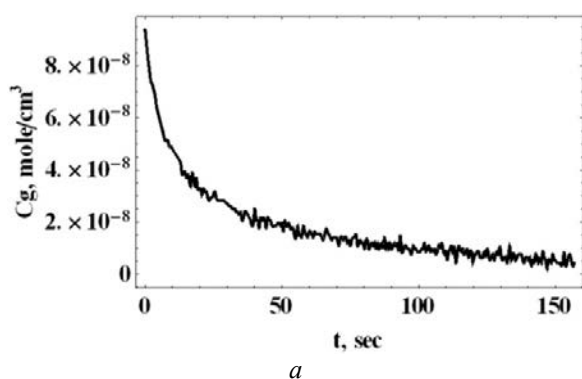


**Рис. 2.** Схема устройства для изучения процессов массопереноса: 1 – корпус, 2 – днище, 3 – крышка, 4 – болт крепления, 5 – герметическая прокладка, 6 – трубки подвода и отвода газа, 7 – образец катализатора, 8 – инертный непористый материал

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальные зависимости концентрации спирта от времени в газовой фазе устройства представлены на рис. 3 *а* и 3 *б* для двух различных концентраций метанола. Экспериментальные кривые отображают транспорт спирта из пор зерна катализатора. После ввода пробы спирта большая его часть адсорбируется на

поверхности катализатора за очень короткий промежуток времени. Все побочные явления, такие как адсорбция, прохождение фронта спирта через газовую фазу устройства, конвекция в газовой фазе, а также другие возможные явления, кроме диффузии, протекают в течение небольшого промежутка времени и определяются прохождением фронта спирта через зерно катализатора.



**Рис. 3.** Концентрация метанола в газовой фазе устройства для исследования массопереноса в твердых пористых телах для 0.5 (*а*) и 1.0 мкл (*б*) спирта

На основании уравнения (12) рассчитывали линейную концентрацию газа на верхней границе зерна катализатора для двух разных концентраций спирта. Увеличение количества

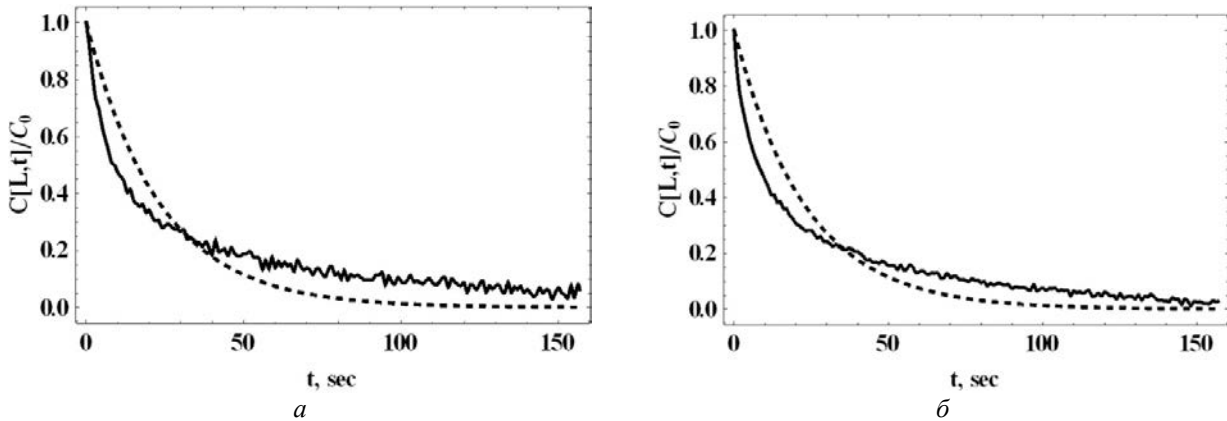
спирта приводит к увеличению начальной концентрации спирта  $C(L,0)$ .

На рис. 4 *а* и 4 *б* приведены экспериментальные данные, описанные с помощью

аналитического решения уравнения обычной фиковской диффузии (6). Экспериментальные данные приведены как концентрация на границе  $C(L,t)$ , нормализованная к начальной концентрации спирта, т.е. к концентрации в момент времени  $t = 0$   $C(L,0) = C_0$ .

Из данных, приведенных на рис. 4 а и 4 б, следует, что экспериментальные данные принципиально могут быть описаны вторым

уравнением диффузии Фика. Однако это не может служить прямым доказательством того, что массоперенос метанола является фиковским, поскольку между экспериментальными данными и теоретическим решением может наблюдаться случайное совпадение. Поэтому для установления режима массопереноса необходим асимптотический анализ.



**Рис. 4.** Экспериментальные данные (линия с шумом) и аналитические решения уравнения (1) (пунктирная линия) для 0.5 мкл (а) и 1.0 мкл (б) метанола. Значение коэффициента диффузии для обоих количеств метанола составляет  $(7 \pm 1) \cdot 10^{-4}$  см<sup>2</sup>/с. Коэффициенты корреляции кривых 75.2 (а) и 80.5 % (б)

Исходя из уравнений (6) и (11) на больших временах решения уравнения диффузии могут быть линеаризованы в полулогарифмических и логарифмических координатах соответственно для обычной и аномальной диффузии. Используя только первый член суммы (6) ( $n = 1$ , членами высшего порядка малости можно пренебречь) линеаризованное уравнение записывается следующим образом для решения уравнения обычной диффузии:

$$\ln \left[ \frac{C(L,t)}{C_0} \right] = \ln[A] - \frac{D \pi^2}{4L^2} t, \quad (13)$$

и для решения уравнения аномальной диффузии:

$$\ln \left[ \frac{C(L,t)}{C_0} \right] = \ln \left[ \frac{L^2 \sqrt{2\pi}}{K \Gamma(m - \alpha)} \right] - \alpha \ln t. \quad (14)$$

Из уравнений (13)–(14) можно рассчитать значение коэффициента диффузии, дробного коэффициента диффузии, а также дробной размерности, используя экспериментальные

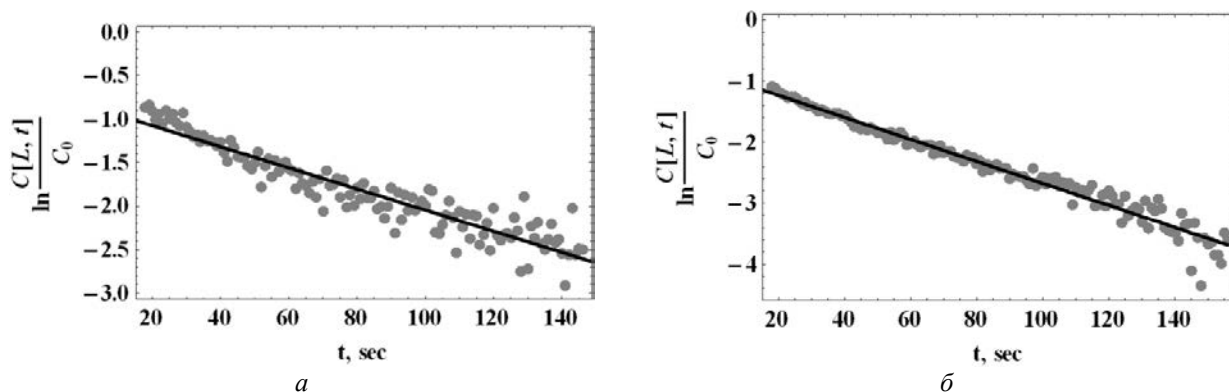
значения тангенсов угла наклона и отрезков, отсекаемых на оси ординат. На рис. 5 а и 5 б показано экспериментальные данные, линеаризованные на основании уравнения (13), откуда можно сделать заключение, что уравнение (13) принципиально может описать экспериментальные данные независимо от начальной концентрации спирта.

Также следует отметить, что наличие инструментальных ошибок, а также шума в экспериментальных данных может существенно изменять значения отрезка, отсекаемого на оси ординат, при незначительных изменениях тангенса угла наклона прямой. Поэтому для обычной диффузии необходимо определить показатель временной производной непосредственно из тангенса угла наклона. Для этого необходимо еще раз прологарифмировать уравнение (13):

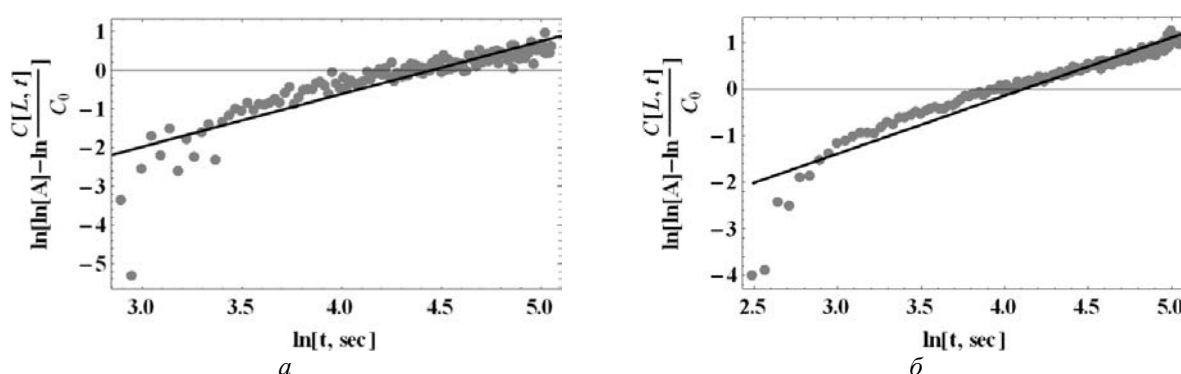
$$\ln \left[ \ln[A] - \ln \left[ \frac{C(L,t)}{C_0} \right] \right] = \ln \left[ \frac{D \pi^2}{4L^2} \right] + \ln t. \quad (15)$$

Для уравнения (15) тангенс угла наклона равен единице. На рис. 6 а и 6 б показана линейаризация экспериментальных данных в логарифмических координатах на основании уравнения (15). Тангенс угла наклона

экспериментальных данных существенно отличается от единицы, что может свидетельствовать об аномальности изученного процесса массопереноса метанола.



**Рис. 5.** Линейаризация экспериментальных данных в логарифмических координатах в соответствии с уравнением (13) для 0.5 (а) и 1.0 мкл (б) спирта. Для (а) линейное уравнение:  $y = -0.83 - 0.012x$ . Для (б) линейное уравнение:  $y = -0.87 - 0.018x$



**Рис. 6.** Линейаризация экспериментальных данных в логарифмических координатах в соответствии с уравнением (15) для 0.5 (а) и 1.0 мкл (б) спирта. Для (а) линейное уравнение:  $y = -6.07 + 1.36x$ . Для (б) линейное уравнение:  $y = -5.13 + 1.25x$

На рис. 7 а и 7 б продемонстрирована линейаризация экспериментальных данных в логарифмических координатах на основании уравнения (14). Экспериментальные данные намного лучше описываются уравнением (14), в отличие от аналогичной линейаризации на основании второго закона диффузии Фика.

Описание экспериментальных данных на основании решения (7) показано на рис. 8 а и 8 б. Результаты, приведенные на этих рисунках, свидетельствуют о том, что массоперенос метанола в изученных системах качественно и количественно описывается решением (7). Рассчитанные значения дробного коэффициента диффузии и дробной размерности

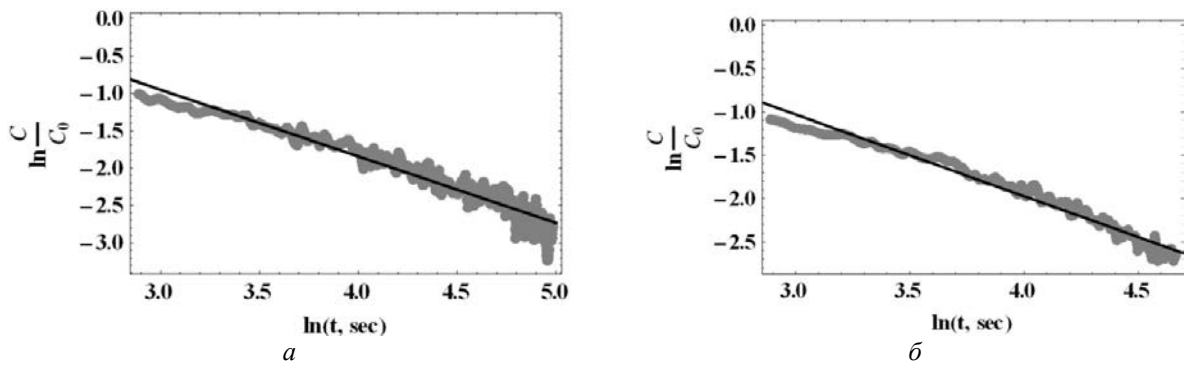
соответствуют значениям, полученным на основании асимптотического анализа.

Следует также отметить, что соотношение квадрата линейного расстояния к коэффициенту диффузии (как для обычного, так и дробного), которое соответствует времени удержания диффузата, свидетельствует о различиях между теоретическими и экспериментальными значениями времени удержания. Такое несоответствие может быть обусловлено неэквивалентностью между линейным размером зерна и глубиной проникновения молекул метанола внутрь зерна. Решения уравнений массопереноса учитывают

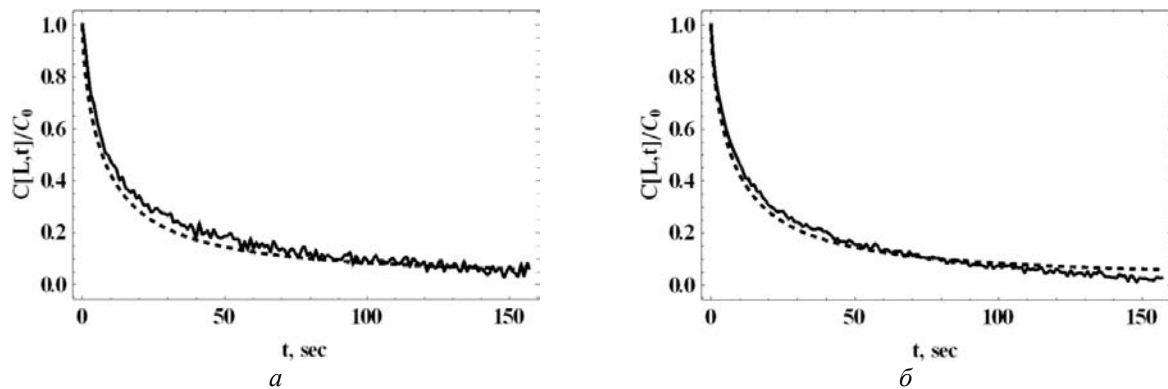
толщину зерна как длину прохождения молекул диффузата в пористом теле. В то же время, длина проникновения молекул диффузата в пористое тело не обязательно равна линейному размеру пористого тела.

Рассчитанные значения дробного коэффициента диффузии находятся в пределах  $0.003\text{--}0.008\text{ см}^2/\text{с}^\alpha$  для 0.5 и 1.0 мкл метанола. Наличие отклонений в значении дробного коэффициента диффузии может быть обусловлено адсорбцией спирта на поверхности катализатора или инерционным эффектом транспорта частиц спирта [23, 24]. Уменьшение значения дробного коэффициента диффузии при увеличении

начальной концентрации спирта можно объяснить тем, что увеличение поверхностной концентрации спирта имеет место при высшей начальной концентрации, как показано в работе [25], и ведет к уменьшению длины прыжков молекул спирта. Также при увеличении вводимой концентрации метанола возможны процессы полимолекулярной адсорбции спирта на поверхности зерна катализатора. С увеличением концентрации молекул в адсорбционном слое уменьшается длина их свободного пробега и вероятность длинных прыжков [26].



**Рис. 7.** Линеаризация экспериментальных данных в логарифмических координатах в соответствии с уравнением (14) для 0.5 (а) и 1.0 мкл (б) спирта. Для (а) линейное уравнение:  $y = 1.72 - 0.89x$ . Для (б) линейное уравнение:  $y = 1.80 - 0.94x$



**Рис. 8.** Экспериментальные данные (линия с шумом) и решения уравнения диффузии с дробной производной по времени (пунктирная линия) для 0.5 (а) и 1.0 мкл (б) метанола. Значения дробного коэффициента диффузии и дробной размерности для обоих количеств метанола составляют  $0.0030 \pm 0.0005\text{ см}^2/\text{с}^\alpha$  и 0.7. Коэффициенты корреляции кривых 97.0 (а) и 98.6 % (б)

Значения дробной размерности, полученные для всей временной зависимости, а также путем асимптотического анализа при больших временах для разных начальных

концентраций спирта, находятся в пределах  $0.7\text{--}0.94$ , что отвечает аномально медленному суб-диффузионному режиму транспорта. Аномальный транспорт может быть



интерпретирован в рамках модели случайных блужданий, которая описывает случайный сдвиг частиц и учитывает длительность прыжка и время ожидания частицы, перед тем как сделать следующий прыжок [27]. Такой случайный процесс не описывается гауссовым распределением в отличие от обычной диффузии. В случае дробной диффузии каждая длительность прыжка является независимой от предыдущего прыжка [8]. Вследствие этого распределение время ожидания является степенной функцией нецелого порядка. Таким образом, в уравнении диффузии временная производная целого порядка заменена на производную дробного порядка.

Согласно литературным данным, для определения наличия аномального транспорта в реальных физических процессах, а также расчёта значения коэффициента диффузии экспериментальную кинетику массопереноса описывают на основании решений соответственного уравнения массопереноса, которые в случае второго закона диффузии Фика линеаризуют как функцию количества диффузата от корня квадратного времени. Коэффициент диффузии определяют из отрезка на оси ординат [28]. Нужно учитывать, что такая линеаризация не всегда является корректной, как показано в нашей работе. Значительная разница в значениях отрезка на оси ординат и тангенса угла наклона являются индикаторами возможного наличия аномальной диффузии в изучаемой системе.

Полученное значение дробной размерности для массопереноса метанола в зерне катализатора в определении дробной производной Капуто отвечает значению степени распределения случайных промежутков времени, на которые молекулы

задерживаются на определённых активных центрах на поверхности пористого тела. Гильфер [29] показал, что только для производной Капуто выполняется закон сохранения массы для дробного уравнения диффузии, поскольку не все случайные длинные прыжки со степенным распределением нецелого порядка отвечают уравнению диффузии с дробной производной по времени [30]. Такое нецелое степенное распределение интервалов времени, на которые молекулы спирта задерживаются на одном центре на поверхности пористого тела, могут быть обусловлены адсорбцией спирта на цеолите и оксиде алюминия, а также энергетической ненасыщенностью соответствующих сорбционных центров [25].

## ВЫВОДЫ

На основании анализа массопереноса метанола в зерне цеолитсодержащего катализатора установлено, что решения уравнения диффузии с дробной производной по времени намного лучше описывают экспериментальные данные по сравнению с решениями обычного уравнения диффузии. Значения коэффициентов диффузии и дробной размерности, рассчитанные для больших времен массопереноса, соответствуют аналогичным значениям, полученным анализом массопереноса на всей временной оси.

Установлено, что массоперенос метанола в зерне катализатора протекает в медленном суб-диффузионном режиме. Экспериментальное подтверждение наличия аномальной диффузии является фундаментальным для теоретического понимания процессов массопереноса и моделирования, а также для практического применения при решении инженерных задач.

## Аномальна дифузія метанолу в цеолітвмісному каталізаторі одержання вуглеводнів з метанолу

О.О. Жох, П.Є. Стрижак

Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського Національної академії наук України  
пр-т Науки, 31, Київ, 03028, Україна, al.zhokh@gmail.com

Вперше показано, що дифузія метанолу у зерні каталізатора  $H\text{-ZSM-5}/\text{Al}_2\text{O}_3$  є аномальною та описується рівнянням дифузії із дробовою похідною за часом, а режим транспорт метанолу є суб-дифузійним. Метою даною роботи є опис експериментальних даних масоперенесення метанолу в зерні цеолітвмісного каталізатора синтезу олефінів з метанолу на підставі рішень рівняння дифузії другого закону Фіка та рівняння дифузії із дробовою похідною за часом. В роботі використано мезопористий каталізатор на основі цеоліту  $H\text{-ZSM-5}$  та оксиду алюмінію з масовим співвідношенням цеоліту до оксиду алюмінію 3/1. Транспорт метанолу вивчено з використанням розробленого методу дослідження процесів масопереносу у твердих пористих тілах у проточному режимі, який заснований на імпульсному насиченні пористого зразка, встановленого до дифузійної комірки, адсорбатом із подальшим хроматографічним аналізом зміни кількості десорбованого адсорбату в часі. Пористий зразок встановлюється у дифузійній комірці таким чином, що половина поверхні його заблокована для доступу адсорбату, що дозволяє застосовувати граничні умови другого роду для рішення рівняння дифузії. В результаті проведення дослідження одержано залежності відносної концентрації метанолу на межі зерна каталізатора від часу. Одержані експериментальні залежності на всій часовій осі проаналізовані на підставі аналітичного рішення рівняння дифузії другого закону Фіка, проте кореляції між теоретичними рішеннями та експериментальними даними є дуже низькими. Асимптотичний аналіз експериментальних даних, лінеаризованих на великих часах у логарифмічних координатах згідно рішення рівняння звичайної дифузії, засвідчив, що рівняння другого закону Фіка є незастосовним до опису одержаних експериментальних даних, оскільки тангенс кута нахилу експериментальних даних суттєво відрізняється від теоретичного значення, яке дорівнює одиниці. В той же час аналіз експериментальних даних, лінеаризованих на великих значеннях часу у логарифмічних координатах згідно рішення рівняння дифузії з дробовою похідною за часом, свідчить про високу відповідність між теоретичним рішенням та експериментальними даними. Розраховані значення дробової розмірності та дробового коефіцієнта дифузії не залежать від експериментальних умов, тобто є індивідуальною характеристикою пари пористе тіло – дифузат та можуть бути обумовлені адсорбцією метанолу на активних центрах на поверхні каталізатора. Значення дробової розмірності є меншим за одиницю, що свідчить про реалізацію суб-дифузійного режиму транспорту, який є уповільненим порівняно зі звичайною дифузією. На підставі аналізу масоперенесення метанолу в зерні цеолітвмісного каталізатора встановлено, що рішення рівняння дифузії із дробовою похідною за часом набагато краще описують експериментальні дані порівняно з рішеннями звичайного рівняння дифузії. Значення коефіцієнтів дифузії та дробових розмірностей, розраховані на великих значеннях часу масоперенесення, відповідають значенням коефіцієнтів дифузії та дробових розмірностей, одержаних шляхом аналізу масоперенесення на всій часовій осі. Встановлено, що масоперенесення метанолу в зерні каталізатора перебігає у повільному суб-дифузійному режимі. Експериментальне підтвердження наявності аномальної дифузії є фундаментальним для теоретичного розуміння процесів масоперенесення і моделювання, а також для застосування при вирішенні інженерних задач.

**Ключові слова:** дифузія, аномальна дифузія, дробова дифузія, метанол, цеоліт  $H\text{-ZSM-5}$

## Anomalous diffusion of methanol in zeolite-containing catalyst for methanol to hydrocarbons conversion

A.A. Zhokh, P.E. Strizhak

L.V. Pisarzhevskii Institute of Physical Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine  
31 prospect Nauki, Kyiv, 03028, Ukraine, al.zhokh@gmail.com

For the first time, it is demonstrated that the methanol diffusion in the  $H\text{-ZSM-5}/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst pellet is anomalous and is described by the time-fractional diffusion equation. The regime of the methanol transport is sub-diffusive. The aim of the present work is a description of the experimental data of the methanol transport through the pellet of the zeolite-containing

*catalyst for olefins synthesis from the methanol based on the solutions of the diffusion equation of the second Fick's law of diffusion and the time-fractional diffusion equation. In this work, the mesoporous catalyst based on zeolite H-ZSM-5 and alumina with zeolite/alumina ratio 3/1 by mass is used. The methanol transport has been studied using the developed method of mass transfer process investigation in the porous solid media in flow regime. The method is based on the porous sample saturation by a pulse of the adsorbate. The porous sample is installed to the diffusion cell. Adsorbate quantity evolution versus time is chromatographically analyzed. The porous sample is installed to the diffusion cell so that half of its surface is impermeable for adsorbate which allows applying the von Neumann boundary conditions to solve the diffusion equation. The investigation resulted in the obtaining the relative concentration decay versus time on the boundary of the catalyst pellet. The obtained experimental dependences are analyzed on the whole temporal scale using the analytic solution of the diffusion equation based on the second Fick's law of diffusion. However, the correspondence between the theoretical solution and the experimental data is very poor. The asymptotic analysis of the experimental data in the long-time range linearized in the logarithmic coordinates according to the solution of the standard diffusion equation has demonstrated that the equation for the second Fick's law of diffusion is inapplicable to a description of the obtained experimental data because the slope of the experimental data is far from the theoretical one which is equal to unity. On the other, an hand analysis of the experimental data in the long-time range linearized in the logarithmic coordinates according to the solution of the time-fractional diffusion equation revealed the high correlation between the theoretical solution and the experimental data. The calculated values of the fractional order and the fractional diffusion coefficient are independent on the experimental conditions. This means that these characteristics are individual for each pair of the porous media and diffusate and may be associated with the methanol adsorption on the active sites on the surface of the catalyst. The fractional order value is lower than unity, which reveals the presence of the sub-diffusive regime of transport, which is slower comparing to the standard diffusion. Based on the analysis of the methanol mass transfer in the pellet of the zeolite-containing catalyst, it is found that the solution of the time-fractional diffusion equation gives good fit to the experimental data comparing to the solution of the standard diffusion equation. The values of the diffusion coefficients and the fractional orders calculated on the long times are equal to the values estimated for the whole temporal range. It is found that the methanol transfer in the catalyst pellet occurs in the slow sub-diffusive regime. The experimental evidence of the presence of an anomalous diffusion is fundamental for the theoretical understanding the mass transfer process and modeling as well as for application during solving the engineering problems.*

**Keywords:** diffusion, anomalous diffusion, fractional diffusion, methanol, zeolite H-ZSM-5

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Metzler R., Klafter J. The random walk's guide to anomalous diffusion: a fractional dynamics approach // Phys. Rep. – 2000. – V. 339, N 1. – P. 1–77.
2. Podlubny I. Geometric and physical interpretation of fractional integration and fractional differentiation // Fract. Calc. Appl. Anal. – 2002. – V. 5, N 4. – P. 367–386.
3. Ibe O.C. Elements of random walk and diffusion processes. – Hoboken: John Wiley & Sons, 2013. – 253 p.
4. Ciesielski M., Leszczynski J. Numerical simulations of anomalous diffusion // Comput. Methods Mech. – 2003. – V. June 3–6. – P. 1–5.
5. O'Shaughnessy B., Procaccia I. Diffusion on fractals // Phys. Rev. A. – 1985. – V. 32, N 5. – P. 3073–3083.
6. Paradisi P., Cesari R., Mainardi F., Tampieri F. The fractional fick's law for non-local transport processes // Physica A. – 2001. – V. 293, N 1–2. – P. 130–142.
7. Cázares-Ramírez R.-I., Espinosa-Paredes G. Time-fractional telegraph equation for hydrogen diffusion during severe accident in BWRs // J. King Saud Univ. – 2016. – V. 28, N 1. – P. 21–28.
8. Hapca S., Crawford J.W., Macmillan K. et al. Modelling nematode movement using time-fractional dynamics // J. Theor. Biology. – 2007. – V. 248, N 1. – P. 212–224.
9. Pachepsky Y., Benson D., Rawls W. Simulating scale-dependent solute transport in soils with the fractional advective–dispersive equation // Soil Sci. Soc. Am. J. – 2000. – V. 64, N 4. – P. 1234–1243.
10. Anderson A. N., Crawford J.W., McBratney A.B. On diffusion in fractal soil structures // Soil Sci. Soc. Am. J. – 2000. – V. 64, N 1. – P. 19–24.
11. Bovet A., Gamarino M., Furno I. et al. Transport equation describing fractional Lévy motion of suprathreshold ions in TORPEX // Nucl. Fusion. – 2014. – V. 54, N 10. – P. 104009.
12. Tian P., Wei Y., Ye M., Liu Z.M. Methanol to olefins (MTO): from fundamentals to commercialization // ACS Catal. – 2015. – V. 5, N 3. – P. 1922–1938.
13. Li C., Qian D., Chen Y. On Riemann-Liouville and Caputo derivatives // Discret. Dyn. Nat. Soc. – 2011. – V. 2011. – P. 1–15.

14. Зельдович Я.Б., Мышкис А.Д. Элементы математической физики. – Москва: Наука, 1973. – 246 с.
15. Ray S.S. Exact solutions for time-fractional diffusion-wave equations by decomposition method // *Physica Scripta*. – 2007. – V. 75, N 1. – P. 53–61.
16. Ray S.S., Bera R.K. Analytical solution of a fractional diffusion equation by adomian decomposition method // *Appl. Math. Comput.* – 2006. – V. 174, N 1. – P. 329–336.
17. Das S. Analytical solution of a fractional diffusion equation by variational iteration method // *Comput. Math. Appl.* – 2009. – V. 57, N 3. – P. 483–487.
18. Haubold H.J., Mathai A.M., Saxena R.K. Mittag-leffler functions and their applications // *J. Appl. Math.* – 2011. – V. 2011. – P. 1–52.
19. Huang F., Liu F. The space-time fractional diffusion equation with caputo derivatives // *J. Appl. Math. Comput.* – 2005. – V. 19, N 1. – P. 179–190.
20. Atkinson C., Osseiran A. Rational solutions for the time-fractional diffusion equation // *SIAM J. Appl. Math.* – 2011. – V. 71, N 1. – P. 92–106.
21. 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.
22. Zhokh A. A., Strizhak P.E. Experimental verification of the time-fractional diffusion of methanol in silica // *J. Appl. Nonlinear Dyn.* – 2017. – V. 6, N 2. – P. 135–151.
23. Rozenbaum V. M., Shapochkina I.V. Analytical representation of the relations of inertial diffusion transport // *JETP Lett.* – 2015. – V. 102, N 4. – P. 248–253.
24. Корочкова Т.Е., Шапочкина И.В., Розенбаум В.М. Влияние инерции на пассивный и активный транспорт наночастиц вдоль границы раздела фаз // *Химия, физика и технология поверхности*. – 2013. – Т. 4, № 4. – С. 427–436.
25. Cruz M.I., Stone W.E.E., Fripiat J.J. The methanol-silica gel system. ii. the molecular diffusion and proton exchange from pulse proton magnetic resonance data // *J. Phys. Chem.* – 1972. – V. 76, N 21. – P. 3078–3088.
26. Брей В.В., Чуйко А.А. Самодиффузия некоторых молекул на поверхности пирогенного кремнезема // *Теорет. эксперим. химия*. – 1989. – Т. 25, № 1. – С. 99–103.
27. Su N. Mass-time and space-time fractional partial differential equations of water movement in soils: theoretical framework and application to infiltration // *J. Hydrol.* – 2014. – V. 519, N B. – P. 1792–1803.
28. Khare R., Millar D., Bhan A. A mechanistic basis for the effects of crystallite size on light olefin selectivity in methanol-to-hydrocarbons conversion on MFI // *J. Catal.* – 2015. – V. 321. – P. 23–31.
29. Hilfer R. Fractional diffusion based on Riemann-Liouville fractional derivatives // *J. Phys. Chem. B.* – 2000. – V. 104, N 16. – P. 3914–3917.
30. Scalas E., Gorenflo R., Mainardi F. Uncoupled continuous-time random walks: solution and limiting behavior of the master equation // *Phys. Rev. E.* – 2004. – V. 69. – P. 011107–011115.

#### REFERENCES

1. Metzler R., Klafter J. The Random Walk's Guide to Anomalous Diffusion: A Fractional Dynamics Approach. *Phys. Rep.* 2000. **339**(1): 1.
2. Podlubny I. Geometric and physical interpretation of fractional integration and fractional differentiation. *Fract. Calc. Appl. Anal.* 2002. **5**(4): 367.
3. Ibe O.C. *Elements of random walk and diffusion processes*. (Hoboken: John Wiley & Sons, 2013).
4. Ciesielski M., Leszczynski J. Numerical simulations of anomalous diffusion. *Comput. Methods Mech.* 2003. **June 3-6**: 1.
5. O'Shaughnessy B., Procaccia I. Diffusion on fractals. *Phys. Rev. A.* 1985. **32**(5): 3073.
6. Paradisi P., Cesari R., Mainardi F., Tampieri F. The fractional fick's law for non-local transport processes. *Physica A.* 2001. **293**(1–2): 130.
7. Cázares-Ramírez R.-I., Espinosa-Paredes G. Time-fractional telegraph equation for hydrogen diffusion during severe accident in BWRs. *J. King Saud Univ.* 2016. **28**(1): 21.
8. Нарца S., Crawford J.W., Macmillan K., Mike J., Wilsonblain M.Y. Modelling nematode movement using time-fractional dynamics. *J. Theor. Biology.* 2007. **248**(1): 212.
9. Pachepsky Y., Benson D., Rawls W. Simulating scale-dependent solute transport in soils with the fractional advective–dispersive equation. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 2000. **64**(4): 1234.
10. Anderson A. N., Crawford J.W., McBratney A.B. On diffusion in fractal soil structures. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 2000. **64**(1): 19.

11. Bovet A., Gamarino M., Furno I. Ricci P., Fasoli A., Gustafson K., Newman D.E., Sánchez R. Transport equation describing fractional Lévy motion of suprathreshold 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 Catal*. 2015. **5**(3): 1922.
13. Li C., Qian D., Chen Y. On Riemann-Liouville and Caputo derivatives. *Discret. Dyn. Nat. Soc.* 2011. **2011**: 1.
14. Zel'dovich Ya.B., Myshkis A.D. *Elements of mathematical physics*. (Moscow: Nauka, 1973). [in Russian].
15. Ray S.S. Exact solutions for time-fractional diffusion-wave equations by decomposition method. *Physica Scripta*. 2007. **75**(1): 53.
16. Ray S.S., Bera R.K. Analytical solution of a fractional diffusion equation by adomian decomposition method. *Appl. Math. Comput.* 2006. **174**(1): 329.
17. Das S. Analytical solution of a fractional diffusion equation by variational iteration method. *Comput. Math. Appl.* 2009. **57**(3): 483.
18. Haubold H.J., Mathai A.M., Saxena R.K. Mittag-Leffler functions and their applications. *J. Appl. Math.* 2011. **2011**: 1.
19. Huang F., Liu F. The space-time fractional diffusion equation with caputo derivatives. *J. Appl. Math. Comput.* 2005. **19**(1): 179.
20. Atkinson C., Osseiran A. Rational solutions for the time-fractional diffusion equation. *SIAM J. Appl. Math.* 2011. **71**(1): 92.
21. Patent UA 103312. Strizhak P.E., Trypolskyi A.I., Zhokh O.O. Equipment for the measurements of the mass transfer parameters in solid porous media in flow regime. 2015.
22. Zhokh A.A., Strizhak P.E. Experimental verification of the time-fractional diffusion of methanol in silica. *J. Appl. Nonlinear Dyn.* 2017. **6**(2): 135.
23. Rozenbaum V.M., Shapochkina I.V. Analytical representation of the relations of inertial diffusion transport. *JETP Lett.* 2015. **102**(4): 248.
24. Korochkova T.E., Shapochkina I.V., Rozenbaum V.M. Impact of inertia on passive and active transport of nanoparticles across phase boundary. *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni*. 2013. **4**(4): 427. [in Russian].
25. Cruz M.I., Stone W.E.E., Fripiat J.J. The methanol-silica gel system. ii. the molecular diffusion and proton exchange from pulse proton magnetic resonance data. *J. Phys. Chem.* 1972. **76**(21): 3078.
26. Brei V.V., Chuiko A.A. Self-Diffusion of Certain Molecules on the Surface of Pyrogenic Silica. *Theor. Exp. Chem.* 1989. **25**(1):99.
27. Su N. Mass-time and space-time fractional partial differential equations of water movement in soils: theoretical framework and application to infiltration. *J. Hydrol.* 2014. **519**(B): 1792.
28. Khare R., Millar D., Bhan A. A mechanistic basis for the effects of crystallite size on light olefin selectivity in methanol-to-hydrocarbons conversion on MFI. *J. Catal.* 2015. **321**: 23.
29. Hilfer R. Fractional diffusion based on Riemann-Liouville fractional derivatives. *J. Phys. Chem. B*. 2000. **104**(16): 3914.
30. Scalas E., Gorenflo R., Mainardi F. Uncoupled continuous-time random walks: solution and limiting behavior of the master equation. *Phys. Rev. E*. 2004. **69**: 011107.

Поступила 06.11.2017, принята 24.04.2018