

П. П. ЗОЛОТАРЕВ

О НЕРАВНОВЕСНОЙ ДИНАМИКЕ АДсорбЦИИ ОДНОГО Вещества с УЧЕТОМ ПРОДОЛЬНОЙ ДИФфуЗИИ

(Представлено академиком М. М. Дубининым 22 XII 1969)

Как показывают теоретические оценки и эксперименты, в частности, опытные данные последних лет ⁽¹⁾, при динамике адсорбции важную роль играет пульсационный перенос массы адсорбата, связанный с хаотичностью структуры межзернового (порового) пространства, — эффект конвективной диффузии ⁽²⁾. В одномерном случае он может быть учтен введением эффективного коэффициента продольной диффузии D , что приводит к появлению дополнительного члена $(D\partial^2c/\partial x^2)$ в правой части уравнения баланса массы и существенно усложняет расчеты даже для равновесной динамики ⁽³⁾. Для неравновесной динамики изотермической адсорбции одного вещества решение уравнений с учетом продольной диффузии, насколько нам известно, получено лишь для случая линейной изотермы ⁽⁴⁾. Здесь дается приближенное решение этих уравнений с учетом продольной диффузии для произвольной выпуклой изотермы (режим стационарного фронта). Особенно простые формулы получаются в том случае, когда изотерма адсорбции на рассматриваемом участке искривлена не сильно.

Уравнение баланса массы адсорбата с учетом D и граничные условия для фронтальной динамики имеют вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial a}{\partial t} + \frac{\partial c}{\partial t} + u \frac{\partial c}{\partial x} &= D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad a(x, 0) = c(x, 0) = \\ &= a(\infty, t) = c(\infty, t) = 0, \quad c(0, t) = c_0. \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь c и a — концентрации адсорбата в подвижной и неподвижной фазах, u — средняя скорость потока.

В качестве приближенного уравнения кинетики возьмем такое

$$a = f(c) - \tau (df/dc)^2 \partial c / \partial t, \quad (2)$$

где $a = f(c)$ — уравнение изотермы, τ — постоянная размерности t , которая должна, вообще говоря, находиться экспериментально.

Уравнение (2) можно, например, получить, используя развитые в ⁽⁵⁾ представления. Анализ процесса внутренней диффузии для линейной изотермы $a = kc$ показывает, что (2), как и известное уравнение кинетики

$$\partial a / \partial t = \beta [c - \varphi(a)], \quad (*)$$

приближенно описывает его при $t \gg R^2 k / D_0$ (R — размер зерна, D_0 — коэффициент внутренней диффузии).

Заметим, что формально уравнение вида (2) можно получить из (*). Перепишем (*) так:

$$a = f(c - \tau \partial a / \partial t) = f(y), \quad \tau = 1 / \beta. \quad (**)$$

Разлагая правую часть (**) в ряд Тейлора около точки $y = c$ при малых τ и ограничиваясь членами порядка τ , имеем (2). (Малость τ физически означает, что оно мало по сравнению с характерным временем динамики адсорбции.)

Будем искать режим стационарного фронта ⁽⁶⁾ для (1), (2), считая изотерму $a = f(c)$ выпуклой. Подставляя в эти уравнения

$$c = c(z), \quad a = a(z), \quad z = x - vt, \quad (3)$$

получаем

$$-v \frac{da}{dz} + (u - v) \frac{dc}{dz} = D \frac{d^2c}{dz^2}, \quad a = f(c) + \tau v \left(\frac{df}{dc} \right)^2 \frac{dc}{dz}, \quad (4)$$

$$c(-\infty) = c_0, \quad a(-\infty) = a_0, \quad \left. \frac{dc}{dz} \right|_{z=-\infty} = 0, \\ c(\infty) = a(\infty) = \left. \frac{dc}{dz} \right|_{z=\infty} = 0.$$

Интегрирование первого уравнения (4) с использованием граничных условий дает

$$a = (a_0/c_0)c - (D/v)dc/dz, \quad v = uc_0 / (a_0 + c_0). \quad (5)$$

Исключая a из (4) и (5), имеем

$$\frac{dc}{dz} = \psi(c), \quad \psi(c) = v \left[\frac{a_0}{c_0} c - f(c) \right] / D \left[1 + \frac{\tau v^2}{D} \left(\frac{df}{dc} \right)^2 \right], \\ a(c) = \left(f(c) + \frac{\tau v^2}{D} \left(\frac{df}{dc} \right)^2 \left(\frac{a_0}{c_0} \right) c \right) / \left(1 + \frac{\tau v^2}{D} \left(\frac{df}{dc} \right)^2 \right). \quad (6)$$

Из формул (6) следует, что для выпуклой изотермы $dc/dz \leq 0$ ($dc/dz = 0$ при $c = 0$, $c = c_0$, как этого и требуют граничные условия), $(a_0/c_0)c \leq a(c) \leq f(c)$, $a(c_0) = a_0$, $a(0) = 0$ (в согласии с (7)), т. е. режим стационарного фронта для произвольной выпуклой изотермы действительно при выполнении уравнения кинетики (2) существует.

Интегрируя (6) по z , получаем

$$z(c) = \int \frac{dc}{\psi(c)} + B. \quad (7)$$

Формула (7) представляет собой общее выражение для профиля концентрации c в режиме стационарного фронта. После вычисления $c(z)$ распределение $a(z)$ можно легко найти из уравнения (6).

Полученные формулы допускают существенное упрощение, если на рассматриваемом участке $(0, c_0)$ изотерма адсорбции искривлена не сильно. Тогда в коэффициенте при второй производной уравнения (3) можно полагать приближенно, что

$$(df/dc)^2 \approx \gamma^2 = \text{const}, \quad (a_0/c_0) \leq \gamma \leq (df/dc)_0. \quad (8)$$

В частности, можно принять, что γ есть среднее значение (a_0/c_0) и $(df/dc)_0$.

Используя (8), из формулы (6) получаем

$$\psi(c) = \frac{v}{D\delta} \left[a_0 \frac{c}{c_0} - f(c) \right], \quad \delta = 1 + \frac{\tau v^2}{D} \gamma^2. \quad (9)$$

Подставляя (9) в (8), имеем

$$z(c) = \frac{D\delta}{v} \int \frac{dc}{(a_0/c_0)c - f(c)} + B. \quad (10)$$

Таким образом, в случае не сильно искривленной изотермы формула для профиля концентраций становится аналогичной соответствующему выражению для $z(c)$ в случае равновесной динамики адсорбции ⁽⁶⁾. Неравновесность процесса учитывается здесь постоянным множителем $\delta > 1$. При $\delta = 1$ ($\tau = 0$) в (10) имеем случай равновесной динамики.

Отметим, что если изотерма $a = f(c)$ как выпуклая, так и вогнутая, слабо искривлена на $(0, c_0)$, то и в общем случае (а не только для режима стационарного фронта) систему уравнений (1), (2) можно упростить и записать приближенно как

$$\frac{\partial a}{\partial t} + \frac{\partial c}{\partial t} + u \frac{\partial c}{\partial x} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad a \approx f(c) - \tau \gamma^2 \frac{\partial c}{\partial t}, \quad (11)$$

$$a(x, 0) = c(x, 0) = 0, \quad c(0, t) = c_0, \quad a(\infty, t) = c(\infty, t) = 0.$$

В качестве примера рассмотрим изотерму Ленгмюра, которую запишем в виде

$$a = a_* p c' / (1 + p c'), \quad c' = (c / c_0), \quad df/dc = a_* p / c_0 (1 + p c')^2; \\ a_0 / c_0 = a_* p / c_0 (1 + p). \quad (12)$$

Используя (12), имеем

$$[(df/dc)_0 / (a_0 / c_0)] = (1 + p), \quad (df/dc)_0 = a_* p / c_0. \quad (13)$$

При малых p , согласно формуле (10) для ленгмюровской изотермы, приближенно получаем

$$z = \frac{D(1+p)c_0\delta}{a_* p^2 v} [(1+p) \ln(1-c') - \ln c'] + B, \quad (14)$$

$$\delta = 1 + \frac{\tau v^2}{D} \gamma^2.$$

В заключение отметим следующее. Исходя из развитых в (5) представлений, (2) можно получить так. Согласно (5) имеем (τ_* — время запаздывания):

$$a = f[c(t - \tau_*, x)]. \quad (15)$$

Разлагая (15) в ряд Тейлора около точки $y = t$, при малых τ_* находим приближенно

$$a = f(c) - \tau_* (df/dc) \partial c / \partial t. \quad (16)$$

Имея в виду, что $\tau_* = (df/dc)\tau$, получаем (2).

Однако С. Е. Бреслер (5) вместо (2) выписывает другое приближенное уравнение

$$\frac{\partial a}{\partial t} = \left(\frac{df}{dc}\right) \frac{\partial c}{\partial t} - \tau \left(\frac{df}{dc}\right)^2 \frac{\partial^2 c}{\partial t^2}. \quad (17)$$

Легко видеть, что (17), вообще говоря, не эквивалентно (2). Эти уравнения становятся равноценными лишь для линейной изотермы.

Нетрудно показать, что при нахождении формул режима стационарного фронта для (1), (17) даже при $D=0$ возникают противоречия. Если исключить сразу a из (1), (17), как это сделано в (5), а затем искать режим стационарного фронта, то получим, что для его существования нужно чтобы

$$v = u/(1+I), \quad I = \left[\int_0^{\infty} (df/dc)^{-1} dc \right] / \left[\int_0^{\infty} \left(\frac{df}{dc}\right)^{-2} dc \right], \quad v \neq \frac{uc_0}{a_0 + c_0}. \quad (18)$$

Таким образом, скорость v зависит, вообще говоря, от вида изотермы $f(c)$ и не определяется уже известной формулой Шилова. Это противоречит экспериментальным данным. Из уравнения (1) и граничных условий также следует, что

$$v = uc_0 / (a_0 + c_0). \quad (19)$$

Для $D \neq 0$ при таком подходе опять получим, что величина v зависит от типа выпуклой изотермы. Однако в этом случае выражение для v будет отличаться от (18), его не удастся выразить в явном виде. Если же при-

нять (19), то режим стационарного фронта для (1), (17) при произвольной выпуклой изотерме не имеет места.

Автор выражает глубокую благодарность М. М. Дубинину и Л. В. Радужкевичу за обсуждение.

Институт физической химии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
16 XII 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Зиканова, М. М. Дубинин, О. Кадлец, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 510. ² П. П. Золотарев, Л. В. Радужкевич, ДАН, 182, 126 (1968). ³ П. П. Золотарев, Изв. АН СССР, сер. хим., 2403 (1968); 700 (1969); 2045 (1969). ⁴ L. Lapidus, N. R. Amundson, J. Phys. Chem., 56, 984 (1952). ⁵ С. Е. Бреслер, ДАН, 97, 699 (1954). ⁶ В. В. Рачинский, Введение в общую теорию динамики сорбции и хроматографии, «Наука», 1965. ⁷ Я. М. Биксон, ЖФХ, 27, 1530 (1953).