Доклады Академии наук СССР
1970. Том 195, № 6

УДК 542.63+541.183 *ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ*

П. П. ЗОЛОТАРЕВ, Л. В. РАДУШКЕВИЧ

О КИНЕТИКЕ НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ АДСОРБЦИИ

(Представлено академиком М. М. Дубининым 26 II 1970)

В большинстве теоретических исследований по кинетике и динамике физической адсорбции предполагаются изотермические условия, что допустимо лишь при малых концентрациях паров поглощаемого вещества. Однако, увеличение интенсивности физико-химических процессов, в которых используются адсорбенты, приводит к необходимости изучения задач кинетики и динамики (в неподвижных и движущихся слоях зерен адсорбента), когда концентрации адсорбата достаточно велики. В таких условиях происходит существенное тепловыделение, обусловленное процессом адсорбции.

Ряд вопросов теории динамики неизотермической адсорбции был рассмотрен в работах [1–4]. Здесь исследуется кинетика адсорбции в отдельном зерне адсорбента с учетом тепловыделения. Рассматриваются модельные зерна двух типов: сферические и цилиндрические. Показано, что начальная стадия кинетики адсорбции в рассматриваемом цилиндрическом зерне описывается обыкновенными дифференциальными уравнениями, нахождение решения которых значительно проще, чем для исходной системы. Получены формулы, дающие распределение температуры в указанных зернах в случае, когда относительные вариации температуры в процессе адсорбции невелики.

1. Ограничимся рассмотрением наиболее простых случаев цилиндрического зерна длины $2b$, когда боковые поверхности его непроницаемы и теплоизолированы, а также сферического зерна радиуса R.

Для указанного цилиндрического зерна уравнения кинетики неизотермической адсорбции могут быть записаны следующим образом:

$$\frac{\partial a}{\partial t}+\frac{\partial c}{\partial t}=\frac{\partial}{\partial x}\left(D\frac{\partial c}{\partial x}\right)+\frac{\partial}{\partial x}\left(D_T\frac{\partial T}{\partial x}\right),\quad h\frac{\partial T}{\partial t}=\frac{\partial}{\partial x}\left(\lambda\frac{\partial T}{\partial x}\right)+\varepsilon\frac{\partial a}{\partial t},$$
$$a=f(c,T),\ 0\leqslant x\leqslant b. \tag{1}$$

Для сферического зерна эти уравнения имеют вид:

$$\frac{\partial a}{\partial t}+\frac{\partial c}{\partial t}=\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2D\frac{\partial c}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2D_T\frac{\partial T}{\partial r}\right),$$
$$h\frac{\partial T}{\partial t}=\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\lambda\frac{\partial T}{\partial r}\right)+\varepsilon\frac{\partial a}{\partial t},\ 0\leqslant r\leqslant R. \tag{2}$$

Здесь c, a — локальные концентрации адсорбата внутри зерна в подвижной и неподвижной фазах, T — локальная температура, D, D_T, λ — коэффициенты внутренней диффузии, термодиффузии и теплопроводности, h — теплоемкость единицы объема зерна, ε — тепловой эффект адсорбции на единицу массы, $a=f(c,T)$ — термическое уравнение адсорбции [5].

Будем считать, что при $t=0$ зерно свободно от адсорбата, на границе зерна $c=c^0$, а температура границы зерна связана с температурой окружающей среды по закону конвективного теплообмена [6], с коэффициентом α. Тогда для цилиндрического и сферического зерен соответственно имеют место такие граничные и начальные условия:

$$c(x,0)=a(x,0)=0,\quad T(x,0)=T_0,\quad c(0,t)=c^0,\quad \partial c/\partial x|_{x=b}=$$
$$=\partial T/\partial x|_{x=b}=0,\quad \lambda(\partial T/\partial x)_{x=0}+\alpha[T_0-T(0,t)]=0; \tag{3}$$
$$c(r,0)=a(r,0)=0,\quad T(r,0)=T_0,\quad c(R,t)=c^0,\quad (r^2\,\partial c/\partial r)_{r=0}=$$
$$=(r^2\,\partial T/\partial r|_{r=0}=0,\quad -\lambda(\partial T/\partial r)_{r=R}+\alpha[T_0-T(R,t)]=0. \tag{4}$$

Если $\alpha \to \infty$, то вместо последних условий (3), (4) получаем

$$T(0, t) = T_0 \text{ или } T(R, t) = T_0. \tag{5}$$

В общем случае решение нелинейных уравнений в частных производных (1), (2) с условиями (3), (4) наталкивается на большие математические трудности. Ниже будут рассмотрены некоторые физически интересные предельные случаи, допускающие более простое математическое описание.

2. Исследуем начальный период кинетики адсорбции в рассматриваемом цилиндрическом зерне. В этом случае конечность размеров зерна еще не сказывается на ходе процесса и можно считать $b = \infty$. Если принять, что $\alpha \to \infty$, то при $b = \infty$, как нетрудно показать, задача (1), (3) становится автомодельной при произвольной зависимости $a = f(c, T)$. Величины a, c, T будут в этом случае функциями лишь одной переменной

$$a = a(\xi), \quad c = c(\xi), \quad T = T(\xi), \quad \xi = x / 2\sqrt{Dt}. \tag{6}$$

Подставляя (6) в (1) вместо второго уравнения (1), в частности, получаем

$$d^2\theta / d\xi^2 + 2m\xi \, d\theta / d\xi = 2\varepsilon' m \, da' / d\xi, \quad \theta = (T - T_0) / T_0, \; m = Dh / \lambda, \tag{7}$$
$$\varepsilon' = \varepsilon a^0 / hT_0, \quad a' = a / a^0, \quad a^0 = f(c^0, T_0), \quad 0 \leqslant \xi < \infty.$$

Для простоты здесь принято, что D и λ постоянны, однако задача сохраняет автомодельность, если D, λ зависят от c, T.

Таким образом, начальная стадия процесса в рассматриваемом цилиндрическом зерне при $\alpha \to \infty$ описывается системой двух обыкновенных дифференциальных уравнений, решение которых много проще, чем (1), (3). Если $b = \infty$, то задача (1), (3) будет автомодельной и при $\alpha = 0$ (теплоизолированное зерно).

Пусть относительные изменения температуры в зерне невелики (процесс не сильно отклоняется от изотермического). Тогда при $\alpha \to \infty$, $b = \infty$ в первом приближении θ описывается уравнением (7), в правой части которого подставлено $a' = a_0'(\xi)$, где $a_0'(\xi)$ — распределение a' в изотермическом приближении для данной изотермы $a = f(c, T_0)$. Граничные условия для θ в этом случае таковы:

$$\theta(0) = \theta(\infty) = 0. \tag{8}$$

Распределение $a_0'(\xi)$ $(b = \infty)$ получено в аналитическом виде для линейной изотермы [6, 7], а также для произвольной нелинейной ломаной изотермы из n звеньев $(n \geqslant 2)$ [8]. Рассмотрим, например, случай ломаной изотермы из двух звеньев

$$a = a_1 = \gamma_1 c, \quad 0 \leqslant c \leqslant c_*; \quad a = a_2 = \gamma_1 c_* + \gamma_2 (c - c_*), \; c \geqslant c_*. \tag{9}$$

Для такой изотермы, согласно [8], уравнение (5) распадается на два:

$$d^2\theta_2 / d\xi^2 + 2m\xi \, d\theta_2 / d\xi = -2m\varepsilon' \delta_2 \xi \exp[-(1 + \gamma_2)\xi^2], \; 0 \leqslant \xi \leqslant \xi_0;$$
$$d^2\theta_1 / d\xi_2 + 2m\xi d\theta_1 / d\xi = -2m\varepsilon' \delta_1 \xi \exp[-(1 + \gamma_1)\xi^2], \; \xi_0 \leqslant \xi < \infty;$$

$$\delta_2 = \frac{2\gamma_2 \sqrt{1 + \gamma_2} \, (1 - c_*/c_0)}{\sqrt{\pi} \, [\gamma_2 + (\gamma_1 - \gamma_2)(c_*/c_0)] \operatorname{erf}(\sqrt{1 + \gamma_2} \, \xi_0)};$$
$$\delta_1 = \frac{2\gamma_1 \sqrt{1 + \gamma_1} \, (c_*/c_0)}{\sqrt{\pi} \, [\gamma_2 + (\gamma_1 - \gamma_2)(c_*/c_0)] \operatorname{erfc}(\sqrt{1 + \gamma_1} \, \xi_0)}; \tag{10}$$
$$\sqrt{\frac{1 + \gamma_2}{1 + \gamma_1}} \left(\frac{c_0}{c_*} - 1 \right) \exp[-(1 + \gamma_2)\xi_0^2] \operatorname{erfc}(\sqrt{1 + \gamma_1} \, \xi_0) =$$
$$= \exp[-(1 + \gamma_1)\xi_0^2] \operatorname{erf}(\sqrt{1 + \gamma_0} \, \xi_0).$$

На границе раздела ξ_0 должны выполняться условия равенства температур и тепловых потоков, что совместно с (8) дает для (10) такие условия:

$$\theta_2(0) = 0, \quad \theta_2(\xi_0) = \theta_1(\xi_0), \quad (d\theta_2 / d\xi)_{\xi_0} = (d\theta_1 / d\xi)_{\xi_0}, \quad \theta_1(\infty) = 0. \quad (11)$$

Общее решение уравнений (10) имеет вид

$$\theta_i(\xi) = A_i \operatorname{erf}(\sqrt{m}\,\xi) + B_i - \frac{m\varepsilon'\delta_i \sqrt{\pi} \operatorname{erfc}(\sqrt{1+\gamma_i}\,\xi)}{2\sqrt{1+\gamma_i}(1+\gamma_i-m)}, \ (i = 1, 2). \quad (12)$$

Коэффициенты A_i, B_i легко находятся из условий (11). Из-за громоздкости выражений мы здесь их не приводим. Сравнивая решения (12), получающиеся для различных ломаных изотерм, можно приближенно оценить влияние вида изотермы на ход изменения температуры в зерне.

Если $\gamma_2 \to 0$, $\gamma_1 \to \infty$, $(c_* / c^0) \to 0$, $\gamma_1 c_* = a^0 = \text{const}$, то из (10)—(12) получаем решение для прямоугольной изотермы:

$$\frac{\theta(\xi)}{\theta_m} = \begin{cases} \operatorname{erf}(\sqrt{m}\xi)/\operatorname{erf}(\sqrt{m}\xi_0), & 0 \leqslant \xi \leqslant \xi_0; \\ \operatorname{erfc}(\sqrt{m}\xi)/\operatorname{erfc}(\sqrt{m}\xi_0), & \xi_0 \leqslant \xi < \infty; \end{cases} \quad (13)$$

$$(c^0/a^0)\exp(-\xi_0^2) = \sqrt{\pi}\,\xi_0 \operatorname{erf}\xi_0.$$

Величина θ_m представляет собой максимальное значение θ. Оно достигается при ξ_0 и выражается соотношением

$$\theta_m = \varepsilon' \sqrt{\pi}\sqrt{m}\,\xi_0 \exp(m\xi_0^2) \operatorname{erf}(\sqrt{m}\xi_0) \operatorname{erfc}(\sqrt{m}\xi_0). \quad (14)$$

По мере продвижения фронта адсорбции в глубь зерна по закону $l(t) = 2\xi_0\sqrt{Dt}$ температурный максимум также продвигается в него по этому же закону.

3. Исследуем теперь распределение температуры в сферическом зерне, считая, что ее вариации относительно невелики. Тогда $T(r, t)$ в первом приближении может быть найдено из второго уравнения (2) и условий (4) при $a(r, t) = a_0(r, t) = a(r, t)|_{T=T_0}$.

Это уравнение и условия можно переписать в таком виде:

$$\frac{\partial\theta}{\partial\tau} = \frac{1}{m}\frac{1}{y^2}\frac{\partial}{\partial y}\left(y^2\frac{\partial\theta}{\partial y}\right) + \varepsilon'\frac{\partial a_0'}{\partial\tau}, \quad y = \frac{r}{R}, \quad \tau = \frac{Dt}{R^2}, \quad a' = \frac{a}{a^0},$$
$$0 \leqslant y \leqslant 1; \quad (15)$$
$$\theta(y, 0) = 0, \ (y^2\,\partial\theta/\partial y)_{y=0} = 0, \quad \partial\theta/\partial y|_{y=1} = -(B_i)\,\theta(1, \tau), \quad B_i = \alpha R/\lambda.$$

Здесь мы считаем в первом приближении, что λ и D — константы.

Если известно $a_0'(y, \tau)$, то решение (15) можно получить, например, с помощью метода преобразования Лапласа [6].

Рассмотрим случай линейной изотермы [5, 7]. Применяя к (15) преобразование Лапласа, получаем

$$\frac{1}{y^2}\frac{d}{dy}\left(y^2\frac{d\bar\theta}{dy}\right) - ms\bar\theta + ms\varepsilon'\bar a_0 = 0,$$
$$y^2(d\bar\theta / dy)_{y=0} = 0, \quad d\bar\theta / dy|_{y=1} = -(B_i)\,\bar\theta(1, s). \quad (16)$$

Для $\bar a_0(y, s)$ в случае линейной изотермы [6] имеем

$$\bar a_0(y, s) = \operatorname{sh}(\sqrt{1+\gamma})sy / ys\operatorname{sh}(\sqrt{(1+\gamma)s}). \quad (17)$$

Решая (16) с учетом (17), находим

$$\bar\theta(y, s) = \varepsilon' m(\bar\theta_1 - \bar\theta_2)/(1+\gamma-m), \quad \bar\theta_1 = [(B_i - 1)\operatorname{sh}\sqrt{(1+\gamma)s} + \sqrt{(1+\gamma)s}\operatorname{ch}\sqrt{(1+\gamma)s}]\operatorname{sh}(\sqrt{ms}\,y)/ys\operatorname{sh}\sqrt{(1+\gamma)s}\,[(B_i - 1)\operatorname{sh}\sqrt{ms} + \sqrt{ms}\operatorname{ch}\sqrt{ms}], \quad \bar\theta_2 = \operatorname{sh}\sqrt{(1+\gamma)s}\,y/ys\operatorname{sh}\sqrt{(1+\gamma)s}. \quad (18)$$

Используя обобщенную теорему разложения ([6]), при переходе от изображения $\bar{\theta}(y, s)$ к оригиналу $\theta(y, \tau)$, имеем

$$\theta(y, \tau) = \frac{\varepsilon' m}{(1+\gamma-m)}\left\{\sum_{n=1}^{\infty} 2(-1)^{n+1}\frac{\sin(\mu_n y)}{y\mu_n}\exp[-\mu_n^2\tau/(1+\gamma)] - \right.$$

$$-\sum_{n=1}^{\infty} A_n \frac{\sin(\nu_n y)}{y\nu_n}\exp(-\nu_n^2\tau/m) -$$

$$\left. -\sum_{n=1}^{\infty} B_n \frac{\sin(\sqrt{m/(1+\gamma)}\,\mu_n y)}{y\mu_n}\exp[-\mu_n^2\tau/(1+\gamma)]\right\}, \qquad (19)$$

$$A_n = -2\cos\nu_n[B_i - 1 + \sqrt{(1+\gamma)/m}\,\nu_n \operatorname{ctg}(\sqrt{(1+\gamma)/m}\,\nu_n)]/(B_i - 1)(1 - \sin\nu_n\cos\nu_n/\nu_n),$$

$$B_n = -2\mu_n/(B_i - 1)\sin(\sqrt{m/(1+\gamma)}\,\mu_n + \sqrt{m/(1+\gamma)}\,\mu_n\cos(\sqrt{m/(1+\gamma)}\,\mu_n);$$

$$\mu_n = n\pi,\ \operatorname{tg}\nu_n = -\nu_n/(B_i - 1). \qquad (20)$$

Численное решение уравнения (20) для ν_n при различных значениях B_i приведено в ([6]).

При $B_i \to \infty$ ($\alpha \to \infty$) выражение (19) переходит в следующее:

$$\theta(y, \tau) = \frac{\varepsilon' m}{(1+\gamma-m)}\left\{\sum_{n=1}^{\infty} 2(-1)^{n+1}\frac{\sin(\mu_n y)}{y\mu_n}\exp[-\mu_n^2\tau/(1+\gamma)] - \right.$$

$$\left. -\sum_{n=1}^{\infty} 2(-1)^{n+1}\frac{\sin(\mu_n y)}{y\mu_n}\exp(-\mu_n^2\tau/m)\right\}. \qquad (21)$$

Аналогичным образом, для линейной изотермы может быть получено распределение θ в случае цилиндрического зерна, непроницаемого и теплоизолированного с боков. Распределение температуры в рассматриваемых модельных зернах в этом приближении может быть найдено и для случая предельной прямоугольной изотермы, решение для которой в изотермическом приближении приведено в ([9]).

Институт физической химии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
3 II 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] О. М. Тодес, Ю. С. Лезин, ДАН, 106, 307 (1956). [2] N. Amundson, R. Aris, R. Swanson, Proc. Roy. Soc., Ser. A, 286, 1404 (1965). [3] Ю. С. Лезин, Докторская диссертация, ИФХ АН СССР, 1966. [4] П. П. Золотарев, Л. В. Радушкевич, ДАН, 182, 126 (1968). [5] М. М. Дубинин, Физико-химические основы сорбционной техники, Л., 1935. [6] А. В. Лыков, Теория теплопроводности, М., 1967. [7] Д. П. Тимофеев, Кинетика адсорбции, Изд. АН СССР, 1962. [8] П. П. Золотарев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 2403; 1969, 700; Теоретич. основы химич. технол., 3, 854 (1969). [9] В. Ф. Фролов, П. Г. Романков, там же, 2, 396 (1968).