

П. П. ЗОЛОТАРЕВ, академик М. М. ДУБЕНИН, И. Т. ЕРАШКО

НОВЫЙ СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТА ВНУТРЕННЕЙ ДИФФУЗИИ В ЗЕРНЕ АДсорбЕНТА, УЧИТЫВАЮЩИЙ ВИД ИЗОТЕРМЫ АДсорбЦИИ

В основе известных методов определения коэффициентов внутренней диффузии D_i в гранулах адсорбента лежит решение уравнений кинетики адсорбции в случае либо линейной ⁽¹⁾, либо прямоугольной ⁽²⁾ изотерм адсорбции. Поэтому их применение при обработке экспериментальных данных для изотерм других типов в ряде случаев, особенно для вогнутых изотерм, может приводить к существенным ошибкам в определении D_i . Для выпуклых изотерм ошибка при определении D_i по формулам для линейной изотермы может составлять 100% ⁽²⁾. Как будет показано ниже, для вогнутых изотерм эта ошибка может значительно возрасти. Применение ступенчатого метода определения D_i в небольших интервалах заполнения ⁽³⁾ позволяет заметно снизить указанную ошибку. Однако этот метод весьма трудоемок и экспериментально возможен далеко не всегда, особенно в условиях опытов в потоке газа-носителя.

Предлагаемый нами новый способ определения D_i применим для изотерм всех типов: вогнутых, выпуклых и линейных. Указанный метод основывается на решении задачи внутренней диффузии для цилиндрического или призматического зерна адсорбента, боковая поверхность которого непроницаема, в случае произвольной изотермы адсорбции ^(4, 5). Нелинейная изотерма адсорбции приближенно заменяется ломаной из n ($n \geq 2$) звеньев. В частности, ломаная изотерма из двух звеньев ^(4, 5) будет выглядеть так:

$$a = a_1 = \gamma_1 C, \quad 0 \leq C \leq C_*; \quad a = a_2 = \gamma_1 C_* + \gamma_2 (C - C_*), \quad C_* \leq C \leq C_0. \quad (1)$$

Если изотерма выпуклая, то $\gamma_1 > \gamma_2$, если вогнутая $\gamma_1 < \gamma_2$.

В соответствии с полученными в ^(4, 5) результатами боковая поверхность цилиндрического или призматического зерна, используемого в опытах, делается непроницаемой, например, с помощью лака, пластика, металла. Насыщение такого зерна может идти только с торцов. Затем стандартными методами снимается начальный участок кинетической кривой при постоянной концентрации C_0 адсорбтива на границе зерна в условиях, когда лимитирующей стадией процесса будет внутренняя диффузия в зерне.

Теоретический анализ ^(5, 6) показывает (в согласии с экспериментальными данными ⁽¹⁾), что для любой изотермы на начальной стадии процесса внутридиффузионной кинетики выполняется соотношение

$$\bar{a}(\tau) / a_0 = A\tau^{1/2}, \quad A = \text{const}, \quad (2)$$

где $\bar{a}(\tau)$ — средняя по зерну величина адсорбции в момент τ , a_0 — равновесная величина адсорбции при концентрации C_0 . Таким образом, на начальном участке в координатах $(\bar{a}/a_0, \tau^{1/2})$ экспериментальная кинетическая кривая хорошо аппроксимируется прямой.

С другой стороны, из приведенных в ^(4, 5) формул легко получаем, что для любой нелинейной изотермы, приближенно заменяемой лома-

ной (1), зависимость $\bar{a}(\tau)$ на начальной стадии для рассматриваемых зерен такова

$$\frac{\bar{a}(\tau)}{a_0} = \left\{ \frac{4SC_0(1 - C_*/C_0)(1 + \gamma_2)^{1/2}}{a_0V\pi^{1/2} \operatorname{erf} [\xi_0(1 + \gamma_2)^{1/2}]} D_i^{1/2} \right\} \tau^{1/2}. \quad (3)$$

Здесь S — площадь одной из двух торцовых поверхностей зерна, V — его объем. Коэффициент ξ_0 определяется (⁴, ⁵) из уравнения

$$\left(\frac{1 + \gamma_2}{1 + \gamma_1} \right)^{1/2} \left(\frac{C_0}{C_*} - 1 \right) e^{-(1 + \gamma_2) \xi_0^2} \operatorname{erfc} [\xi_0(1 + \gamma_2)^{1/2}] = e^{-(1 + \gamma_1) \xi_0^2} \operatorname{erf} [\xi_0(1 + \gamma_2)^{1/2}]. \quad (4)$$

Это легко решается графически, если известны параметры γ_1 , γ_2 , C_* . Эти параметры выбираются при аппроксимации предварительно измеренной или известной из ранее опубликованных результатов изотермы адсорбции зависимостью вида (1).

Для различных классов изотерм адсорбции уравнение (4) допускает дальнейшие упрощения (⁵). В частности, для прямоугольной изотермы вместо (4) имеем

$$\xi_0 \approx (C_0 / 2a_0)^{1/2}, \quad a_0 / C_0 \gg 1. \quad (5)$$

Сравнивая (2) и (3), получаем такое выражение для коэффициента внутренней диффузии

$$D_i = \frac{\pi a_0^2 V^2 \operatorname{erf}^2 [\xi_0(1 + \gamma_2)^{1/2}] A^2}{16S^2 C_0^2 (1 - C_*/C_0)^2 (1 + \gamma_2)}. \quad (6)$$

Из последней формулы видно, что для определения D_i , кроме изотермы, нам нужно знать из опытов только коэффициент A . Он легко вычисляется согласно (2), если известна хотя бы одна экспериментальная точка начального участка кинетической кривой. Для прямоугольной изотермы, используя (5), вместо (6) получаем

$$D_i = a_0 V^2 A^2 / 8S^2 C_0. \quad (6')$$

Необходимо отметить, что данный способ (как и способы, описанные в (¹, ²)) дает, строго говоря, среднее эффективное значение D_i в рассматриваемом интервале концентраций.

Используя результаты (⁴, ⁵), оценим теперь ошибку при определении D_i по формуле для линейной изотермы, если на самом деле изотерма вогнутая. Рассмотрим для примера вогнутые изотермы, которые можно приближенно аппроксимировать так

$$a = a_1 = 0, \quad 0 \leq C \leq C_* \quad (\gamma_1 \equiv 0), \quad a = a_2 = \gamma_2(C - C_*), \quad C_* \leq C \leq C_0. \quad (7)$$

Из (7) видно, что

$$a_0 = \gamma_2(C_0 - C_*), \quad a_0 / C_0 = \gamma_2(1 - C_*/C_0). \quad (8)$$

Будем, как обычно, считать, что $a_0 / C_0 \gg 1$. Изотерма вида (7) может, например, приближенно описывать начальный участок изотермы адсорбции паров воды на активном угле. Для нее уравнение (4) существенно упрощается. Действительно, как нетрудно показать, в этом случае

$$\gamma_2 \gg 1, \quad \operatorname{erfc} \xi_0 \approx 1, \quad \operatorname{erf} [(1 + \gamma_2)^{1/2} \xi_0] \approx 1. \quad (9)$$

Используя (9), из (4) приближенно получаем

$$\xi_0 \approx \{ \ln [\gamma_2^{1/2} (C_0 / C_* - 1)] / \gamma_2 \}^{1/2}. \quad (10)$$

Учитывая формулы (5), (8) — (10), для рассматриваемых вогнутых изотерм (7) имеем

$$(D_i)_v \approx \frac{\pi a_0 V^2 A^2}{16S^2 C_0 (1 - C_*/C_0)}. \quad (11)$$

Для линейной изотермы $a = \gamma C$, проходящей через ту же точку (C_0, a_0) ($\gamma = a_0 / C_0$), из (5) получаем

$$(D_i)_л = \frac{\pi a_0^2 V^2 A^2}{16 S^2 C_0^2 (1 + \gamma)} = \frac{\pi a_0 V^2 A^2}{16 S^2 C_0}. \quad (12)$$

Из (11) и (12) следует, что

$$(D_i)_в / (D_i)_л = 1 / (1 - C_* / C_0). \quad (13)$$

Таким образом, находя из экспериментов A и обрабатывая результаты по формуле (12) для линейной изотермы, хотя на самом деле изотерма вогнутая типа (7), мы получаем заниженное в $(1 - C_* / C_0)$ раз значение коэффициента D_i . Если, например, $C_* / C_0 \approx 0,9$, то $(D_i)_в / (D_i)_л \approx 10$. Как видно из этого примера, при обработке опытов в случае вогнутых изотерм по формуле (12) для линейной изотермы может быть допущена существенная ошибка в определении D_i .

В заключение заметим, что, вообще говоря, реальная изотерма может заменяться не только ломаной вида (1), но и ломаной из большего числа звеньев $n > 2$. Методика расчета начальной стадии кинетики адсорбции для ломаных изотерм при $n > 2$ также разработана в (⁴, ⁵), однако в большинстве случаев такое уточнение вряд ли целесообразно.

Институт физической химии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
10 V 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Д. П. Тимофеев, Кинетика адсорбции, Изд. АН СССР, 1962. ² Д. П. Тимофеев, Н. А. Твердохлеб, ДАН, 187, № 4, 854 (1969). ³ И. Т. Ерашко, Кандидатская диссертация, М., 1969. ⁴ П. П. Золотарев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 711. ⁵ П. П. Золотарев, Теоретич. основы хим. технол., 3, № 6, 854 (1969).