

И. П. ЗОЛОТАРЕВ, академик М. М. ДУБИНИН

О НАЧАЛЬНОЙ СТАДИИ ВНУТРИДИФфуЗИОННОЙ КИНЕТИКИ АДСОРБЦИИ В СФЕРИЧЕСКИХ ЗЕРНАХ АДСОРБЕНТА В СЛУЧАЕ НЕЛИНЕЙНЫХ ИЗОТЕРМ

Из опытов известно, что начальная стадия внутридиффузионной кинетики адсорбции в отдельных зернах адсорбента описывается зависимостью

$$\bar{a}/a_0 = A\sqrt{t}, \quad A = \text{const}, \quad (1)$$

где $\bar{a}(t)$ — средняя по зерну величина адсорбции в момент t , a_0 — равновесное значение $\bar{a}$.

Указанная зависимость во многих случаях ^(1, 2) удовлетворительно выполняется до $\bar{a}/a_0 = 0,6 - 0,7$, т. е. аппроксимирует значительный участок кинетической кривой. Именно этот участок указанной кривой используется обычно для кинетических измерений. В связи со сказанным представляется существенным теоретическое изучение этой стадии кинетики адсорбции для различных изотерм и зерен различной формы. Внутридиффузионная кинетика достаточно хорошо исследована для линейной ^(1, 3) и прямоугольной ^(4, 5) изотерм адсорбции. В работах ⁽⁶⁻⁸⁾ рассмотрена начальная стадия этого процесса для зерен адсорбента цилиндрической (призматической) формы с непроницаемой боковой поверхностью в случае произвольных нелинейных ломаных изотерм. В данной работе указанное рассмотрение обобщается на случай сферических зерен. Получены также приближенные формулы начальной стадии кинетики в таких зернах для случая непрерывных лэнгмюровских изотерм адсорбции. На основе найденных зависимостей даны формулы для определения коэффициента внутренней диффузии D_i .

1. Внутридиффузионная кинетика физической адсорбции в сферическом зерне радиуса R в предположении постоянства D_i может быть описана следующими уравнениями и условиями:

$$\frac{\partial a}{\partial t} + \frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D_i}{R^2(1-y)^2} \frac{\partial}{\partial y} \left[(1-y)^2 \frac{\partial c}{\partial y} \right], \quad a = f(c), \quad 0 \leq y \leq 1; \quad (1)$$

$$c(0, t) = c_0, \quad c(y, 0) = 0, \quad (1-y)^2 \frac{\partial c}{\partial y} \Big|_{y \rightarrow 1} = 0, \quad y = 1 - \frac{r}{R}, \quad (2)$$

где c и a — локальные концентрации адсорбтива в подвижной и неподвижной фазах, $a = f(c)$ — уравнение изотермы, r — радиальная координата в зерне.

На начальной стадии кинетики адсорбции и градиент концентрации сосредоточены в тонком внешнем слое зерна $(0, y_1(t))$, $y_1(t) \ll 1$. Внутри этого слоя $(0, y_1(t))$ уравнение (1) можно упростить и записать как

$$\frac{\partial a}{\partial t} + \frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D_i}{R^2} \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} = D_i \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad a = f(c), \quad x = yR. \quad (3)$$

Отсюда видно, что на начальной стадии кинетики адсорбции в сферическом зерне распределения локальных концентраций $c(x, t)$, $a(x, t)$ будут такими же, как на начальной стадии этого процесса в цилиндрическом зерне, непроницаемом с боков ^(6, 7). Для произвольной ломаной изо-

термы из двух звеньев

$$a = a_1 = \gamma_1 c, \quad 0 \leq c \leq c_*; \quad a = a_2 = \gamma_1 c_* + \gamma_2 (c - c_*), \\ c_* \leq c \leq c_0; \quad (4)$$

тогда в согласии с (6, 7) имеем

$$\frac{c}{c_0} = 1 - \frac{(1 - c_*/c_0) \operatorname{erf}(\xi \sqrt{1 + \gamma_2})}{\operatorname{erf}(\xi_0 \sqrt{1 + \gamma_2})}, \quad 0 \leq \xi \leq \xi_0; \\ \frac{c}{c_0} = \left(\frac{c_*}{c_0} \right) \frac{\operatorname{erfc}(\xi \sqrt{1 + \gamma_1})}{\operatorname{erfc}(\xi_0 \sqrt{1 + \gamma_1})}, \quad \xi > \xi_0. \quad (5)$$

Здесь $\xi = x / (2\sqrt{D_i t})$ и постоянная ξ_0 находится из уравнения

$$\sqrt{1 + \gamma_2} (c_0/c_* - 1) \exp[-(1 + \gamma_2) \xi_0^2] \operatorname{erfc}(\xi_0 \sqrt{1 + \gamma_1}) = \\ = \sqrt{1 + \gamma_1} \exp[-(1 + \gamma_1) \xi_0^2] \operatorname{erf}(\xi_0 \sqrt{1 + \gamma_2}). \quad (6)$$

В то же время

$$V(d\bar{a}/dt) = -D_i S(\partial c/\partial x)_{x=0}, \quad \bar{a}(0) = 0, \quad (7)$$

где V — объем зерна, S — площадь его проницаемой поверхности.

Подставляя (5) в (7) и интегрируя, легко находим, что на начальной стадии

$$\frac{\bar{a}(t)}{a_0} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{c_0}{a_0} \right) \left(\frac{S}{V} \right) \frac{\sqrt{1 + \gamma_2} (1 - c_*/c_0)}{\operatorname{erf}(\xi_0 \sqrt{1 + \gamma_2})} \sqrt{D_i t}. \quad (8)$$

Выражение (8) совпадает по внешнему виду с соответствующей формулой из (8), полученной для цилиндрического зерна с непроницаемой боковой поверхностью. При одной и той же изотерме и D_i разница между таким зерном и сферическим будет на начальной стадии только в геометрическом коэффициенте формы $k = (S/V)^*$. Для сферического зерна радиуса R и цилиндрического высоты $2b$, непроницаемого с боков, имеем соответственно

$$k_{\text{сф}} = (S/V)_{\text{сф}} = 3/R, \quad k_{\text{ц}} = (S/V)_{\text{ц}} = 1/b. \quad (9)$$

Для прямоугольной и линейной изотерм, проходящих через (c_0, a_0) , $a_0/c_0 \gg 1$, из (8) получаем известные ранее (3-8) формулы

$$\bar{a}/a_0 = k\sqrt{2\sqrt{c_0}/a_0\sqrt{D_i t}}, \quad \bar{a}/a_0 = k(2/\sqrt{\pi})\sqrt{c_0}/a_0\sqrt{D_i t}. \quad (10)$$

Для D_i из (1), (8) имеем

$$D_i = \frac{\pi^2 A^2 \operatorname{erf}^2(\xi_0 \sqrt{1 + \gamma_2})}{4(c_0/a_0)^2 (S/V)^2 (1 + \gamma_2) (1 - c_*/c_0)^2}. \quad (11)$$

На основе формул (1), (6), (8), (9), (11) может быть предложен аналогичный (8) способ определения D_i для сферических зерен адсорбента, который учитывает вид изотермы адсорбции. При этом, очевидно, полностью сохраняются выводы (8) относительно ошибок, допускаемых при определении D_i , в случае замены реальной выпуклой или вогнутой изотермы линейной.

2. Исследуем теперь случай лэнгмюровских изотерм

$$a = f(c) = a_* c / (c + b), \quad a_0/c_0 = a_* / (c_0 + b) \gg 1. \quad (12)$$

Применим к (1), (2) метод интегральных соотношений (6, 9). Тогда нужно полагать

$$\frac{c}{c_0} \approx \frac{y_1 - y}{y_1(1 - y)}, \quad 0 \leq y \leq y_1(t); \quad \frac{c}{c_0} = 0, \quad y > y_1(t), \quad y_1(t) < 1. \quad (13)$$

* Выражения (5) — (8) на указанной стадии должны, очевидно, выполняться и для зерен другой формы. Если адсорбцией на неоднородностях внешней поверхности зерна a_1 пренебрегать нельзя, то в правой части (8) нужно добавить слагаемое a_1/a_0 .

Величину $y_1(t)$ определяем из интегрального уравнения баланса массы адсорбата

$$\frac{d}{dt} \int_0^{y_1(t)} (a + c)(1 - y)^2 dy = - \frac{D_i}{R^2} \frac{\partial c}{\partial y} \Big|_{y=0}, \quad a = f(c). \quad (14)$$

На начальной стадии ($y_1(t) \ll 1$) вместо (13), (14) ($a \gg c$) имеем

$$\frac{c}{c_0} \approx 1 - \frac{y}{y_1}, \quad \frac{d}{dt} \int_0^{y_1(t)} a dy = \frac{c_0 D_i}{R^2} \frac{1}{y_1(t)}, \quad y \leq y_1(t). \quad (15)$$

После подстановки (12) в (15) находим

$$\frac{d}{dt} \int_0^{y_1(t)} \frac{a_* (1 - y/y_1) dy}{(1 + b/c_0) - y/y_1} = \frac{c_0 D_i}{R^2} \frac{1}{y_1(t)}, \quad y_1(0) = 0. \quad (16)$$

Интегрируя (16), получаем

$$y_1(\tau) = \frac{V \sqrt{2\tau}}{\sqrt{(a_*/c_0) \{1 + (b/c_0) [\ln(b/c_0) - \ln(1 + b/c_0)]\}}}, \quad \tau = \frac{D_i t}{R^2}. \quad (17)$$

После подстановки (15), (17) в (7) и интегрирования для изотерм (12) находим

$$\frac{\bar{a}(t)}{a_0} = \sqrt{2k} \sqrt{\frac{c_0 (1 + b/c_0)^2}{a_*} \{1 + (b/c_0) [\ln(b/c_0) - \ln(1 + b/c_0)]\}} \sqrt{D_i t}. \quad (18)$$

Выражение (18) записано в виде, пригодном как для сферических ($k = 3/R$), так и для цилиндрических непроницаемых с боков зерен ($k = 1/b$) и зерен другой формы.

При $(b/c_0) \ll 1$, $a_0 \approx a_*$, из (18) получаем совпадающую с (12) формулу для прямоугольной изотермы. При $(b/c_0) \gg 1$, $a_*/b \approx \gamma$, из (18) должно получиться соответствующее выражение для линейной изотермы. Оно имеет вид

$$\bar{a}/a_0 = k \sqrt{c_0/a_0} \sqrt{D_i t}. \quad (19)$$

Сравнивая (19) со второй формулой (10), видим, что различие между $\bar{a}/a_0$, вычисленными по (10) и (19), составляет 12%. Из всех выпуклых изотерм, проходящих через (c_0, a_0) , метод интегральных соотношений, как нетрудно показать, должен давать наибольшую ошибку для предельной линейной изотермы (в данном случае 12%); для других выпуклых изотерм эта ошибка меньше.

Другой вопрос заключается в том, как долго формулы (8), (18) согласуются с полной кинетической кривой. Этот вопрос теоретически может быть прямо решен только для линейной и прямоугольной изотерм, для которых имеются решения, справедливые и для малых и для больших времен (³⁻⁸).

Сравнение (10) и (19) с точным решением для линейной изотермы показывает, что формула (10) дает все время завышенное значение $\bar{a}/a_0$; с увеличением $\bar{a}/a_0$ ошибка увеличивается (при $\bar{a}/a_0 = 0,4$ (10) выполняется с точностью 12%). Формула (19) дает сначала заниженное, а потом завышенное значение $\bar{a}/a_0$; в результате до $\bar{a}/a_0 \approx 0,6$ ошибка при счете по (19) также не превышает 12%. Сравнение с решением (⁵) показывает, что формула (10) для прямоугольной изотермы удовлетворительно выполняется до $\bar{a}/a_0 \approx 0,6$.

Из выражения (18) с учетом (9) нетрудно получить формулу для определения D_i (выпуклые лэнгмюровские изотермы, сферические зерна) по

известному времени достижения $\bar{a}/a_0 = 0,5$ ($t_{0,5}$):

$$D_i \approx 0,0288 (a_0/c_0) R^2/t_{0,5}, \quad \delta = \frac{1}{2(1+b/c_0)\{1+(b/c_0)[\ln(b/c_0) - \ln(1+b/c_0)]\}}. \quad (20)$$

В частном случае линейной изотермы, например, ($b/c_0 \gg 1$, $a_*/b \approx \gamma$), из формулы (20) получаем ($\delta = 1$) выражение для D_i , практически совпадающее с рассмотренным в (').

Проведенные выше оценки для крайних случаев семейства выпуклых изотерм (линейной и прямоугольной) гарантируют, что при $\bar{a}/a_0 = 0,5$ формула (18), а следовательно, и (20) хорошо выполняются для любых выпуклых изотерм.

Институт физической химии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
25 XI 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Д. П. Тимофеев, Кинетика адсорбции, Изд. АН СССР, 1962. ² И. Т. Ерашко, Кандидатская диссертация, М., 1969. ³ А. В. Лыков, Теория теплопроводности, М., 1967. ⁴ Д. П. Тимофеев, ЖФХ, **39**, 2735 (1965). ⁵ В. Ф. Фролов, П. Г. Романков, Теоретич. основы хим. технол., **2**, 396 (1968). ⁶ П. П. Золотарев, Изв. АН СССР, сер. хим., **1969**, 711; **1968**, 2403. ⁷ П. П. Золотарев, Теоретич. основы хим. технол., **3**, 854 (1969). ⁸ П. П. Золотарев, М. М. Дубинин, И. Т. Ерашко, ДАН, **201**, № 2, 386 (1971). ⁹ Т. Гудмен, Сборн. Проблемы теплообмена, 1967, стр. 41.