Доклады Академии Наук СССР
1950. Том LXXV, № 5

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

О. М. ТОДЕС и Я. М. БИКСОН

# К ВОПРОСУ О ДИНАМИКЕ СОРБЦИИ НА РЕАЛЬНОМ ЗЕРНИСТОМ АДСОРБЕНТЕ

*(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 10 X 1950)*

В работе (1) Л. В. Радушкевич констатирует наличие неоднородностей в укладке шихты, поглощающей примеси сорбирующегося вещества из потока, что вызывает грануляцию фронта сорбционной волны. Автор показал, что математический анализ явлений грануляции можно свести к решению задачи о диффузии сорбирующегося вещества вдоль потока в шихте. При этом, однако, необходимо оперировать средними (по сечению шихты) концентрациями сорбирующегося вещества.

Сформулируем математическую задачу о динамике сорбции одного вещества следующим образом. Вдоль шихты, состоящей из зернистой поглощающей массы, с линейной скоростью $u$ движется газ (или жидкость), содержащий сорбирующееся вещество в концентрации $c$. На входе в шихту поддерживается постоянная концентрация сорбирующегося вещеста $c_0$. Допустим, шихта первоначально была незаполненной. Мы будем пренебрегать явлениями разогрева шихты, считая их достаточно малыми.

Дифференциальное уравнение баланса сорбирующегося вещества можно составить в виде

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -u\frac{\partial c}{\partial x} - \frac{\partial a}{\partial t} + D^*\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \tag{1}$$

где $x$ — расстояние от входа в шихту; $t$ — время; $a$ — концентрация сорбирующегося веществе в твердой фазе шихты (концентрация $a$, как и $c$, является средней по сечению шихты в данной точке $x$ и рассчитана на единицу объема шихты); $D^*$ — эффективный коэффициент продольной диффузии, учитывающий молекулярную диффузию и конвективное перемешивание вдоль шихты и явления грануляции фронта.

Граничные и начальные условия для уравнения (1) запишем следующим образом:

$$\text{при } x = 0 \qquad c = c_0, \quad a = a_0, \quad \frac{\partial c}{\partial x} = 0; \tag{2}$$

$$\text{при } t = 0 \qquad c = 0, \quad a = 0, \quad \frac{\partial c}{\partial x} = 0. \tag{3}$$

К уравнению (1) следует присоединить уравнение, учитывающее кинетику процесса. Мы предположим наличие физической адсорбции вещества, при которой скорость процесса лимитируется скоростью диффузии сорбирующегося вещества к месту сорбции:

$$\frac{\partial a}{\partial t} = \beta\,[c - C(a)]. \tag{4}$$

Здесь $\beta$ — суммарная константа скорости внешней и внутренней диффузии сорбирующегося вещества; $C(a)$ — концентрация вещества у поверхности адсорбции, находящаяся в равновесии с концентрацией $a$ адсорбировавшегося вещества в данном месте шихты.

Попытаемся разыскать асимптотическое решение для функций $c(x,t)$ и $a(x,t)$, определяемых уравнениями (1) и (4), при больших значениях $x$ и $t$. Мы допустим, что в шихте в пределе устанавливается режим параллельного переноса, при котором переменные $c$ и $a$ становятся функциями расстояния $\xi$, отсчитанного от некоторой точки, движущейся вместе с сорбционной волной. Проверим справедливость этого допущения. Кордината $\xi$ связана с прежними переменными $x$ и $t$ соотношением

$$\xi = x - vt, \tag{5}$$

где $v$ — скорость перемещения сорбционной волны.

Произведя в уравнениях (1) и (4) преобразование кординат по (5), мы получим:

$$-v\frac{dc}{d\xi} = -u\frac{dc}{d\xi} + v\frac{da}{d\xi} + D^*\frac{d^2c}{d\xi^2}, \tag{6}$$

$$-v\frac{da}{d\xi} = \beta\left[c - C(a)\right]. \tag{7}$$

В новой системе координат краевые условия (2) и (3) перейдут в

$$\text{при } \xi \to -\infty \qquad c = c_0, \quad a = a_0, \quad \frac{dc}{d\xi} = 0, \tag{8}$$

$$\text{при } \xi \to \infty \qquad c = 0 \quad a = 0, \quad \frac{dc}{d\xi} = 0. \tag{9}$$

Проинтегрировав уравнение (6) по $\xi$ и определив константу интегрирования из условия (9), получим:

$$D^*\frac{dc}{d\xi} = (u - v)\,c - va. \tag{10}$$

Подставив сюда условие (8), мы получим известную формулу Шилова для определения скорости распространения сорбционной волны:

$$v = \frac{c_0}{a_0 + c_0}\,u. \tag{11}$$

Исключим переменную $\xi$ из системы двух дифференциальных уравнений (7) и (10). Используя при этом соотношение (11), мы получим:

$$\frac{da}{dc} = -G\left(\frac{a_0 + c_0}{c_0}\right)^2 \frac{c - C(a)}{\frac{a_0}{c_0}c - a}, \tag{12}$$

где величина

$$G = \frac{\beta D^*}{u^2} \tag{13}$$

является безразмерным критерием, характеризующим роль продольной диффузии.

Так как $c > C(a)$, то в уравнении (12) $da/dc > 0$ при условии $a > \frac{a_0}{c_0}c$. Таким образом, при наличии выпуклой изотермы адсорбции в шихте устанавливается режим параллельного переноса.

Исследование уравнения (12) позволяет определить качественную картину поведения определяемых им интегральных линий.

На рис. 1 линия $PQR$ есть изотерма

$$a = A(c). \tag{14}$$

Прямая $PSR$ определяется уравнением

$$a = \frac{a_0}{c_0} c. \tag{15}$$

Точки $P$ и $R$ с координатами $(0, 0)$ и $(c_0, a_0)$ являются особыми точками дифференциального уравнения (12). Исследование показывает, что из точки $P$ внутрь области $PQRSP$ проходит одна интегральная линия; из области $PQRSP$ через точку $R$ выходит множество линий, в том числе и линия, идущая из точки $P$. Таким образом, граничные условия (8), (9) определяют одну интегральную кривую из семейства линий, заданного уравнением (12).

Из уравнения (12) видно, что в предельном случае отсутствия продольной диффузии, когда $G \to 0$, осуществляется линейная зависимость (15) между концентрациями $a$ и $c$ во фронте сорбционной волны, теоретически предсказанная Зельдовичем. В другом предельном случае очень быстрой диффузии вещества к поверхности адсорбции, когда $G \to \infty$, соотношение концентраций во фронте определяется изотермой (14).

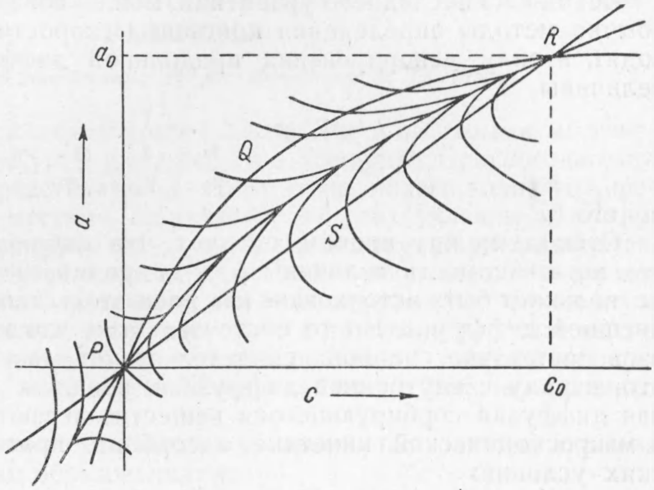


Рис. 1. Расположение интегральных линий в области $PQRSP$

Проведенное исследование дало возможность найти приближенные методы интегрирования уравнения (12), что, в свою очередь, позволило вычислить распределение концентраций вдоль шихты по уравнениям (7) и (10). По распределению концентраций можно найти длину работающего слоя сорбента $\delta$, которую мы определим как расстояние между двумя точками концентрационного профиля с концентрациями $c_i$ (концентрация проскока) и $c_0 - c_i$, соответственно:

$$\delta = x(c_i) - x(c_0 - c_i). \tag{16}$$

Для изотермы ленгмюровского типа

$$A(c) = A_\infty \frac{1 + c / c_{1/2}}{c / c_{1/2}}, \tag{17}$$

(где $A_\infty$ — максимальная концентрация адсорбированного твердой фазой шихты вещества, $c_{1/2}$ — концентрация вещества, соответствующая половинному заполнению сорбента) подсчет длины работающего слоя дает:

$$\delta = \frac{u}{\beta}(1 + G) \frac{2 + c_0 / c_{1/2}}{c_0 / c_{1/2}} \ln \frac{c_0 - c_i}{c_i}. \tag{18}$$

Мы предположим, что скорость процесса адсорбции зависит как от скорости внешней диффузии сорбирующегося вещества, так и от скорости внутренней диффузии. Тогда константу $\beta$ можно связать с константой $\beta_1$ внешней диффузии и константой $\beta_2$ внутренней диффузии соотношением:

$$\frac{1}{\beta} = \frac{1}{\beta_1} + \frac{1}{\beta_2}. \tag{19}$$

Воспользовавшись уравнениями (13) и (19), запишем уравнение (18) в развернутом виде:

$$\delta = \left(\frac{u}{\beta_1} + \frac{u}{\beta_2} + \frac{D^*}{u}\right) \frac{2 + c_0 / c_{1/2}}{c_0 / c_{1/2}} \ln \frac{c_0 - c_i}{c_i}. \tag{20}$$

Исходя из последнего уравнения, можно показать, что применяемые обычно методы определения константы скорости диффузии $\beta$ ([2-5]) приводят, в силу игнорирования продольной диффузии, к вычислению величины

$$\beta^* = \frac{1}{\dfrac{1}{\beta_1} + \dfrac{1}{\beta_2} + \dfrac{D^*}{u^2}} \tag{21}$$

вместо $\beta$.

Отсюда, между прочим, следует, что наблюдавшаяся экспериментально зависимость величины $\beta$ от гидродинамических условий в потоке не может быть истолкована как доказательство исключительной роли внешней диффузии. Но то обстоятельство, что эта зависимость оказалась достаточно сильной, свидетельствует, как нам кажется, о том, что, наряду с внутренней диффузией, внешняя диффузия и продольная диффузия сорбирующегося вещества играют существенную роль в макроскопической кинетике адсорбции, протекающей в динамических условиях.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
10 X 1950

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Л. В. Радушкевич, ДАН, **57**, № 5 (1947). [2] Я. Л. Забежинский, А. А. Жуховицкий и А. Н. Тихонов, ЖФХ, **23**, № 2, 192 (1949). [3] А. Н. Харин и П. Н. Протасов, ЖФХ, **22**, № 10, 1219 (1948). [4] А. Н. Харин и Л. М. Войтко, ЖПХ, **22**, № 8, 835; № 11, 1191; № 12, 1237 (1949). [5] П. Н. Протасов, А. Н. Харин, Л. М. Войтко, Т. Г. Боголюбова и Л. Г. Свинцова, ЖФХ, **24**, № 2, 182 (1950).