

94-135



ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

P17-94-135

И.В.Пузынин, В.К.Федянин, Х.Т.Холмуродов*

ЧИСЛЕННЫЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ
В АДсорбЦИОННОЙ СИСТЕМЕ
С АКТИВНОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

Направлено в оргкомитет Всероссийского совещания
«Физико-химические методы исследования структуры и динамики
молекулярных систем», г.Йошкар-Ола

*Таджикский государственный университет, Душанбе

В данной работе мы представляем результаты численных расчетов динамики переноса газа взаимодействующих частиц, сорбируемых активной поверхностью. Равновесные и динамические характеристики сорбции (изотермы адсорбции, скорости адсорбции и десорбции, корреляционные эффекты в адсорбате и т.п.) рассчитываются на основе гамильтониана открытой системы адсорбат-адсорбент [1,2]:

$$H = -\mu \sum_f N_f - \varepsilon \sum_{(fg)} N_f N_g. \quad (1)$$

Здесь μ — перенормированный химический потенциал системы, ε — эффективный параметр взаимодействия между адатомами ($\varepsilon > 0$ отвечает физической адсорбции с притяжением, $\varepsilon < 0$ — хемосорбции).

Суммирование в (1) ведется по ближайшим $f, g = 1, 2, \dots, z$ соседям, N_f фиксирует состояние занятого ($N_f = 1$) и свободного ($N_f = 0$) активного центра на поверхности. Для вычисления равновесных характеристик основную роль играют первая и вторая корреляционные функции $\langle N_f \rangle$ и $\langle N_f N_g \rangle$. В частности, $\langle N_f \rangle$ определяет нам $\theta = \langle N_f \rangle = \theta(p_0, T, \dots)$ — покрытие в терминах адсорбции. Таким образом, мы используем гамильтониан изинговского типа.

Полагая, что адсорбируется идеальный газ с уравнением состояния $\beta P = n$, $\beta = (k_B T)^{-1}$, для процесса сорбции газа, который с постоянной скоростью переносится через трубы или колонки, имеем следующую систему уравнений [3,4]:

$$v \frac{\partial v}{\partial \xi} + \frac{\partial v}{\partial \tau} + \frac{\partial \theta}{\partial \tau} = 0, \quad (2)$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \left(\frac{v}{ap_0} - 1 \right) f(\theta), \quad (3)$$

$$v(\xi, \tau = 0) = 0, \quad \theta(\xi, \tau = 0) = 0, \quad 0 \leq \xi \leq 1, \quad (4)$$

$$v(\xi = 0, \tau) = v_0, \quad 0 \leq \tau \leq 1. \quad (5)$$

Условия (4) отвечают "пустой трубе" (или «пустой колонке»), а условие (5) выражает поддерживаемый на торце трубы или колонки режим.

В кинетическом уравнении (3) p_0 — равновесное давление, отвечающее заполнению поверхности θ , a — коэффициент адсорбции и функция $f(\theta)$ выражает зависимость скоростей адсорбции и десорбции от покрытия поверхности.

Выражения для ap_0 и $f(\theta)$ конкретизируются в разных аппроксимациях учета корреляционных эффектов между адатомами [2]. Как и в работе [4], мы ограничимся анализом в рамках трех приближений:

1) Приближение молекулярного поля (ПМП)

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \left\{ v(1 - \theta) \exp(z\beta\varepsilon\theta) - \theta \right\} (1 + y\theta)^2$$

2) Квазихимическое приближение (КХП)

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \left\{ v(1 - \theta)[1 - r + r \exp(-\beta\varepsilon)]^{-z} - \theta \right\} (1 + yr)^2$$

$$r = \frac{\delta - 1 + 2\theta}{\delta + 1}, \quad \delta = \sqrt{(1 - 2\theta)^2 + 4\theta(1 - \theta) \exp(\beta\varepsilon)}, \quad y = \exp(\beta(\varepsilon_1 - \varepsilon)) - 1.$$

3) Полномономиальное расщепление (ПР)

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \left\{ \frac{v}{ap_0} - 1 \right\} \sum_0^z \frac{y^k}{k!} F_k,$$

$$F_k = \sum_{m=k}^z R_m^k N_m, \quad R_m^k = A_m^k C_z^m \theta^m (1 - \theta)^{z-m}, \quad N_m = [1 + (ap_0 \exp(\beta\varepsilon m))^{-1}]^{-1},$$

где A_m^k, C_z^m — число размещений и сочетаний адатомов из z по m , а изотерма адсорбции $\theta = \theta(ap_0)$ определяется из уравнения F_k при $k = 0$.

В работе [4] были рассмотрены стационарные значения покрытия при заданном равновесном распределении концентрации газа, т.е. когда $\frac{\partial \theta}{\partial \tau} = 0$. Результаты определения изотермы $\theta = \theta(v)$ газа для различных фиксированных значений энергии взаимодействия адатомов ε (эВ) и температуры системы $\beta = (k_B T)^{-1}$ (эВ)⁻¹ показали неоднозначную зависимость $\theta(v)$ при больших энергиях взаимодействия между адатомами, т.е. сильные взаимодействия между сорбируемыми частицами приводят к существенно нелинейной зависимости покрытия от концентрации [4].

Система уравнений (2) — (5) ввиду сложной нелинейной связи концентрации газа $v(\xi, \tau)$ и покрытия $\theta(\xi, \tau)$ была решена численно с помощью ЭВМ [4]. Следует отметить, что в исследуемой нами модели, в отличие от известных моделей динамики сорбции вещества [5,6], в явном виде учитывается взаимодействие сорбируемых частиц.

На Рис.1.1—1.5 и 2.1—2.5 представлены результаты численного решения системы уравнений (2) — (5) для пяти моментов времени: $\tau = 0.1, 0.3, 0.5, 0.7$ и 1.0. Результаты вычисления в рамках КХП изображены сплошными линиями, в ПМП — пунктирными. Рисунки 1.1 и 2.1 соответствуют динамике переноса газа без учета влияния сорбционных процессов. На Рис.1.2—1.5 и 2.2—2.5 показаны эволюция концентрации $v(\xi, \tau)$ газа с учетом процессов адсорбции и десорбции частиц. Результаты, представленные на Рис.1.2—1.5 и 2.2—2.5, соответственно получены при следующих значениях параметра взаимодействия между сорбируемыми частицами: $\beta\varepsilon = 0.0, 1.0, 1.5$ и 2.5.

Анализ прямых расчетов уравнений неравновесной динамики сорбции указывает, что с увеличением энергии взаимодействия адатомов (т.е. при $\beta\varepsilon > 1.0$) эволюция взаимосвязанных величин $v(\xi, \tau)$ и $\theta(\xi, \tau)$ носит существенно нелинейный, нерегулярный характер. Таким образом, он выявил

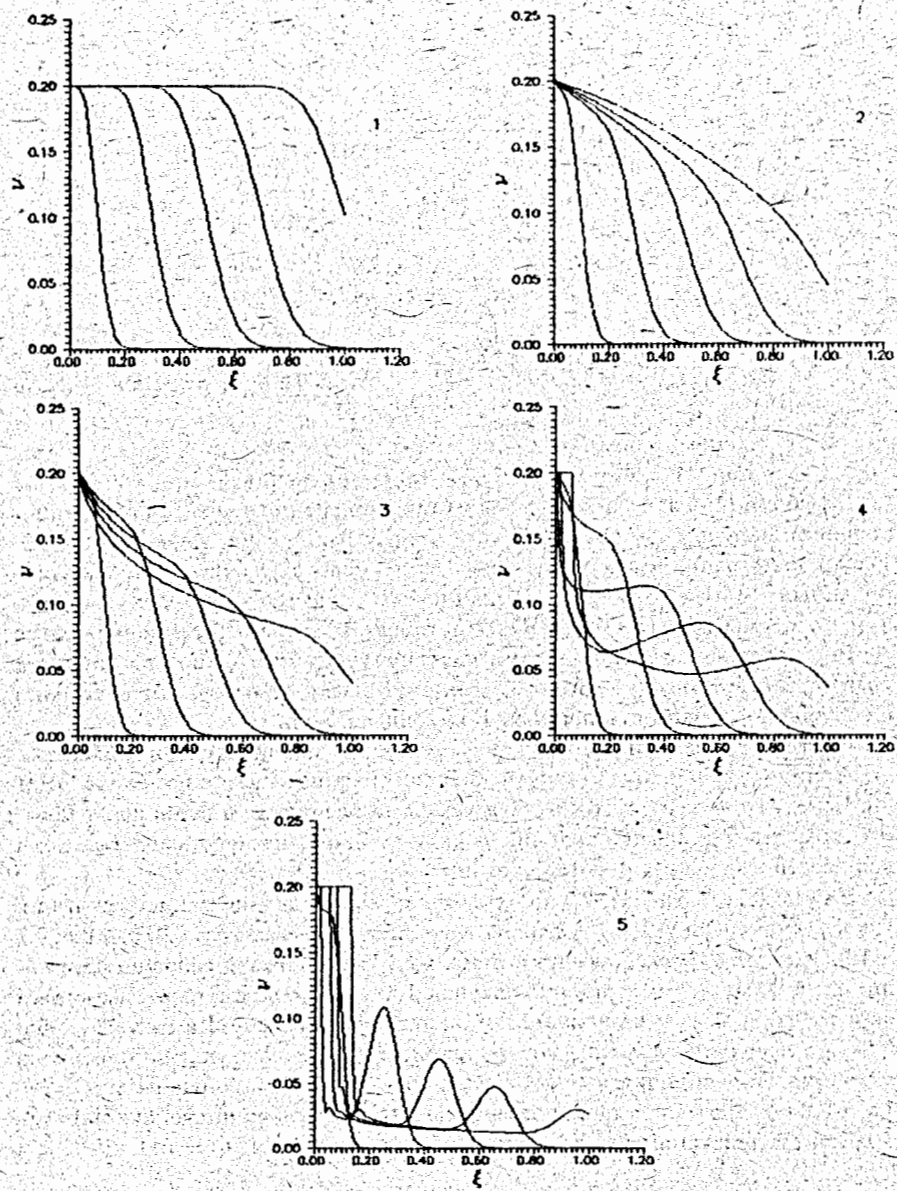


Рис.1. Временные зависимости $\nu(\xi, \tau)$, полученные в рамках КХП, при отсутствии процессов сорбции(1) и сорбции частиц с параметром взаимодействия $\beta\epsilon = 0.0(2), 1.0(3), 1.5(4)$ и $2.5(5)$.

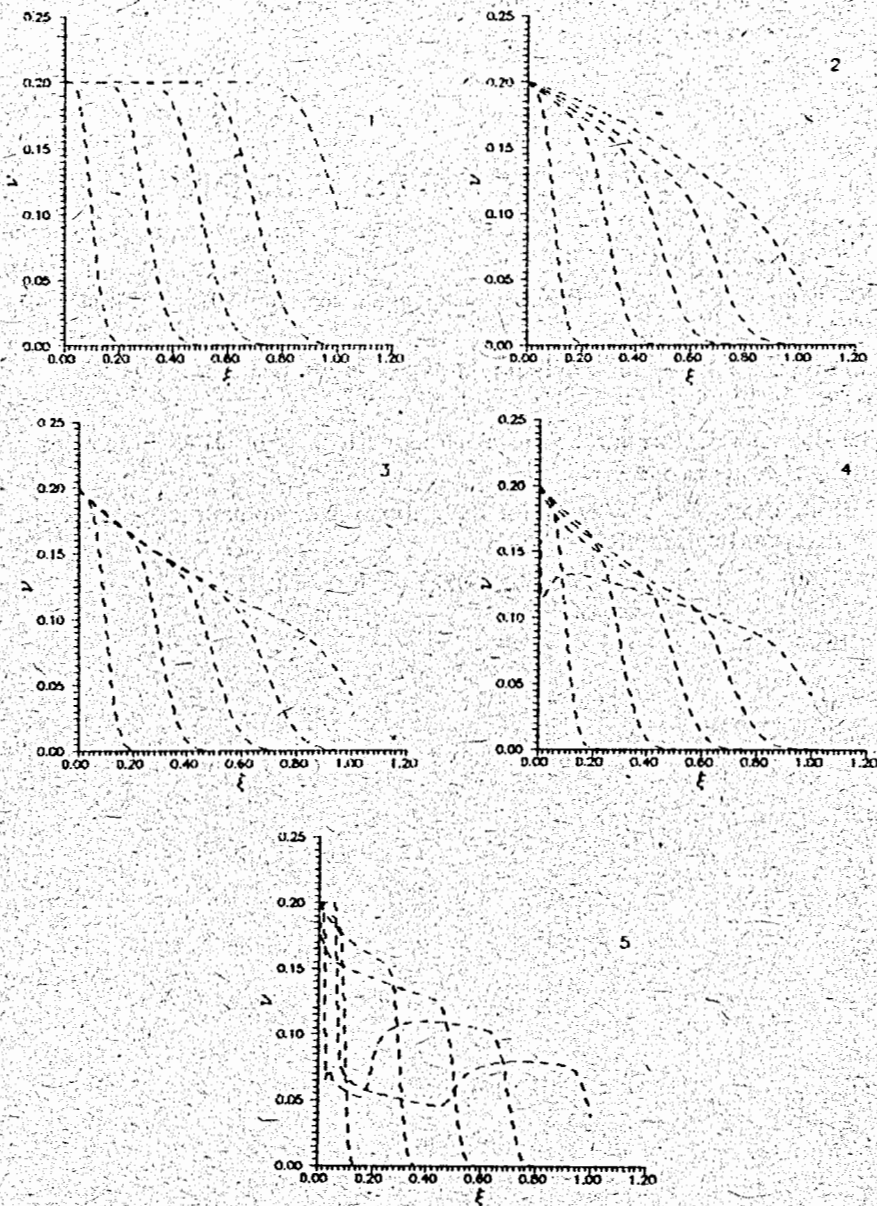


Рис.2. Временные зависимости $\nu(\xi, \tau)$, полученные в рамках ПМП, при отсутствии процессов сорбции(1) и сорбции частиц с параметром взаимодействия $\beta\epsilon = 0.0(2), 1.0(3), 1.5(4)$ и $2.5(5)$.

скрытый механизм формирования волн концентраций, обусловленный влиянием активной поверхности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Федянин В.К. — В кн.: Труды I Всесоюз. конф. по теории жидкостей. Ленинград: Изд-во ЛГУ, 1972, с.27.
2. Товбин Ю.К., Федянин В.К. — Кинетика и катализ, 1978, т. 19, вып. 4, с. 989.
3. Fedyanin V.K. — In: JINR Rapid Comm. No.4[61]-93, Dubna, 1993, p.30.
4. Fedyanin V.K., Puzynin I.V., Kholmurodov Kh.T. — In: JINR Rapid Comm. No.1[64]-94, Dubna, 1994.
5. Веницианов Е.В., Рубинштейн Р.Н. Динамика сорбции из жидких сред. М.: Наука, 1983, с.237.
6. Денисов А.М. и др. — ЖФХ, 1992, т.66, N12, с.3303.