

95-405



ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

P17-95-405

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

ВЛИЯНИЕ АКТИВИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ
В ОТКРЫТОЙ СИСТЕМЕ
АДСОРБАТ — АДСОРБЕНТ
НА ПРОЦЕССЫ ПЕРЕНОСА

Направлено в «Журнал физической химии»

*Гаджикский государственный университет, Душанбе

Феноменологическому описанию динамики сорбции вещества в последние годы посвящено большое количество работ (см., например, [1-4]). Этот факт выражает сам по себе огромную потребность в адекватных моделях для интерпретации экспериментальных данных самых разнообразных процессов сорбционного массообмена. Естественно, надо иметь в виду и их прикладное значение.

Для описания процессов переноса в открытой системе адсорбат-адсорбент в работах [5-8] нами предложена и исследована модель взаимодействующих адатомов и активированных комплексов (АК). Уравнения данной модели для безразмерных величин имеют вид:

$$v \frac{\partial \nu}{\partial \xi} + \frac{\partial \nu}{\partial \tau} + \frac{\partial \theta}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 \nu}{\partial \xi^2}, \quad (1)$$

$$0 < \xi < 1, \quad 0 < \tau = t/\tau_0 \leq 1,$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} = v_{ads} - v_{des} = \left\{ \frac{\nu}{ap_0} - 1 \right\} \Phi(T, \varepsilon, \varepsilon_1, z, \theta), \quad (2)$$

$$\frac{1}{ap_0} = \psi(\theta), \quad (3)$$

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

$$\nu(\xi = 0, \tau) = \nu_0, \quad (5)$$

$$\frac{\partial \nu(1, \tau)}{\partial \xi} = 0, \quad 0 < \tau \leq 1. \quad (6)$$

Здесь ν -безразмерная концентрация газа, θ -степень заполнения поверхности, p_0 -равновесное давление, отвечающее заполнению поверхности θ , a -коэффициент адсорбции, v -средняя линейная скорость газового потока, D -коэффициент продольной диффузии, τ_0 -характеристическое время сорбции, и с помощью функции $\Phi(T, \varepsilon, \varepsilon_1, z, \theta)$ выражается зависимость скоростей адсорбции и десорбции от температуры в среде,

эффективных параметров взаимодействия адатом-адатом, адатом-АК и от θ . Функция $\psi(\theta)$ в (3) определяется видом изотермы сорбции.

Отличительные черты нашей модели, по сравнению с хорошо известными моделями динамики сорбции вещества, заключаются, на наш взгляд, в следующем:

1) она в явном виде учитывает взаимодействия основных 'фаз' системы адсорбат-адсорбент, то есть количественно учитывает корреляционные эффекты между адатомами и АК;

2) пригодна при конкретном исследовании процессов переноса с использованием любых типов изотерм;

3) легко обобщается на случаи недиссоциативной и диссоциативной адсорбции и десорбции [9].

Выражения для v_{ads} и v_{des} в (2) получены на основе теории абсолютных скоростей реакций Эйринга и результатов по примесной задаче в модели Изинга [7-10]:

$$H = -\mu \sum_f N_f - \epsilon \sum_{\langle fg \rangle} N_f N_g. \quad (7)$$

Здесь μ -перенормированный химический потенциал системы, ϵ -эффективный параметр взаимодействия между адатомами ($\epsilon > 0$ отвечает физической адсорбции с притяжением, $\epsilon < 0$ 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 ("активный элемент"). Корреляционная функция $\langle N_f \rangle$ определяет $\theta = \langle N_f \rangle = \theta(p_0, T, \dots)$ - покрытие в терминах адсорбции.

По теории Эйринга переходное состояние АК рассматривается нами

как примесь, находящаяся в равновесии с реагентами, характеризуемая энергией взаимодействия ϵ_1 . Цель настоящей работы заключается в оценке влияния параметра ϵ_1 на временную эволюцию $\nu(\xi, \tau)$. В работе [7] с помощью трех приближений учета корреляционных эффектов в системе получены изотермы газа для различных значений параметра взаимодействия адатомов $\beta\epsilon$ ($\beta = (k_B T)^{-1}$). Результаты работы [7] показали существенную нелинейную зависимость степени заполнения поверхности θ от концентрации газа ν с ростом $\beta\epsilon$ (режим "странных аттракторов"; см. Рис.1). В работе [8], на основе численного решения системы уравнений (1)-(6) для одноцентричной (физической) адсорбции обнаружен "скрытый" механизм образования волн концентраций, обусловленный влиянием параметра $\beta\epsilon$. Заметим, что скачки концентраций имеют место при тех же значениях $\beta\epsilon$ (Рис.1), когда в системе появляется странный аттрактор (см. Рис.2). То есть наличие определенной корреляции между этими двумя режимами. Результаты, полученные в [8], однозначно указывают на возможность образования концентрационных скачков при значениях $\eta_{cr} = \beta\epsilon > 1.5$. Численные расчеты, приведенные ниже, указывают на возможность образования волн концентраций в зависимости от величины взаимодействия адатомов с активированными комплексами.

Итак, как и в предыдущих работах [5-8], выражения для $\psi(\theta)$ и $\Phi(T, \epsilon, \epsilon_1, z, \theta)$ конкретизировались в трех приближениях учета корреляционных эффектов - в приближении молекулярного поля (ПМП), квазихимическом приближении (КХП) и полиномиальном расщеплении (ПР). В частности, формулы для $\Phi(T, \epsilon, \epsilon_1, z, \theta)$ и $\psi(\theta)$ в КХП имеют

вид:

$$\psi(\theta) = \frac{1}{ar_0} = \frac{1-\theta}{\theta} [1-r+r \exp(-\beta\epsilon)]^{-z}, \quad (8)$$

$$r = \frac{\delta - 1 + 2\theta}{\delta + 1},$$

$$\delta = \sqrt{(1-2\theta)^2 + 4\theta(1-\theta) \exp(\beta\epsilon)},$$

$$\Phi(T, \epsilon, \epsilon_1, z, \theta) = \theta(1+yr)^z, \quad (9)$$

$$y = \exp(\beta\delta\epsilon) - 1, \quad \delta\epsilon = \epsilon_1 - \epsilon. \quad (10)$$

Численное решение системы нелинейных уравнений (1)-(6) с учетом (7)-(10) проводилось конечно-разностным методом [6]. Расчеты проводились при различных значениях параметров $\beta\delta\epsilon$ и $\beta\epsilon$. На рисунках 3 и 4 представлены результаты расчетов для $\beta\delta\epsilon = 1, 2, 3$ при фиксированных значениях $\beta\epsilon = 0.1$ (Рис.3) и $\beta\epsilon = 0.5$ (Рис.4). Эволюция концентрации $\nu(\xi, \tau)$ и степени заполнения поверхности $\theta(\xi, \tau)$ соответственно показаны для пяти моментов времени $\tau = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ и 1.0. Несмотря на то, что вклады эффективных параметров $\beta\delta\epsilon$ и $\beta\epsilon$ на эволюцию $\theta(\xi, \tau)$ в рамках трех вышеназванных аппроксимаций корреляционных эффектов подчиняются почти одинаковому экспоненциальному закону, из Рис.3 и 4 видно, что изменение $\beta\delta\epsilon$ не влияет на динамику покрытия $\theta(\xi, \tau)$. Это указывает, во-первых, что заполнение поверхности адатомами произойдет после образования "фазы" активированного состояния и, во-вторых, что исследуемая модель хорошо описывает основные свойства сорбирующего газа. Анализ результатов также показывает, что образование концентрационных скачков происходит при значениях $\beta\epsilon \approx 0.1 \div 0.5$ и $\beta\delta\epsilon < \eta_{cr}$. Для исследуемой безактивационной физической адсорбции с небольшими энергиями

взаимодействия адатомов последнее представляется более оптимальным режимом возбуждения волн концентраций. Таким образом, вклад активированных комплексов в динамику переноса газа также важен для формирования концентрационных волн в системе, и он, в действительности, несколько уменьшает по сравнению с η_{cr} , верхний энергетический предел их образования за счет взаимодействия адатома-АК. В заключение отметим, что существование устойчивых концентрационных скачков в сорбирующей системе с активным элементом может быть проанализировано экспериментально, и можно надеяться, что найдут и практическое применение.

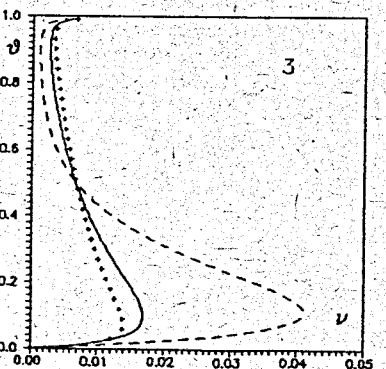
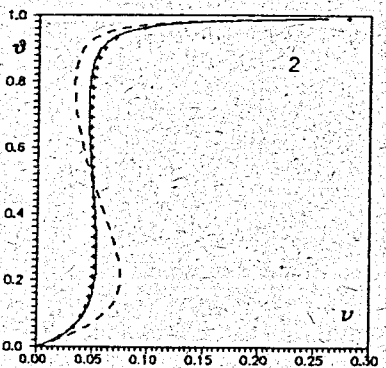
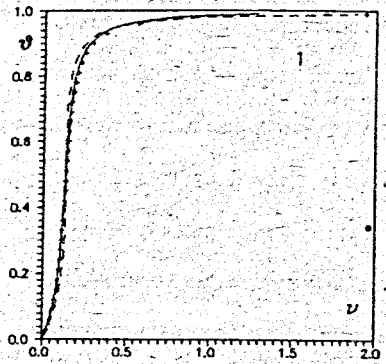


Рис.1. — Изотермы сорбции в трех приближениях учета корреляционных эффектов в адсорбате — в ПМП (пунктирные линии); в КХП (сплошные линии); в ПР (знаки «+») при значениях параметра взаимодействия адатом — адатом $\beta\epsilon = 1,0$ (1), $1,5$ (2) и $2,5$ (3) [7]

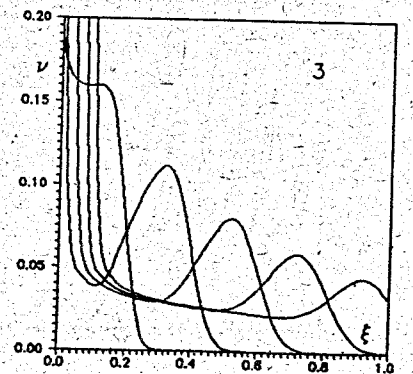
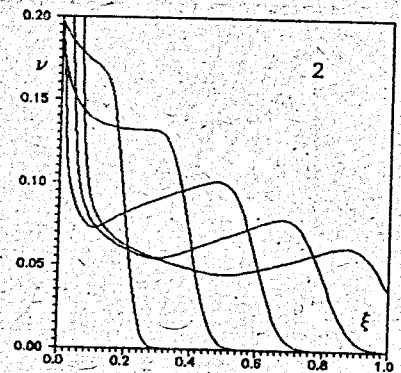
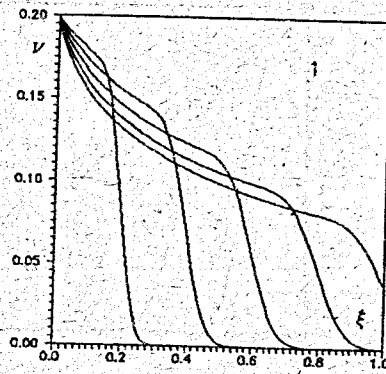


Рис.2. Эволюция концентрации в газовом потоке при тех же значениях параметра взаимодействия адатомов $\beta\epsilon$, что и в рис.1 [8]

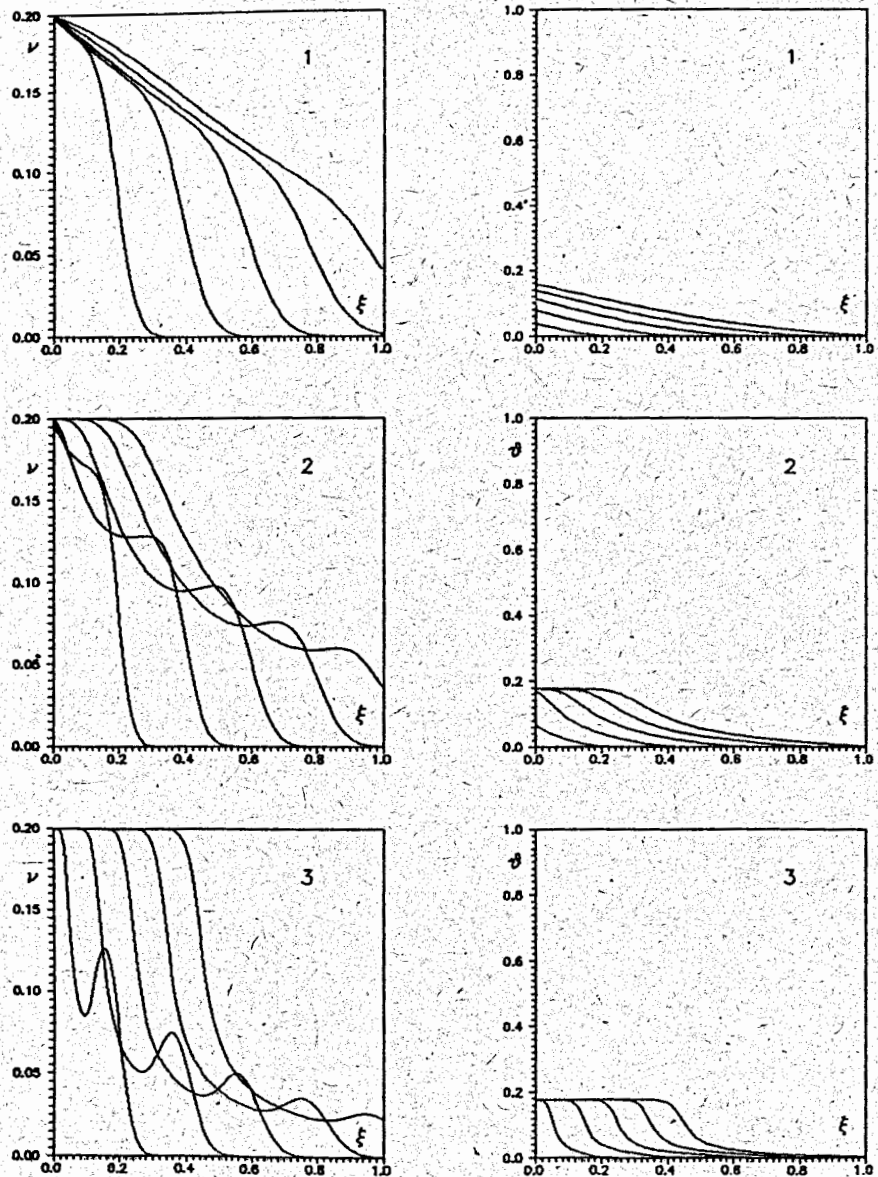


Рис.3. Временные зависимости $v(\xi, \tau)$ и $\theta(\xi, \tau)$ при значениях параметра взаимодействия адатом — активированный комплекс $\beta\epsilon_1 = 1,0$ (1), $2,0$ (2) и $3,0$ (3) и фиксированном значении $\beta\epsilon = 0,1$

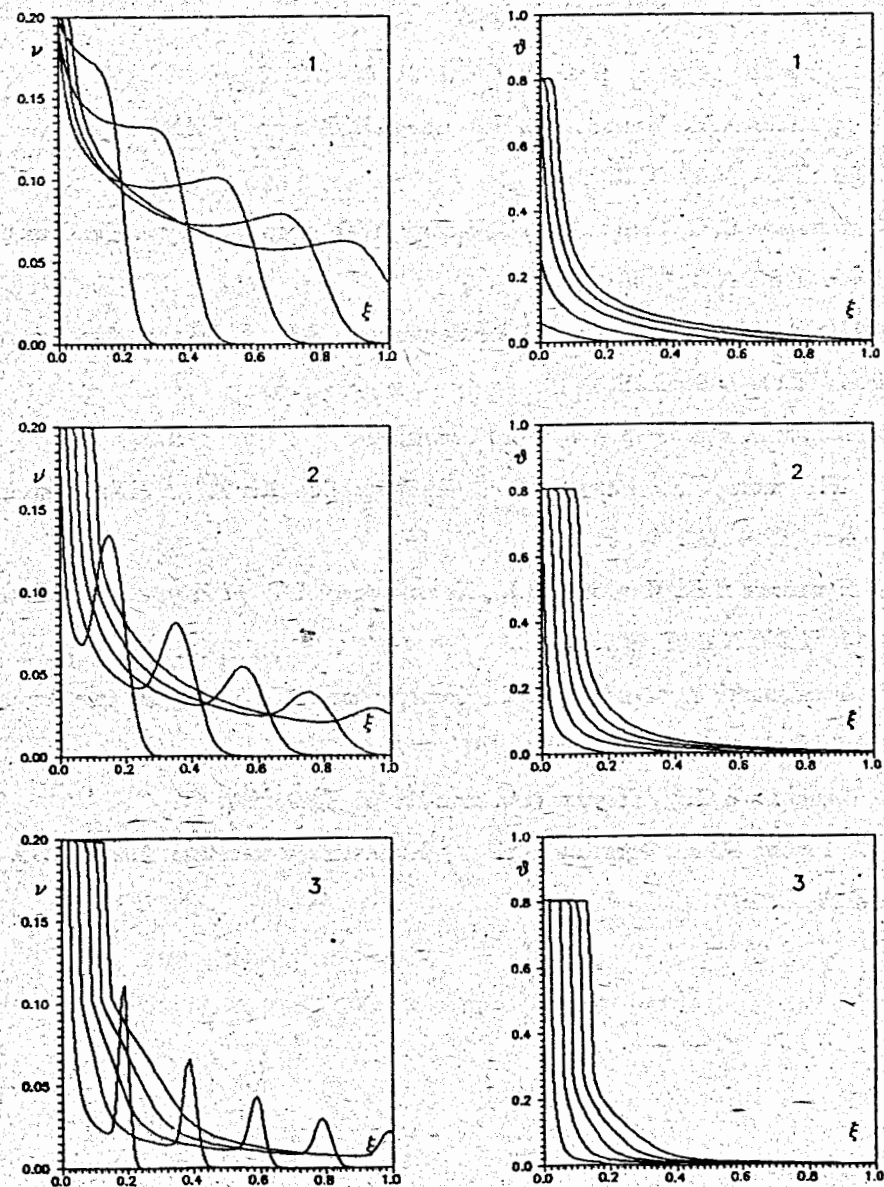


Рис.4. Временные зависимости $v(\xi, \tau)$ и $\theta(\xi, \tau)$ при значениях параметра взаимодействия адатом — активированный комплекс $\beta\epsilon_1 = 1,0$ (1), $2,0$ (2) и $3,0$ (3) и фиксированном значении $\beta\epsilon = 0,5$

Литература

1. Каменев А.С. // Изв. ТСХА. 1991. N 3. С.175.
2. Денисов А.М., Чанов А.В., Богомазов Е.Д. и др. // Журн. физ. хим. 1992. Т.66. N 12. С.3303.
3. Бельнов В.К., Сафонов М.С. Зюзин А.Ю. и др. // Журн. физ. хим. 1993. Т.67. N 3. С.567.
4. Каменев А.С., Громов Ю.А., Рачинский В.В. // Журн. физ. хим. 1990. Т.64. N 9. С.2513.
5. Fedyanin V.K. // JINR Rapid Comm. 1993. N 4-61. P.30.
6. Fedyanin V.K., Puzynin I.V., Kholmurodov Kh.T. // JINR Rapid Comm. 1994. N 1-64. P.26.
7. Пузынин И.В., Федянин В.К., Холмуродов Х.Т. // Журн. физ. хим. 1995. Т.69. N 3. С.492.
8. Пузынин И.В., Федянин В.К., Холмуродов Х.Т. // Журн. физ. хим. 1995. Т.69. N 8. С..
9. Федянин В.К. // Журн. физ. хим. 1995. Т.69. N 7. С..
10. Товбин Ю.К., Федянин В.К. // Кинетика и катализ. 1978. Т.19. Вып.5. С.1202.

Рукопись поступила в издательский отдел
19 сентября 1995 года.