

95-437



СООБЩЕНИЯ
ОБЪЕДИНЕННОГО
ИНСТИТУТА
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

P17-95-437

Х.Т.Холмуродов*

О НОВОМ ПОДХОДЕ
К ИССЛЕДОВАНИЮ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА
В АДСОРБИРУЮЩЕЙ СРЕДЕ
С УЧЁТОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЧАСТИЦ
В АДСОРБАТЕ

*Таджикский государственный университет, Душанбе

1. Постановка задачи. Экспериментальные данные по теплотам физической адсорбции

Процессы, протекающие на границе раздела двух фаз (твердое тело—газ, твердое тело—жидкость и т.п.), играют существенную роль в широком круге физических и химических явлений. Здесь в первую очередь можно назвать процессы адсорбции и десорбции веществ. Адсорбционные процессы в межфазных границах могут протекать как химически, так и физически [1-5]. При химической сорбции веществ происходит разрыв химической связи реагентов и возможно образование новых соединений на поверхности сорбирующей среды (имеется ввиду, в основном, поверхность твердого тела при адсорбции газов или жидкостей в ней); выделяется большое количество теплоты. Характерные для хемосорбции энергии взаимодействия молекулы с поверхностью, т.е. теплоты адсорбции, находятся в пределах $Q > 20 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$. На практике чаще всего под теплотой адсорбции понимают тепло, которое выделяется при образовании монослоя на поверхности:

$$\Delta Q = Q(\theta = 0) - Q(\theta = 1), \quad (1)$$

где θ — доля поверхности, покрытой адсорбированными молекулами. Для хемосорбции, характеризующейся заметной энергией активации, перепад теплоты составляет $\Delta Q \cong 20 \div 150 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$. Физическая адсорбция по своей природе и механизму аналогична конденсации пара на поверхности образующейся из него жидкости и, что немаловажно, происходит при температурах ближе к точке кипения адсорбата при данном давлении. Для физической адсорбции и десорбции свойственны небольшие энергии связи адатомов с поверхностью, в силу чего адсорбция и десорбция обратимы. Область физической адсорбции по перепаду теплоты находится в пределах $\Delta Q \cong 1.5 \div 10 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$. Экспериментальные результаты по адсорбции газов на поверхности твердых тел однозначно показывают довольно разнообразное поведение теплоты физической адсорбции Q с ростом степени заполнения поверхности θ . Для иллюстрации этого факта приводим из работы [6] зависимость теплоты адсорбции нескольких газов от величины адсорбции на поверхности наиболее устойчивого к дегидратации природного кристаллического цеолита—шабазита (кривые, изображенные на рис.1, соответствуют адсорбции 1—аргона, 2—кислорода, 3—азота, 4—оксида углерода и 5—двуоксида углерода). Из рис.1 видно, что почти во всех случаях кривая теплоты адсорбции сначала падает, достигает минимума и затем увеличивается с ростом величины адсорбции. Подобные максимумы теплот адсорбции наблюдаются, кроме цеолитов, и в других веществах

[3]. Если падение теплоты адсорбции приписывают неоднородности поверхности, то увеличение теплоты адсорбции с ростом степени заполнения поверхности обычно связано с взаимодействием (притяжением) между адсорбированными молекулами [1-5;7,8]. Этот факт является существенным и указывает на необходимость учета взаимодействия частиц в сорбирующей системе при теоретическом анализе и интерпретации экспериментальных данных.

Несмотря на различия физико-химической природы все адсорбционные процессы существенно влияют на динамику переноса вещества (газа, жидкости) [8]. При этом возможны как количественное, так и качественное изменения состава. Адсорбирующая среда способна активно повлиять на линейный перенос, сделав последний нелинейным; привести к самосогласованному формированию концентрационных профилей в системе адсорбат-адсорбент и в итоге к резкому выбыванию из потока сорбирующего компонента. Это может иметь практическое значение во многих прикладных задачах (катализа, в процессах очистки и т.д.). При этом поверхность адсорбента естественным образом из потока "выборочно подбирает" отдельную компоненту. Многочисленные экспериментальные факты, в особенности по адсорбции газов и жидкостей на цеолитах [7], показывают, что в поры сорбента могут проникать атомы или молекулы только определенной формы и размера (с учетом полярности и поляризуемости адсорбируемой молекулы), их молекулярно-ситовое действие проявляется в различной степени.

Математическое описание процессов равновесной и неравновесной сорбции вещества традиционно базируется на феноменологических моделях [3,9-11]. Однако многие известные модели динамики сорбции вещества игнорируют взаимодействие частиц (атомов или молекул) в адсорбционной системе. Целью настоящей работы является изучение динамики переноса газа под влиянием "активной поверхности" ("активного элемента") при учете взаимодействий адатомов в адсорбате. В данной работе развивается и обобщается единый подход к описанию процессов переноса в открытой системе, когда активный элемент сорбирует из среды частицы. Под активным элементом при $D = 1$ (D - размерность активного элемента) понимаются полимеры, молекула ДНК и другие квазиодномерные системы; при $D = 2$ - поверхность и при $D = 3$ - кристаллы (в частности, цеолиты) и другие пористые тела. Предлагаемый нами подход впервые был использован для анализа переноса газа в одномерных адсорбирующихся системах в работах [12-18]. Моделируя процессы переноса под влиянием активного элемента, мы ограничимся исследованием в областях только физической адсорбции. При этом в качестве активного элемента мы с целью кон-

кретного приложения подразумеваем кристаллические цеолиты, обладающие однородными порами и строго упорядоченной структурой. В предлагаемой модели в явном виде количественно будут учтены взаимодействия основных "фаз" системы адсорбат-адсорбент и корреляционные эффекты в системе адатом-адатом и адатом-активированный комплекс (АК). Анализ численных результатов, приведенных ниже, показывает, что их учет приводит к существенно нелинейным режимам формирования концентрационных волн.

2. Модель взаимодействующих адатомов и активированных комплексов

В основу подхода к описанию процессов переноса в адсорбирующей среде мы используем модель Изинга с взаимодействием между ближайшими соседями и аппарат квантостатистических корреляционных функций, примененный впервые к данной модели С.В.Тябликовым и В.К.Федяниным в 1968-1980 годы [19-25].

Квантостатистический эффективный гамильтониан изинговского типа для однородной периодической структуры (например, для поверхности кристаллического цеолита), которая составляет для адсорбированных атомов или молекул определенное число центров адсорбции, имеет вид [21]:

$$H = -\mu \sum_f n_f - \epsilon \sum_{(fg)} n_f n_g, \quad (2)$$

где μ - перенормированный химический потенциал системы, ϵ (эВ) - эффективный параметр взаимодействия между адатомами ($\epsilon > 0$ отвечает физической адсорбции с притяжением, $\epsilon < 0$ - хемосорбции). Введение в (2) химического потенциала μ отвечает открытой системе; первое слагаемое учитывает энергетический вклад отдельных адатомов, второе - пары ближайших соседей. 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"). Для наглядности на рис.2 изображена регулярная сорбирующая двумерная структура, моделирующая кристаллическую поверхность, где знаки \otimes обозначают занятые активные центры, знаки \odot - свободные поры, доступные для адсорбции. Для вычисления равновесных характеристик адсорбции 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. В работе [19] на основе использования техники корреляционных функций Грина-Боголюбова-Тябликова была получена точная

алгебраическая система уравнений для равновесных средних: $\langle n_f \rangle$, $\langle n_f n_g \rangle$, $\langle n_f n_g \dots n_{g_p} \rangle$. В настоящей работе вышеназванная система уравнений применена для описания неравновесной динамики сорбции в пространствах с числом измерений $D = 1, 2, 3$. Очень важно, что при выводе этих уравнений для корреляционных функций размерность системы и наличие внешнего поля не играют никакой роли. Для точного учета эффектов корреляций в адсорбционной системе существенно лишь число ближайших соседей, взаимодействующих с данным адатомом. Действительно, одни и те же формулы будут использованы для $D = 1$ ($z = 2$ — ближайших соседей), $D = 2$ ($z = 3, 4, 6$) и $D = 3$ ($z = 6, 8, \dots$).

Решение системы уравнений для корреляционных функций при $D \geq 2$ находится приближенно с помощью различных аппроксимаций, а для случая $D = 1$ она на основе процедуры трансляционной инвариантности решается точно и приводит к следующему разностному уравнению [19]:

$$\Phi_0^{(k)} + p\Phi_0^{(k-1)} + \Phi_0^{(k-2)} = f, \quad (3)$$

где

$$\Phi_0^{(k)} = \langle n_f n_k \rangle, \quad p = \frac{1}{N_0 - N_1} \left[1 + \frac{N_1(N_0 - 2N_1 + N_2)}{N_1 - N_2} \right],$$

$$f = (p + 2)\Phi_0 + \frac{N_0(N_1 - 1)}{N_1 - N_1}, \quad N_m = [1 + (ap_0 \exp(\beta\epsilon))^{-1}]^{-1}.$$

Применим уравнение (3) для задачи кинетики сорбции (конкретно, для получения скоростей адсорбции и десорбции) в квазиодномерных системах и проведем анализ на основе теории абсолютных скоростей реакций Эйринга [26]. Более подробно эта теория (теория переходного состояния) применительно к подобным проблемам изложена в [12]. Здесь отметим только, что подосновой теории Эйринга является существование единой энергетической поверхности, рельеф которой находится решением конкретной квантово-механической задачи с барьерами, разделяющими начальное и конечное состояния (см. рис.3). То есть адсорбция протекает через стадию образования активированного состояния между молекулой газа и активным центром поверхности. В рамках данной теории переходное состояние — активированный комплекс (АК) рассматриваем как примесь, находящуюся в равновесии с реагентами, характеризуемую энергией активации ϵ_k , статсуммой J^* и энергией взаимодействия ϵ_1 . Скорость процесса адсорбции или десорбции при этом определяется обычным образом как скорость перехода комплекса через потенциальный барьер. Приводим общие выражения для скоро-

стей v_{ads} адсорбции и v_{des} десорбции, когда учитываются взаимодействия между частицами [27-28]:

$$v_{ads} = r_A \Phi(T, \epsilon, \epsilon_1, z, \theta), \quad v_{des} = r_D \Phi(T, \epsilon, \epsilon_1, z, \theta), \quad (4)$$

$$r_A = \frac{J^* P \exp(-\beta(\epsilon_k + \epsilon_0))}{J_0 h a p_0}, \quad r_D = \frac{J^* \exp(-\beta\epsilon_k)}{J_a h \beta}. \quad (5)$$

Здесь P — давление адсорбируемого компонента в потоке, определяемое уравнением состояния $P = P(n, T)$, J_0 — статистическая сумма частицы в газовой фазе, J_a — в адсорбате, p_0 — равновесное давление, отвечающее заполнению поверхности θ , a — коэффициент адсорбции, ϵ_0 — энергия связи адатома с поверхностью, $\beta = (k_B T)^{-1} \epsilon V^{-1}$. Функция $\Phi(T, \epsilon, \epsilon_1, z, \theta)$ выражает зависимость скоростей адсорбции и десорбции от покрытия поверхности и включает в себя параметры взаимодействия ϵ_1 АК — адатом и ϵ адатом — адатом:

$$\Phi(T, \epsilon, \epsilon_1, z, \theta) = \sum_{k=0}^z \frac{y^k}{k!} F_k, \quad (6)$$

В уравнении (6) F_k — корреляционные функции, характеризующие вероятность заполнения произвольного адсорбционного центра и нахождения в его координационной сфере не менее, чем $k = 0, 1, \dots, z$ адатомов, а с помощью параметра y выражается взаимодействие адатомов с активированными комплексами, $y = \exp(\beta\delta\epsilon)$, $\delta\epsilon = \epsilon_1 - \epsilon$.

Конкретное выражение для F_k в двух- и трехмерных случаях точно определить не удастся, и оно зависит от приближения учета взаимодействия адатомов. Как и в работах [12-18], мы ограничиваемся исследованием в рамках трех приближений: 1) приближение молекулярного поля (ПМП); 2) полиномиальное расщепление (ПР) и 3) квазихимическое приближение (КХП). При этом следует отметить, что в ПМП полностью пренебрегаем корреляционными эффектами, а в квазихимической и полиномиальной аппроксимации

$$\langle n_f n_g \rangle \approx \theta^2 \exp(-\beta\epsilon).$$

Приводим из работ [12-18] выражения для $\Phi(T, \epsilon, \epsilon_1, z, \theta)$ и $a p_0$ в этих трех приближениях:

1) ПМП

$$\Phi(T, \epsilon, \epsilon_1, z, \theta) = \theta(1 + y\theta)^z, \quad \frac{1}{a p_0} = \frac{1 - \theta}{\theta} \exp(z\beta\epsilon\theta); \quad (8)$$

2) КХП

$$\Phi(T, \varepsilon, \varepsilon_1, z, \theta) = \theta(1 + yr)^z, \quad \frac{1}{ap_0} = \frac{1 - \theta}{\theta} [1 - r + r \exp(-\beta\varepsilon)]^{-z}, \quad (9)$$

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

3) приближение ПР

$$\Phi(T, \varepsilon, \varepsilon_1, z, \theta) = \sum_{k=0}^z \frac{y^k}{k!} F_k, \quad F_k = \sum_{m=k}^z R_m^k N_m, \quad (10)$$

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

где A_z^m , C_z^m - число размещений и сочетаний адатомов из z по m , а изотерма адсорбции $\theta = \phi(ap_0)$ определяется из уравнения $F_0 = \langle n_f \rangle = \theta$.

3. Оценка вычисленных и экспериментальных изотерм адсорбции

В качестве первого приближения к описанию переноса вещества, как существенно неравновесного явления, мы на основе вышеизложенного подхода количественно анализируем одну из основных равновесных характеристик межфазного сорбционного массообмена — изотерму адсорбции. Изотерма адсорбции, как правило, выражает зависимость между количеством газа или жидкости, адсорбированных при постоянной температуре, от равновесного давления:

$$\theta = \phi(ap_0)_T = \phi(aP)_T. \quad (11)$$

Форма изотермы для произвольной адсорбирующей среды определяется энергией взаимодействия адатомов в системе адсорбат — адсорбент. Это обстоятельство является наиболее существенным в изучении равновесных адсорбционных свойств, поскольку оно позволяет из множества факторов, влияющих на протекание процессов адсорбции и десорбции, анализировать лишь несколько. На рис.4 приведены вычисленные с помощью трех вышеописанных приближений изотермы газа при различных значениях параметра взаимодействия адатомов $\beta\varepsilon$ [14]. Численные результаты, полученные в рамках ПМП, на рисунке изображены пунктирными линиями, в приближение ПР — знаками "+", в КХП — сплошными линиями. Результаты, приведенные на рис.4, показывают, что изотермы адсорбции существенно меняются при больших значениях $\beta\varepsilon$. То есть сильные взаимодействия частиц приводят

к неоднозначной нелинейной зависимости $\theta = \phi(ap_0)_T = \phi(aP)_T$, и изотермы принимают S-образную форму. Общеизвестно, что такая форма указывает на существование равновесия между двумя фазами и соответствует фазовому переходу первого рода (например, переходу жидкость — пар), где основную роль играют силы притяжения между молекулами. Если пренебречь взаимодействиями частиц в адсорбате ($\varepsilon = \varepsilon_1 = 0$), то все вышеописанные приближения приводят к изотерме Ленгмюра, широко употребляемой для интерпретации экспериментальных данных (в особенности, по цеолитам):

$$\frac{1}{ap_0} = \frac{1 - \theta}{\theta}. \quad (12)$$

В научной литературе существует мнение, что изотермы адсорбции на кристаллических цеолитах не имеют гистерезиса (S-образную форму), характерного для изотерм адсорбции на аморфных микропористых адсорбентах [7]. Считается, что поскольку цеолиты обладают упорядоченной системой внутренних пор (рис.2 иллюстрирует модель такой системы), то адсорбция газов и паров на них является простой и описывается изотермой Ленгмюра (или другой подобной изотермой I типа по классификации Брунауэра [3]). Подтверждением такого мнения служат экспериментально полученные в работах [29,30] изотермы адсорбции газов, для которых с помощью рис.1 были приведены зависимости теплот адсорбции от заполнения на шабазите (см. рис.5, где величина адсорбции $\frac{x}{m}$ выражена в граммах в расчете на 1 г активированного адсорбента). Вышеизложенное мнение, на мой взгляд, является не совсем точным; изотермы адсорбции на цеолитах на самом деле могут иметь S-образный характер, и использование приближения Ленгмюра здесь я считаю не вполне корректным. В пользу этих рассуждений приводим следующие факты.

Во-первых, здесь, на мой взгляд, существует определенная тонкость в интерпретации двух результатов, полученных при исследовании адсорбции одних и тех же газов. Результаты по изменению теплоты адсорбции газов с заполнением (рис.1) однозначно указывают, с одной стороны, на присутствие эффекта взаимодействия между адсорбированными молекулами. С другой стороны, изотермы адсорбции, показывающие стремительное заполнение полости цеолита (рис. 5), абсолютно исключают влияние взаимодействия частиц на процесс адсорбции. То есть экспериментальные результаты как бы хорошо описываются в рамках изотермы Ленгмюра — в приближении невзаимодействующих адатомов. Налицо два нескоррелированных результата. В действительности быстрая адсорбция как раз и обязана сильным вза-

имодействиям (притяжениям) частиц в адсорбате. Именно быстрое заполнение микропор цеолита может являться, на мой взгляд, причиной того, что в приведенных на рис.5 результатах мы не сможем фиксировать гистерезис и, соответственно, наблюдать эффект межфазного равновесия.

Во-вторых, применяя результаты, полученные в работах [13-16] по динамике адсорбции, находим следующую однозначную зависимость максимального значения (насыщения) адсорбции θ_s (степени заполнения поверхности) от интенсивности взаимодействия адатомов $\beta\epsilon$ и времени t_s достижения насыщения адсорбции для тех же значений $\beta\epsilon$ (см. рис.6). Из этого рисунка нетрудно видеть что, во-первых, взаимодействие адатомов существенно влияет на процесс адсорбции, и увеличение параметра $\beta\epsilon$ приводит, соответственно, к большим значениям адсорбции газа; во-вторых, время достижения максимального значения θ_s стремительно падает с ростом $\beta\epsilon$. Но самое главное, как видно из рис.4, соответствующие изотермы для этих же значений параметра $\beta\epsilon$ имеют S-образную форму.

Некоторые, недавно полученные результаты по адсорбции газов на цеолитах также подтверждают справедливость этих рассуждений. В работах [31,32] по адсорбции ксенона на цеолите NaX получены S-образные кривые зависимости давления от числа молекул в полости цеолита. Авторы в этих работах также связывают S-образную форму изотерм адсорбции с взаимодействием адсорбированных молекул ксенона друг с другом.

4. Активный элемент и процессы переноса в газодинамике

Перейдем теперь к описанию процессов переноса и применению полученных выражений для v_{ads} и v_{des} в задачах неравновесной динамики сорбции. Центральную роль здесь будет играть уравнение кинетики сорбции для монослойного покрытия θ ($0 \leq \theta \leq 1$):

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = v_{ads} - v_{des},$$

которое для бездиссоциативной (одноцентровой) физической адсорбции приводится к виду [13]:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{1}{\tau_0} \left\{ \frac{\beta P \gamma}{a p_0} - 1 \right\} \Phi(T, \epsilon, \epsilon_1, z, \theta). \quad (13)$$

Введенные в (13) параметры $\tau_0 = \omega^{-1}$ ($\tau_0 = \frac{J_0 h}{k_B T J_0} \exp(\beta \epsilon_k)$) и γ ($\gamma = \frac{J_0}{J_0} \exp(\beta \epsilon_0)$), определяют характеристиками переходного состояния (активированного комплекса), адсорбата и температурой системы.

Параметр γ связывает между собой статсуммы молекулы или атома в газовой фазе и адсорбате и имеет размерность, обратную концентрации. Величина τ_0 имеет размерность времени (назовем ее условно "химическим", "характеристическим" временем сорбции). Как будет видно ниже по результатам численных экспериментов, поведение решений системы уравнений газодинамики и уравнения (8) существенно различается при $t \leq \tau_0$ и $t > \tau_0$, т.е. в областях, разделяемых именно временем τ_0 .

В работах [13-18] перенос моделировался процессом в одном измерении $D = 1$, что на мой взгляд, не ограничивая существенно физику явления, позволяет провести достаточно детальный анализ влияния гетерогенности на распространение газа, адсорбируемого поверхностью. Здесь мы обобщаем описание процессов переноса для $D > 1$. При этом прежде всего выберем адекватную модель для аппроксимации давления P в газовой фазе на основе уравнения состояния $P = P(n, T)$. Хорошим приближением описания состояния сорбирующего газа может являться уравнение Ван-дер Ваальса, являющееся уравнением состояния не только газовой, но и жидкой фазы:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT.$$

Можно отметить также и возможность использования вириальных разложений:

$$P = \frac{RT}{V} + \frac{B}{V^2} + \frac{C}{V^3} + \dots$$

Некоторые, наиболее употребляемые уравнения состояния в физической химии перечислены в работе [33]. Мы же здесь будем считать, что вне адсорбента, скажем цеолита, газ подчиняется законам идеального газа. Отметим, что такое ограничение не является обязательным и, следовательно, мы имеем уравнение состояния $P = n(x, t)k_B T$, где n — объемная плотность молекул газа в приповерхностном слое, который и участвует в процессе адсорбции. Для удобства анализа (и проведения численных расчетов) n необходимо пересчитать на безразмерную величину. Наиболее естественным, на мой взгляд, является нормировка концентрации n газа в газовой фазе с "концентрацией" γ в порах адсорбента введением безразмерной величины

$$\nu = n \gamma.$$

Переход к безразмерному переменному по времени совершается просто:

$$\tau = \frac{t}{\tau_0}.$$

Введение безразмерных величин ν и τ позволит нам исследовать воедино два взаимно связанных явления: перенос вещества и межфазный сорбционный массообмен. Мы тем самым согласуем динамику двух процессов с разными пространственно-временными масштабами изменения параметров (для наглядности приведен рис.7).

Теперь, чтобы выявить, как влияет активный элемент на процесс переноса вещества, необходимо уравнением кинетики сорбции (13) дополнить любые уравнения газо- и гидродинамики, которые описывают динамику потока газа или жидкости. Как и в работах [12-18], здесь мы ограничимся газодинамикой:

$$\frac{\partial \nu}{\partial \tau} + \frac{\partial \theta}{\partial \tau} + (\vec{v} \vec{\nabla}) \nu = d \Delta \nu, \quad (14)$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} = v_{ads} - v_{des} = \left\{ \frac{\nu}{a p_0} - 1 \right\} \Phi(T, \epsilon, \epsilon_1, z, \theta), \quad (15)$$

$$\frac{1}{a p_0} = \psi(\theta). \quad (16)$$

Система уравнений (14)–(16) должна быть дополнена начальными и граничными условиями. В частности, в работах [12-14] для одномерного процесса $D = 1$ выбирались следующие начальные и граничные условия:

$$\nu(\xi, \tau = 0) = 0, \quad \theta(\xi, \tau = 0) = 0, \quad 0 \leq \xi \leq 1; \quad (17)$$

$$\nu(\xi = 0, \tau) = \nu_0, \quad \frac{\partial \nu(1, \tau)}{\partial \xi} = 0, \quad 0 < \tau \leq 1. \quad (18)$$

Условия (17) отвечают "пустой трубе" (или "пустой колонке"), а условия (18) выражают поддерживаемый на торце трубы или колонки режим.

Отличительные черты нашей модели, уравнения которой составляют (14)–(16), по сравнению с хорошо известными моделями динамики сорбции вещества заключаются, на мой 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.

5. Численный анализ динамики переноса газа над активной поверхностью

В настоящем разделе приводим результаты численных расчетов системы уравнений (14)–(16) для случая $D = 2$. Основными параметрами в приведенных выше приближениях являются: ϵ – энергия взаимодействия адатом–адатом и ϵ_1 – энергия взаимодействия АК–адатом. Заметим, что ϵ должна быть получена из квантово-механической задачи многих взаимодействующих частиц. Однако, как показано в [34], ϵ можно брать из calorиметрических измерений по полному перепаду теплот адсорбции. А именно: $|\epsilon| = \Delta Q_{\text{эксп}} / N_A z n$, где $n = 1, 2$ – соответственно для одно- и двухцентральной адсорбции из газовой фазы ($A_n \rightarrow n[A]$). В области физической адсорбции (см. раздел 1) имеем, что значения параметра ϵ находятся в интервале $0.01 \div 0.07$ эВ. Исходя из этого в численных расчетах мы ограничились значениями $\beta \epsilon \in [0.0 \div 2.8]$, что соответствует при комнатных температурах $T \approx 300$ К, $\beta \approx 40$ эВ⁻¹ экспериментальным данным. В работе [34] в рамках развиваемого подхода была предложена теория дифракции медленных электронов (ДМЭ) на однородной поверхности при наличии на ней адсорбированных частиц. При этом для ДМЭ удалось объяснить ряд экспериментально установленных фактов и впервые найти ϵ – параметр взаимодействия между атомами, находящимися на соседних активных центрах, – важнейший параметр теории поверхностных явлений. Параметр ϵ , полученный исходя из экспериментальных данных по ДМЭ, хорошо согласуется с ϵ , найденным по calorиметрическим измерениям перепада теплоты адсорбции. Основываясь на этих фактах можно утверждать, что предложенный нами подход к динамике сорбции газа приобретает статус обоснованного. В работе [12] в приближении Ленгмюра показано существование концентрационных волн первого и второго порядка, причем волны второго порядка неустойчивы, а волны первого порядка устойчивы и распространяются по соответствующим характеристикам без затухания. То есть уже в случае изотермы Ленгмюра налицо нетривиальная картина распространения концентрационных волн. Поэтому естественно предположить, что безактивационная физическая адсорбция с взаимодействием (в большинстве случаев – притяжением) адатомов с небольшими энергиями связи вместе с нелинейностью уравнений сорбции могут обусловить в потоке режима диссипативный хаос и, как следствие, появление резких концентрационных скачков.

Численное решение вышеназванной системы было проведено методом конечных разностей на основе схем явно– неявного типа [13]. При

$D = 1$ были разработаны разностные схемы на основе непрерывного аналога метода Ньютона [35]. В расчетах мы также использовали разностную схему, разработанную для моделирования распространения гетерофазных компонентов в среде [36] (результаты для одномерных процессов подробно изложены в работах [12-18] и здесь они не приводятся). Расчеты при $D = 2$ были выполнены при следующих значениях:

1) параметра взаимодействия адатом-адатом

$$\beta\epsilon \in [0.0 \div 2.5],$$

2) параметра взаимодействия адатом-АК

$$\beta\delta\epsilon \equiv \beta(\epsilon_1 - \epsilon) \in [0.0 \div 1.0].$$

Чтобы четко выделить вклад каждого из вышеперечисленных параметров на динамику переноса, все расчеты проводились при одинаковых постоянных граничных значениях концентрации газа в плоскости (ξ_1, ξ_2) : $\nu(\xi_1 = 0, \xi_2, \tau) = \alpha_1(\xi_2, \tau) = \nu_0$, $\nu(\xi_1, \xi_2 = 0, \tau) = \alpha_2(\xi_1, \tau) = \nu_0$, и $\nu_0 = 0.2$. Значение $\nu_0 = 0.2$ выбиралось на основе данных работы [13] для одномерной динамики сорбции, где были рассмотрены стационарные значения покрытия при заданном равновесном распределении концентрации газа, т.е. когда $\frac{\partial \theta}{\partial \tau} = 0$.

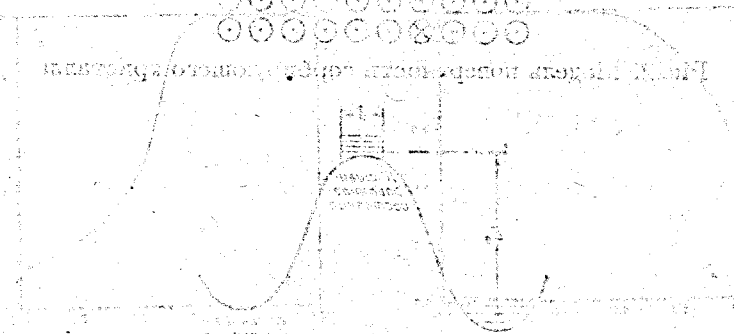
На рис. 7. представлены результаты численного решения системы уравнений (14)–(16) для пяти моментов времени: $\tau = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ и 1.0. Результаты, представленные на рис. 7, получены при фиксированных значениях $\beta\delta\epsilon = 0.5$, $d = 0$, $z = 4$ и соответственно следующих значениях параметра взаимодействия между сорбируемыми частицами: $\beta\epsilon = 1.0$ (слева), 1.5 (в середине), 2.0 (справа). Видно, что с увеличением параметра $\beta\epsilon$ концентрационный профиль в газовой фазе отклоняется от равномерного и принимает форму скачка. Аналогичные картины были обнаружены и при увеличении $\beta\delta\epsilon$ или z ; фиксируя при этом другие параметры системы. Таким образом, в рамках исследуемой модели, однозначно наблюдается возникновение концентрационных волн при учете сильных взаимодействий в адсорбате. Существенно, что скачкообразное поведение концентрации в потоке ограничено сорбционным временным интервалом $t \leq \tau_0$. В областях $\tau_1 > 1.0$ ($t > \tau_0$) мы будем иметь равномерное распределение $\nu(\xi, \tau)$ по всей поверхности. Таким образом, прямые расчеты системы уравнений неравновесной динамики сорбции показывают, что перенос газового потока по активной поверхности становится существенно нелинейным, неравномерным при увеличении параметров взаимодействия в адсорбате. Анализ полученных результатов дает основания предположить о

скрытом механизме формирования волн концентраций, обусловленный влиянием активной поверхности.

6. Заключение

В данной работе обобщен подход к описанию процессов переноса в открытой системе, когда активный элемент сорбирует из среды частицы. Под активным элементом при $D = 1$ (D – размерность активного элемента) понимаются полимеры, молекула ДНК и другие квазиодномерные системы; при $D = 2$ – поверхность и при $D = 3$ – кристаллы (в частности, цеолиты) и другие пористые тела. Количественно исследована динамика формирования концентраций в открытой системе поток + адсорбат на основе численного анализа решений нелинейных дифференциальных уравнений газодинамики и кинетики сорбции. Анализ численных результатов показывает, что учет взаимодействий адатомов в открытой системе адсорбат – адсорбент приводит к возникновению в системе “химического времени”, в зависимости от которого концентрация в потоке меняется скачкообразно. Полученные результаты применены для интерпретации экспериментальных данных по физической адсорбции в кристаллических цеолитах.

В заключение выражаю глубокую благодарность профессору В.К.Федяину за обсуждение постановки задачи и профессору И.В.Пузынину за ряд ценных советов при выполнении численных экспериментов.



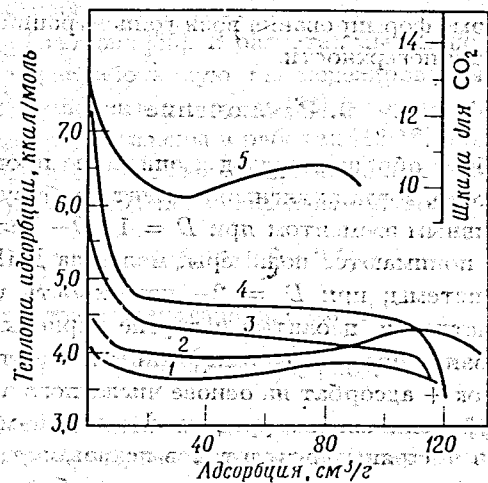


Рис.1. Теплоты адсорбции на кристаллическом цеолите—природном шабазите [6].
1—аргон; 2—кислород; 3—азот; 4—окись углерода; 5—двуокись углерода

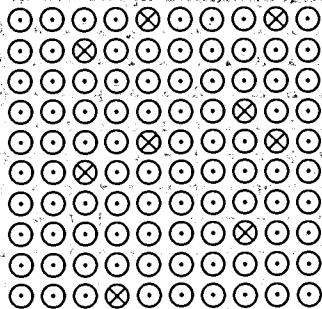


Рис.2. Модель поверхности сорбирующего кристалла

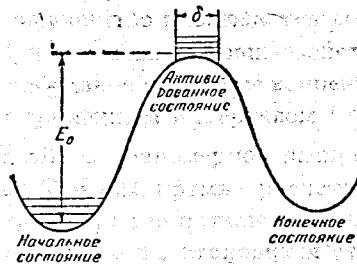


Рис.3. Потенциальная энергия реакции адсорбции в модели переходного состояния

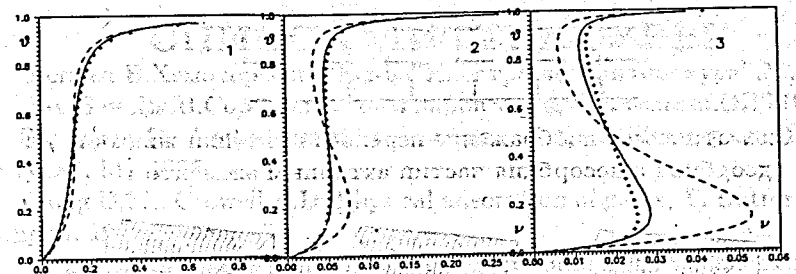


Рис.4. Изотермы сорбции при βε = 1.0(1), 2.0(2) и 3.0(3)

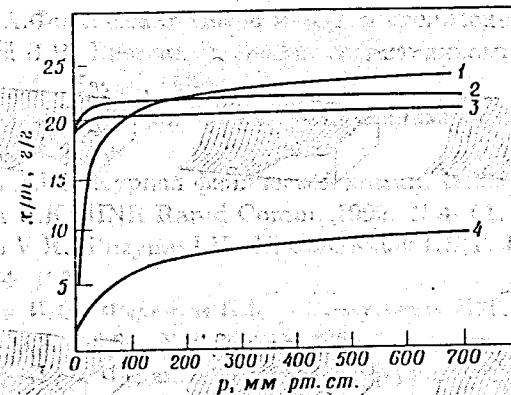


Рис.5. Изотермы адсорбции газов на шабазите [29,30].
1—аргон; 2—кислород; 3—азот; 4—окись углерода; 5—двуокись углерода

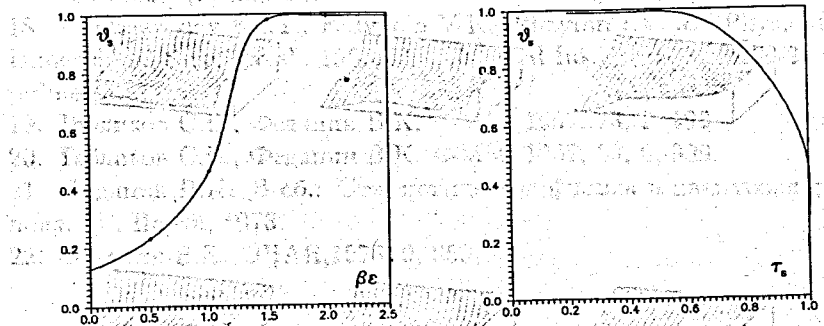


Рис.6. Зависимость величины насыщения (максимального значения) θ_s адсорбции газа от параметра взаимодействия адатомов βε (слева) и от времени достижения насыщения t_s (справа)

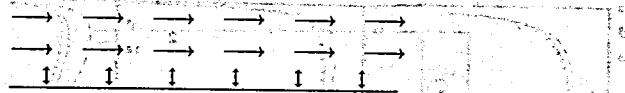


Рис.7. Схематическое изображение переноса газа (или жидкости) и адсорбция и десорбция частиц активным элементом

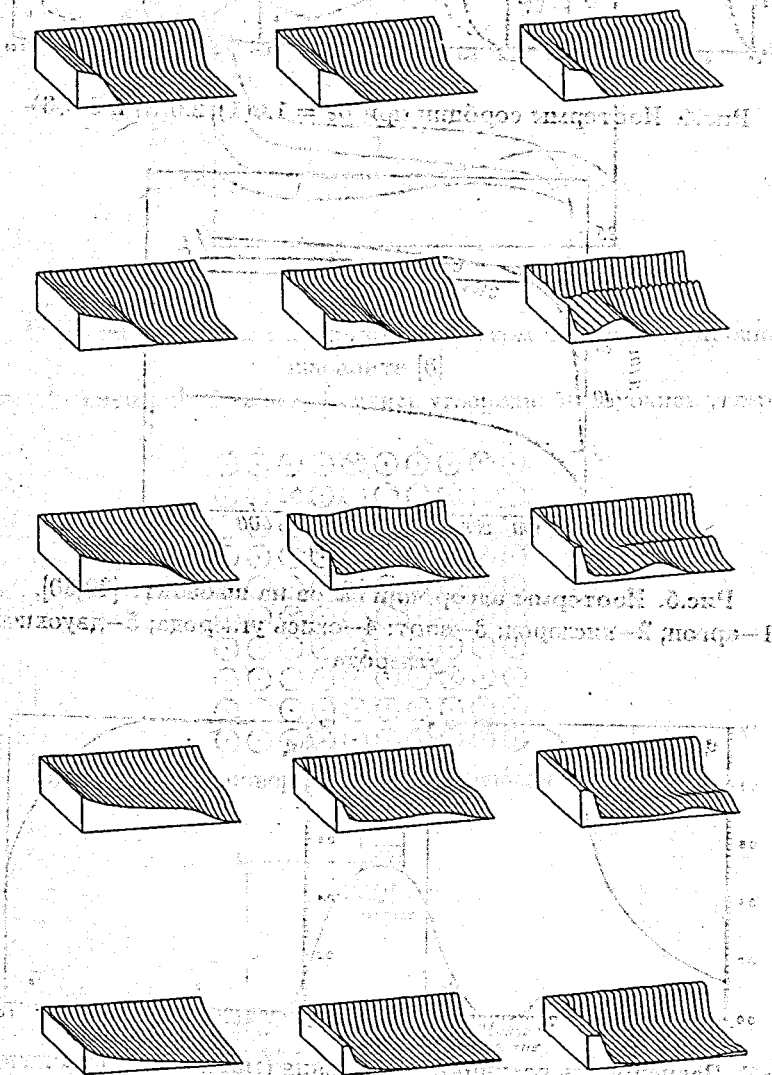


Рис.8. Эволюция концентрации газа $\nu(\xi, \tau)$ над активной поверхностью при значениях параметра взаимодействия адатомов $\beta\epsilon = 1.0$ (слева), 1.5 (в середине) и 2.0 (справа)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Трешнел Б. Хемосорбция. Изд-во "Иностранная литература", М., 1958.
2. Мак-Бен Дж. В. Сорбция газов и паров твердыми телами. ОНТИ, 1934.
3. Брунауэр С. Адсорбция газов и паров. Изд-во "Иностранная литература", М., 1958.
4. Young D.M., Crowell A.D. Physical adsorption of gases, T. Butterworth, London, 1962.
5. Де Бур. Динамический характер адсорбции. Изд-во "Иностранная литература", М., 1958.
6. Kington G.L., Macleod A.C. Trans. Faraday Soc., 1959, 55, 1799.
7. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. Изд-во "Мир", М., 1978.
8. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. Изд-во "Мир", М., 1979.
9. Рачинский В.В. Введение в общую теорию динамики сорбции и хроматографии. М., Наука, 1964.
10. Веницианов Е.В., Рубинштейн Р.Н. Динамика сорбции из жидких сред. М., Наука, 1983.
11. Каменев А.С. Журнал физической химии, 1993. Т.67. N 6. С.1218.
12. Fedyanin V.K. JINR Rapid Comm. 1993. N 4- 61. P.30.
13. Fedyanin V.K., Puzynin I.V., Kholmurodov Kh.T. JINR Rapid Comm. 1994. N 1- 64. P.26.
14. Пузынин И.В., Федянин В.К., Холмуродов Х.Т. Журнал физической химии, 1995. Т.69. N 3: С.492- 495.
15. Пузынин И.В., Федянин В.К., Холмуродов Х.Т. Журнал физической химии, 1995. Т.69. N 8.
16. Пузынин И.В., Федянин В.К., Холмуродов Х.Т. Препринт ОИЯИ, Р17- 95- 405, Дубна, 1995.
17. Пузынин И.В., Федянин В.К., Холмуродов Х.Т. Препринт ОИЯИ, Р17- 95- 406, Дубна, 1995.
18. Kholmurodov Kh.T., Fedyanin V.K., Puzynin I.V. J. "Phys. of Low-Dimensional Structures", 1995; Proc. of 2nd Int. Conf. "PLDS-2" (to be published)
19. Тябликов С.В., Федянин В.К. ФММ, 1967, 23, 2, 193.
20. Тябликов С.В., Федянин В.К. ФММ, 1967, 23, 6, 999.
21. Федянин В.К. В сб.: Статистическая физика и квантовая теория поля. М., Наука, 1973.
22. Федянин В.К. ЭЧАЯ, 1978, 9, 659.

23. Тимашев С.Ф., Федянин В.К. ФММ, 1970, 30, 4.
24. Тимашев С.Ф., Федянин В.К. ДАН СССР, 1970, 191, 6.
25. Fedyanin V.K. Chem. phys. lett., 1972, 46, No 1, p.119.
26. Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. Изд-во "Иностранная литература", М., 1958.
27. Товбин Ю.К., Федянин В.К. Кинетика и катализ. 1978. Т.19. N 4. С.989.
28. Товбин Ю.К., Федянин В.К. Кинетика и катализ. 1978. Т.19. N 5. С.1202.
29. Bagger R.M., Davies J.A. Proc. Roy. Soc., Ser. A., 1971, 322, 1.
30. Bagger R.M., Davies J.A. Proc. Roy. Soc., Ser. A., 1970, 320, 289.
31. Фомкин А.А., Серпинский В.В., Беринг Б.П. Изв. АН СССР, Сер. хим., 1975, N 6, С.1224.
32. Устинов Е.А. Журнал физической химии, 1995. Т.69. N 4. С.673.
33. Zvyakov I.N., Marushevsky A.V., Fedyanin V.K. Preprint JINR, E17- 91- 27, Dubna, 1991.
34. Мозольков А.Е., Федянин В.К. ДАН СССР, 1974, 219, 393.
35. Жидков Е.П., Макаренко Г.И., Пузынин И.В. ЭЧАЯ, 1973, 4, 1, 127.
36. Веницианов Е.В., Кудряшева Ж.Н. Вод. ресурсы. 1980. N 2. С.80.

Рукопись поступила в издательский отдел
23 октября 1995 года.