

与浓度相关的扩散系数 D_i 的求取

刘中民 郑禄彬 陈国权 蔡光宇 王清遐

(中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116023)

摘要 在扩散系数为常数的扩散理论的基础上, 引入不定函数 F_i 描述与浓度相关的扩散过程, 导出了利用吸附曲线求取不同时间扩散系数 D_i 的公式并对 F_i 和 D_i 的物理意义进行了分析. D_i 不同于积分扩散系数和微分扩散系数, 从扩散过程中 D_i 随时间或扩散物质的量的变化可以得到更多的有关分子运动行为的信息. 以分子筛吸附体系为例, 验证了理论结果的正确性, 并获得了 C_6 — C_8 正构烷烃在 ZSM-5 分子筛两类不同孔道中的扩散系数数据.

关键词 扩散理论 扩散系数 分子筛 浓度

扩散系数往往是通过实验测定的, 对于扩散系数与浓度有关的扩散过程, 因其扩散方程:

$$\partial c / \partial t = \text{div}[D(c) \text{grad } c] \quad (1)$$

中隐函数 $D(c)$ 未知而无法求解. Boltzmann-Matano 方法^[1, 2]提供了一条处理该类扩散过程的途径. 但是, 对于气体或液体在多孔固体(如分子筛)中的扩散, 因为难以确定扩散物质在固体内的分布, 该法的应用受到了限制. 实验测定扩散系数的最常用方法之一是吸附法 (uptake measurement method), 若吸附曲线对应于很小的扩散物质浓度变化; 扩散系数可以认为与浓度无关而为常数, 则扩散系数可以通过对下述较简单的扩散方程的求解而得到:

$$\partial c / \partial t = D \text{div grad } c, \quad (2)$$

但是, 若扩散系数与浓度之间具有强的依赖关系, 扩散系数为常数的假设并不十分合理. 对于后一种情况, 即使扩散物质的浓度变化很小, 浓度对扩散系数的影响也必须考虑. 如属于“构型扩散”的分子筛晶体内的扩散, 大量研究工作均表明该类扩散系数与扩散物质的浓度之间有强的依赖关系, 尽管对扩散方程进行数值求解^[3, 4]及一些理论模型^[5, 6]和 Monte-Carlo 拟合^[7~9]被用于扩散过程的分析, 应用各种实验技术^[10, 11]测定了大量的扩散系数数据, 但由于前述理论上的原因, 扩散过程中扩散系数随时间或扩散物质的量的变化仍无法测定, 大部分吸附法测定的扩散系数均是由简化方程(2)得到的, 因而造成了各种方法测定的扩散系数结果不相符合的局面. 由方程(2)得到的所谓的积分扩散系数结果也似必不能全面地反映实际的与浓度相关的扩散过程的特点. 对浓度相关的扩散过程进行深入的分析, 为其扩散系数测定奠定理论基础, 是长期以来一直需要解决的问题.

本文在扩散系数为常数的扩散理论的基础上, 根据实验事实, 对扩散系数与浓度相关的扩

1994-04-15 收稿, 1994-11-30 收修改稿

散方程进行了理论简化和处理, 试图解决与浓度相关的扩散系数 D_c 或 D_t 的实验测定问题, 并将理论结果应用于分子筛体系, 验证其适用性的同时, 也获得了一些有重要意义的结果。

1 理论

1.1 扩散方程的解

早期对吸附动力学的实验研究发现, 即使扩散系数 D 与扩散物质的浓度有关, 相对吸附量与吸附时间的平方根之间, 在初始吸附阶段仍具有直线关系 $M_t/M_\infty = k\sqrt{t}$ ^[12], 我们的实验中, 对各类有机分子在分子筛中吸附的大量结果的研究也发现有上述规律。不但如此, 在吸附时间较长时, 相对吸附量的对数与吸附时间之间也具有与扩散系数为常数时类似的直线关系。这些事实表明, 扩散系数与浓度相关的扩散过程与扩散系数为常数的扩散过程, 具有相似的浓度变化规律。据此, 提出如下假设: 在定温和恒压的条件下, 扩散方程 (1) 的解可以用扩散方程 (2) 在相同的边界条件下的解与函数 F_t 的乘积来表示, F_t 为待定函数。

对于单组分吸附质在球形颗粒内的扩散, 其扩散方程和边界条件分别为:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \left(\frac{1}{r^2} \right) \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D \frac{\partial c}{\partial r} \right), \quad (3)$$

$$c(r, 0) = c_0, \quad c(r_0, t) = c_\infty, \quad (\partial c / \partial r)_{r=0} = 0. \quad (4)$$

根据扩散系数为常数的扩散方程在边界条件 (4) 时的解^[12]和前述假设, 方程 (3) 在相同边界条件的解可表示为:

$$\frac{\bar{c}_t - c_\infty}{c_0 - c_\infty} = F_t \left(\frac{6}{\pi^2} \right) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left(- \frac{n^2 \pi^2 D_t t}{r_0^2} \right) \quad (5)$$

或

$$\frac{\bar{c}_t - c_\infty}{c_0 - c_\infty} = F_t \left\{ 1 - \left(\frac{6}{r_0} \right) \left(\frac{D_t t}{\pi} \right)^{1/2} \left[1 + 2\pi^{1/2} \sum_{n=1}^{\infty} \text{ierfc} \frac{nr_0}{\sqrt{D_t t}} \right] + \frac{3D_t t}{r_0^2} \right\}, \quad (6)$$

式中 \bar{c}_t 为时间 t 时半径 r_0 的球体内的平均浓度, c_0 和 c_∞ 分别为初始时刻与平衡时球体内的均匀浓度; F_t 为待定函数, 与浓度, 时间, 吸附剂的性质等有关; D_t 为吸附时间 t 时或与浓度 \bar{c}_t 对应的扩散系数。

对于某一特定时间 τ , 当扩散时间 t 趋近于 τ 时, 根据吸附曲线的连续性, 则有:

$$F_t \rightarrow F_\tau, \quad D_t \rightarrow D_\tau, \quad (7)$$

结合方程 (5) ~ (7), 对吸附曲线可以作如下描述:

(a) 扩散时间 t 小时

$$\frac{\bar{c}_t - \bar{c}_\tau}{c_\infty - c_0} = F_\tau \left(\frac{6}{r_0} \right) \left(\frac{D_\tau}{\pi} \right)^{1/2} (t^{1/2} - \tau^{1/2}), \quad (8)$$

(8) 式中

$$F_\tau = (1 - M_\tau / M_\infty) + F_\tau \left(\frac{6}{r_0} \right) \left(\frac{D_\tau}{\pi} \right)^{1/2} \tau^{1/2}, \quad (9)$$

$$M_{\tau}/M_{\infty} = (\bar{c}_{\tau} - c_0)/(c_{\infty} - c_0), \quad (10)$$

(9) 式中等式右边的后一项, 为 (8) 式中 $(\bar{c}_t - \bar{c}_{\tau})/(c_{\infty} - c_0)$ 与 $t^{1/2}$ 直线的截矩, M_{τ}/M_{∞} 为时间 τ 时的相对吸附量.

(b) 扩散时间长时

$$\ln \frac{c_{\infty} - \bar{c}_t}{c_{\infty} - \bar{c}_{\tau}} = -\frac{\pi^2}{r_0^2} D_{\tau} t + \ln \frac{6}{\pi^2} + \ln \frac{F_{\tau}}{(1 - M_{\tau}/M_{\infty})}. \quad (11)$$

(c) 任何扩散时间

$$\ln \frac{c_{\infty} - \bar{c}_t}{c_{\infty} - \bar{c}_{\tau}} = -\frac{\pi^2}{r_0^2} D_{\tau} (t - \tau). \quad (12)$$

利用 (8), (11) 和 (12) 式所给出的直线关系, 可以求出特定吸附时间 τ 时的扩散系数 D_{τ} , 以及函数 F_{τ} 的数值. 采用相同的方法, 可以求出吸附曲线上任一点所对应的扩散系数和待定函数 F .

1.2 待定函数 F_{τ}

从基本假设可以看出, 函数 F_{τ} 表示扩散系数与浓度有关和无关的两种扩散过程中浓度变化的相对差别. 如果 $F_{\tau} \equiv 1$, (8), (11) 和 (12) 式回复到与扩散系数为常数相同的形式^[13]; 反之, 若扩散系数与浓度无关为一常数, 则 $F_{\tau} \equiv 1$.

对于特定的扩散体系, F_{τ} 函数数值的大小表示浓度影响的程度, 同时也隐含着扩散物质与固体介质之间相互作用的信息. 从方程 (5) 和 (6) 可以得出:

$$F_{t=0} = 1 \text{ 和 } F_{t=\infty} = 0, \quad (13)$$

表明在初始时刻, 扩散系数与浓度无关; 而当吸附趋近于平衡阶段, 则浓度的影响很大. 因此, 对于浓度阻碍型的扩散, F_{τ} 值的范围应为 $1 > F_{\tau} > 0$; 浓度促进型的扩散, $F_{\tau} > 1$.

1.3 扩散系数 D_{τ}

D_{τ} 为时刻 t 时与浓度相关的扩散系数, 整个扩散过程的扩散系数变化可以用一系列不同时刻的扩散系数来表示. 这里应指出的是, D_{τ} 在概念上既不属于积分扩散系数, 也不属于微分扩散系数, 它与积分扩散系数 \bar{D} 的关系为:

$$\bar{D} = \int_0^{\infty} (D_{\tau}/t) dt, \quad (14)$$

从 $F_{t=0} = 1$ 的结论可以推断, $D_{t=0}$ 与浓度无关, $D_{t=0}$ 与校正的扩散系数 D_0 (corrected diffusivity) 在概念上是一致的. 对于与浓度相关的扩散过程, 若利用简化的扩散方程的结果^[13] 即 M_{τ}/M_{∞} 与 $t^{1/2}$ 或 $\ln[(c_{\infty} - \bar{c}_t)/(c_{\infty} - c_0)]$ 与 t 的直线关系求取扩散系数, 所得到的只是初始时刻 $D_{t=0}$ 或趋于平衡 $D_{t=\infty}$ 的结果, 显然不能反映扩散的全过程的特点.

2 实验部分

以常用的重量法测定扩散系数, 吸附实验在定容定压条件下进行 (系统体积很大, 约 20 L³, 吸附过程中的压力变化可以忽略), 以 Cahn-2000 电子天平监测重量变化, 为了保证吸附过程中恒温及定压, 所用样品不多于 20 mg. 装样时尽可能均匀地使样品平铺在天平盘上使成一

薄层(天平盘直径 10 mm). 吸附测定之前, 样品先在 623 K 及真空条件下 ($<6 \times 10^{-3}$ Pa) 处理至少 3 h, 然后在保持真空度的条件下缓慢降至吸附温度 (303 K), 引入吸附质的压力为 4.0 ~ 6.7 kPa.

所用分子筛样品由本实验室自行合成, 并经 X 光衍射证实. 晶粒大小用电子显微镜测定, 所用样品均为大而均匀的颗粒. ZSM-5 晶粒大小为: $7 \mu\text{m} \times 16 \mu\text{m}$.

扩散系数以前述方程 (8), (11) 或 (12) 从吸附曲线求得, 只是用吸附剂重量 Q_0 , Q_t , Q_i 和 Q_∞ 分别代替浓度 c_0 , \bar{c}_t , \bar{c}_i 和 c_∞ .

3 结果与讨论

3.1 直线关系的正确性

在 (8), (11) 和 (12) 式的导出过程中, 曾不同程度地引入了近似. 严格地讲, 只有扩散时间 t 与所指定的时间 τ 相等时, 等式才成立, 但是, 等式所表示的直线关系是存在的, 作为一种外推方法, 利用这种直线关系求取扩散系数是严谨的.

表 1 列出了利用 (8) 式对苯在 NaZSM-5 中的吸附曲线计算所得到的结果, 直线拟合的相关系数几乎等于 1, 说明 (8) 式所代表的直线关系是存在的. (8) 式的另一个特点是, 直线的斜率与 $t^{1/2}$ 的乘积等于直线的截矩, 表 1 中 $-(B/A)\tau^{1/2}$ 的数值接近于 1 也说明这一特点. 表 1 中同时列出了 F_t 与 (D_t/r_0^2) 的数据, 可以很明显地看出其随时间或相对吸附量变化的规律.

表 1 苯在 NaZSM-5 中扩散——由方程 (8) 得到的结果

| τ/s^{-1} | 0.433 | 0.767 | 1.100 | 2.433 | 3.767 | 5.767 |
|---------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $M_t/M_\infty/\%$ | 13.27 | 21.14 | 27.06 | 39.28 | 47.15 | 52.70 |
| $At^{1/2} + B$ | | | | | | |
| A | 0.408 | 0.396 | 0.331 | 0.341 | 0.207 | 0.145 |
| B | -0.268 | -0.344 | -0.340 | -0.529 | -0.400 | -0.348 |
| r^a | 0.999 | 0.999 | 0.990 | 0.997 | 0.998 | 0.997 |
| $-(B/A)\tau^{1/2}$ | 0.997 | 0.993 | 0.980 | 0.984 | 0.995 | 0.996 |
| F_t | 1.135 | 1.133 | 1.069 | 1.136 | 0.929 | 0.821 |
| $(D_t/r_0^2)10^2/\text{s}^{-1}$ | 1.13 | 1.07 | 0.837 | 0.786 | 0.433 | 0.272 |

a) r 为相关系数

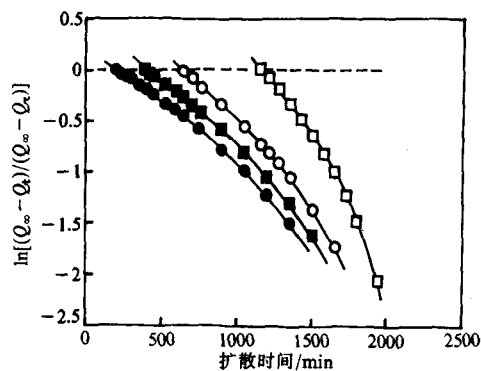


图 1 $\ln[(Q_\infty - Q_t)/(Q_\infty - Q_i)]$ 与 t 之间的直线关系——正己烷在 4A 分子筛中的扩散
303 K; ●—— $\tau=195$ min, ■—— $\tau=390$ min, ○—— $\tau=645$ min, □—— $\tau=1155$ min

图 1 示出了正己烷在 4A 分子筛中吸附时 $\ln[(Q_\infty - Q_t)/(Q_\infty - Q_i)]$ 相对于时间 t 的曲线, 当 t 趋近于给定时间 τ 时, 存在着明显的直线关系, 与 (11) 和 (12) 式是相符的.

我们实验室中对分子筛体系的扩散进行了大量的考察, 如甲醇, 水, 苯, C_6-C_8 正构烷烃以及其它烃类分子在 4A, MY, ZSM-5, ZSM-11 以及丝光沸石等分子筛中的扩散, 均无例外地符合 (8), (11) 和 (12) 式的直线关系, 这些结果表明, 所提出的求取与时间或浓度相关的扩散系数 D_t 的方法是可行的, 本文只较详细地报道 C_6-C_8 正构烷烃在 ZSM-5 中扩散的结果.

3.2 正己烷、正庚烷和正辛烷在 NaZSM-5 中的扩散

从吸附曲线可以得到一系列的与浓度或时间相关的扩散系数, 这些数据将比仅用积分或

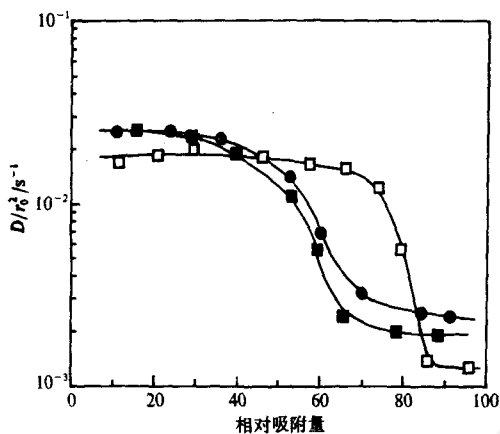


图 2 扩散系数随相对吸附量的变化——正己烷、正庚烷和正辛烷在 NaZSM-5 中的扩散
303K; ●——正己烷, ■——正庚烷, □——正辛烷

因正弦形孔道曲折度大,分子在其内的扩散系数较小,吸附过程中, C_6 , C_7 或 C_8 正构烷烃分子将以较大的扩散速率优先进入直孔道^[9],至直孔道充满后,然后再进入正弦形孔道.扩散分子运动途径的这种改变,表现在扩散系数随相对吸附量的变化曲线上有一急剧下降段(图 2 中相对吸附量为 60% ~ 80% 处),相应地,图 2 中对应于吸附初期和后期的两个“平台”则分别代表在 ZSM-5 两类孔道内的扩散系数.很明显,303K 时,正构烷烃 C_6, C_7, C_8 在直孔道内的扩散系数是在正弦形孔道内的 10 倍左右.这一结果对于深入了解分子在分子筛孔道内的传输以及分子筛晶体内发生化学反应的形状选择性效应是很有意义的.

4 结论

(1) 以常系数扩散过程为基础,引入不定函数 F_t 描述扩散系数与浓度相关的扩散过程,并推导出了求取扩散系数 D_t 的公式;

(2) 以分子筛体系为例验证了理论结果的适用性;

(3) 将理论结果应用于分子筛内的构型扩散研究,获得了 ZSM-5 两类不同孔道内扩散系数的定量结果.

参 考 文 献

- 1 Shewmon P G. Diffusion in Solids. New York: McGraw-Hill Book Company, Inc, 1963. 29~32
- 2 Barrer R M. Zeolites and clay minerals as adsorbents and molecular sieves. London: Academic Press, 1978. 262
- 3 Garg D R, Ruthven D M. Theoretical prediction of breakthrough curves for molecular sieve adsorption columns. I. Asymptotic solutions. Chem Eng Sci, 1972, 28: 791
- 4 Kocirik M, Zikanova A, Dubsy J. Numerical solution of the adsorption kinetics with a nonlinear isotherm. Ind Eng Chem Fund, 1973, 12: 440
- 5 Gelbin D, Fiedler K. On the concentration dependence of diffusion coefficients in zeolites. AIChE J, 1980, 26: 510
- 6 Fiedler K, Gelbin D. Modal of analysing diffusion in zeolite crystals. J Chem Soc Faraday Trans I, 1978, 10: 2 423
- 7 Palekar M G, Rajadhyasha R A. Sorption in zeolites — I. Sorption of single and binary system. Chem Eng Sci, 1985.

平均扩散系数得到更多的吸附动力学方面的信息.这里给出 C_6 — C_8 正构烷烃在 NaZSM-5 中的扩散作为例子.整个扩散过程中的扩散系数变化示于图 2, 一个最明显的特点是,随着相对吸附量的增加,扩散系数的减小有一突变,造成变化缓慢的两个“平台”.这无疑与这些分子在 NaZMS-5 的孔道内运动的特点及方式有关.

分子筛孔道内的扩散属于“构型扩散”,扩散分子与分子筛孔道的相对大小显著地影响扩散系数.当扩散分子的直径与分子筛孔道直径相当时,孔道或分子大小的微小变化可引起扩散系数数量级的改变^[14]. ZSM-5 分子筛的孔道体系中有两类孔道,直孔道和正

- 40:1085
- 8 Partale K K, Rajadhyasha R A. Monte Carlo simulations of tracer diffusion in zeolites. *Current Science*, 1988, 57:172
 - 9 Aust E, Dahlke K, Emig G. Simulation of transport and self-diffusion in zeolites with the monte Carlo metod. *J Catal*, 1989, 115:86
 - 10 Karger J, Ruthven D M. On the comparison between macroscopic and n.m.r. measurements of intracrystalline diffusion in zeolites, *Zeolite*, 1989, 9:267
 - 11 Barrer R M, Clarke D L. Diffusion of some n-paraffins in zeolites A. *J Chem Soc Faraday Trans I*, 1974, 70:535
 - 12 Barrer R M. Zeolites and clay minerals as adsorbents and molecular sieves. London: Academic Press, 1978. Chap 6
 - 13 Ruthven D M. Principles of adsorption and of adsorption processes. New York: John Wiley and Sons, 1984. Chap 6
 - 14 Weize P B. Zeolites, new horozons in catalysis. *Chem Tech*, 1973, 3:498
 - 15 Derouane E G, Gebalic Z. A noval effect of shpae selectivity: molecular traffic control in zeolite ZSM-5. *J Catal*, 1980, 65:486

www.cnki.net