

## Лекция 19

Внутренний кинетический и внутренний диффузионный режимы.

В этом случае газообразное (жидкое) вещество диффундирует вглубь образца, двигаясь внутри пор. Представим себе, что *пора* представляет собой полый цилиндр, длиной  $2L$  и радиусом  $R$ , на внутренней поверхности которого происходит каталитическая реакция (это модель одной поры в объеме катализатора), диффузия идет с двух концов. У обоих входов в пору - одна и та же объемная концентрация вещества  $[A_0]$ :

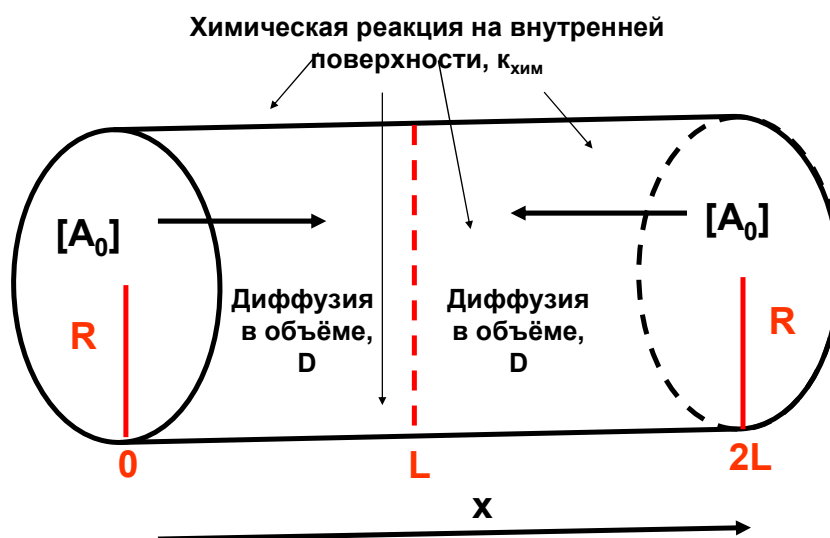


Рис.1. К выводу уравнений Тиле. Цилиндрическая, открытая с двух сторон пора. На поверхности поры идет каталитическая реакция.

Радиус поры во всяком случае больше размеров диффундирующих молекул. Разумно считать, допустим, что  $R \geq 1$  нм.

( Внимание!  $R$  – это радиус поры, а не универсальная газовая постоянная).

В каждой точке внутренней поверхности поры протекает необратимая химическая реакция первого порядка. Предполагается, что продукт реакции не влияет ни на скорость химической реакции, ни на скорость диффузии реагента. Мы рассмотрим стационарное состояние этой системы. В этом случае в любой точке вдоль координаты  $X$  (см. рис.1) устанавливается независимая от времени объемная концентрация вещества  $[A(x)]$ , т.е. скорость химической реакции на поверхности компенсирует скорость диффузии в объеме. Концентрация зависит только от  $X$ , т.е. на расстоянии  $X$  от края поры концентрация одинакова в каждой точке поперечного сечения.

Нам нужно определить стационарную концентрацию  $[A(x)]$  и скорость химической реакции внутри поры. Сначала рассмотрим задачу качественно. Чем ближе к центру поры, тем стационарная концентрация будет ниже. В центре наблюдается минимум. Можно представить себе такие картинки:

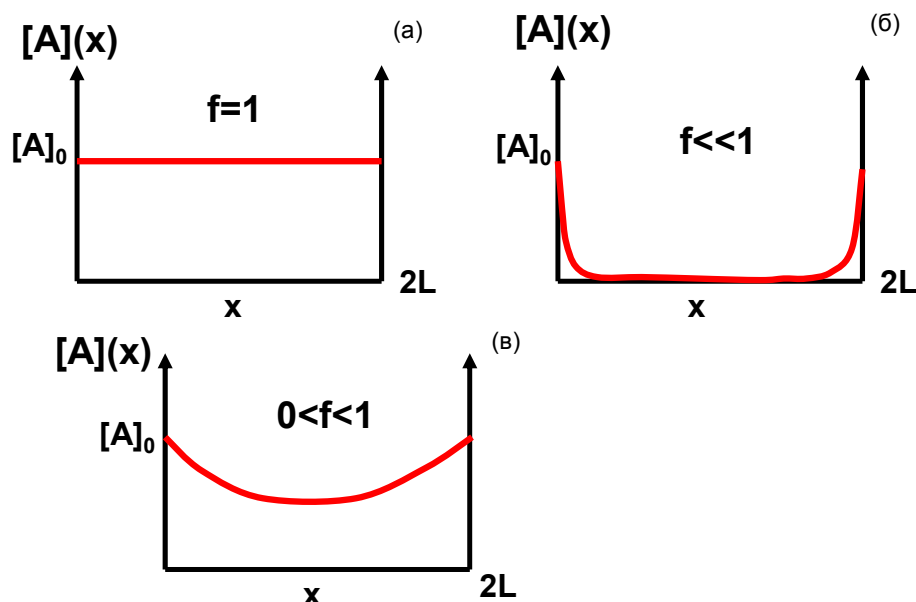


Рис. 2. Зависимость объемной концентрации вещества  $A$  от координаты  $X$  – расстояния от края поры. Зависимость «симметрична», поскольку одинаковые диффузионные потоки идут слева и справа; (а) – предельный случай быстрой диффузии; (б) – предельный случай медленной диффузии; (в) – общий случай.  $f$  – диффузионное торможение (см. текст).

Картинка (а) возникает в случае быстрой диффузии, когда внутри трубки всюду устанавливается такая же концентрация  $[A_0]$ , как и на входе. Это - «внутренний кинетический режим». Картинка (б) показывает, что произойдет, когда диффузия идет значительно медленнее, чем химическая реакция (внутренний диффузионный режим). На большей части поверхности поры реакция не идет вообще. Наконец, картинка (в) отвечает общему случаю, когда скорость каталитического процесса частично ограничена диффузией.

Представим себе, что реакция происходит во внутренней кинетической области (картинка (а)). Тогда по всему объему поры

$$[A(x)] = [A_0]$$

Скорость нашей реакции на всей внутренней поверхности поры равна:

$$r = k_{хим} \times S_{Пв} \times [A_0] = k_{хим} \times 2\pi R \times 2L \times [A_0], \quad \{\text{М / время}\} \quad (1)$$

Сразу решим вопрос о размерности всех констант. В уравнение входит объемная концентрация вещества  $[A(x)]$ . Реакция же происходит на поверхности, и ее скорость должна быть пропорциональна поверхностной концентрации. Как и в случае каталитической реакции на внешней поверхности, мы делаем предположение о том, что устанавливается адсорбционное равновесие между веществом в газовой (жидкой) фазе и веществом на поверхности. Тогда

$$r = k_2 \frac{K_A [A_0]}{1 + K_A [A_0]} [C_0] = k_{хим} [A_0] \quad (2)$$

$[C_0]$  – поверхностная концентрация каталитических центров,  $k_2$  – константа скорости реакции на поверхности,  $K_A$  – константа равновесия адсорбции ((см. Лекцию 18).  
При

$$K_A [A_0] \ll 1$$

получаем

$$k_{хим} = k_2 \times K_A \times [C_0]$$

Размерности:

$k_{хим}$  - {длина/время},  $r$  - {концентрация на поверхности/время}

Теперь рассмотрим случаи (б) и (в).

На поверхности маленького цилиндрического объема высотой  $dx$  скорость реакции равна:

$$dr = 2\pi R k_{хим} \times [A(x)] dx \quad (3)$$

На всей внутренней поверхности скорость равна:

$$r = 2\pi R k_{хим} \times 2 \int_0^L [A(x)] dx \quad (4)$$

Интегрирование ведется от 0 до L, т.е. от края трубки до середины, умножение интеграла на 2 нужно для того, чтобы учесть две одинаковые половинки трубки (поры).

Отношение скорости процессов в режимах (б) и (в) (см. картинку) к предельной скорости в режиме внутренней кинетики (а) называется *диффузионным торможением*  $\bar{f}$ . Разделим (4) на (1):

$$f = \frac{2\pi Rk_{хим} \times 2 \int_0^L [A(x)] dx}{4\pi Rk_{хим} L \times [A_0]} = \frac{\int_0^L [A(x)] dx}{L \times [A_0]} \quad (5)$$

Задача состоит в определении величины  $\bar{f}$ , *диффузионного торможения*.

Нужно найти в явном виде функцию  $[A(x)]$ . Запишем условие стационарности для малого объема внутри поры (см. рис. 3):

$$(I^x - I^{x+dx}) \times \pi R^2 = 2\pi Rk_{хим} [A(x)] dx \quad (6)$$

$I^{(x)}$  — поток диффузии, {МОЛЬ\*СМ<sup>2</sup>/СЕК}.

Химическая реакция (правая часть равенства) компенсирует разность диффузионных потоков (левая часть равенства).

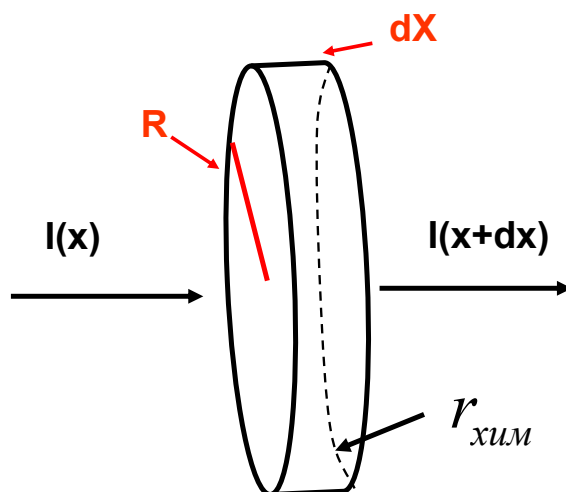


Рис. 3. Вывод условия стационарности для малого объема внутри поры. Разность входящего и выходящего потоков диффузии должна компенсироваться скоростью реакции на поверхности.

Разность потоков можно выразить через производную (второй закон Фика). В результате получаем в левой части:

$$(I^x - I^{x+dx}) \times \pi R^2 = -D(A) \times \left( \frac{d[A(x)]}{dx} - \frac{d[A(x+dx)]}{dx} \right) \times \pi R^2 \quad (7)$$

$D(A)$  — коэффициент диффузии, он имеет размерность, например,  $\{\text{см}^2/\text{сек}\}$ .

Комбинируя уравнения (6) и (7), получаем условие стационарности, т.е. постоянства во времени концентрации  $A$  внутри малого объема имеет вид:

$$\frac{d[A(x)]}{dt} = 0, \quad D(A) \times \left( \frac{d^2[A(x)]}{dx^2} \right) \times R = 2k_{xum} \times [A(x)] \quad (8)$$

Сравнение уравнения (8) с условием стационарности в задаче о реакторе абсолютного вытеснения.

Вводим новые, безразмерные параметры  $\xi$  — «кси» и  $\eta$  — «ита» :

$$\xi = \frac{[A(x)]}{[A_0]}, \quad \eta = \left( \frac{2k_{xum}}{D(A) \times R} \right)^{\frac{1}{2}} x$$

$$d^2 \xi = \frac{d^2[A(x)]}{[A_0]}, \quad d\eta = \left( \frac{2k_{xum}}{D(A) \times R} \right)^{\frac{1}{2}} dx, \quad (9)$$

$$d\eta^2 = \left( \frac{2k_{xum}}{D(A) \times R} \right) dx^2$$

Переписываем (8), вводим новые переменные:

$$\frac{d^2 \xi}{d \eta^2} = \frac{d^2 [A(x)]}{[A_0] \left( \frac{2k_{хим}}{D(A) \times R} \right) dx^2} = \frac{[A(x)]}{[A_0]} = \xi$$

следовательно,

$$\frac{d^2 \xi}{d \eta^2} = \xi \quad (10)$$

Величина  $\psi$  (пси)

$$\psi = \left( \frac{2k_{хим}}{D(A) \times R} \right)^{\frac{1}{2}} \times L,$$

называется *параметром (модулем) Тиле*. Параметр Тиле безразмерен. В него входят геометрические характеристики поры и отношение константы скорости химической реакции к коэффициенту диффузии. Понятно, что

$$\psi = \eta(L) = \left( \frac{2k_{хим}}{D(A) \times R} \right)^{\frac{1}{2}} \times L, \quad (11)$$

$$\eta(x) = \frac{\psi}{L} \times x; \quad dx = \frac{L}{\psi} d\eta$$

Решением уравнения (10) будет функция

$$\xi(\eta) = C_1 e^{\eta} + C_2 e^{-\eta} \quad (12)$$

Константы  $C_1$  и  $C_2$  можно определить из граничных условий. На входе в пору слева концентрация равна  $[A_0]$ :

$$[A(x)] = [A_0] \text{ при } x = 0; \quad \xi = [A(x)] / [A_0] = 1; \quad \eta = 0$$

$$\xi(\eta=0) = C_1 + C_2 = 1$$

В центре поры - минимум концентрации:

$$x = L, \eta = \psi$$

$$\frac{d\xi(\eta)}{d\eta} = C_1 e^\eta - C_2 e^{-\eta} = 0, \quad \frac{C_1}{C_2} = -\frac{e^{-\psi}}{e^\psi}$$

Получаем значения констант:

$$C_1 = \frac{e^{-\psi}}{e^{-\psi} + e^\psi}, \quad C_2 = \frac{e^\psi}{e^{-\psi} + e^\psi}$$

$$\xi(\eta) = \frac{e^{\eta-\psi}}{e^{-\psi} + e^\psi} + \frac{e^{\psi-\eta}}{e^{-\psi} + e^\psi} = \frac{e^{\eta-\psi} + e^{-(\eta-\psi)}}{e^{-\psi} + e^\psi} \quad (13)$$

Существуют функции, называемые

«гиперболический косинус»: 
$$ch(x) = \frac{e^{-x} + e^x}{2}$$

«гиперболический синус»: 
$$sh(x) = \frac{e^x - e^{-x}}{2}$$

«гиперболический тангенс»: 
$$th(x) = \frac{sh(x)}{ch(x)} = \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}}$$

Можно записать:

$$\xi(\eta) = \frac{e^{\eta-\psi} + e^{\psi-\eta}}{e^{-\psi} + e^\psi} = \frac{ch(\eta - \psi)}{ch(\psi)} \quad (14)$$

При быстрой диффузии параметр Тиле должен быть маленьким:

$$D(A) \gg k_{\text{хим}}$$

$$\psi = \left( \frac{2k_{хим}}{D(A) \times R} \right)^{\frac{1}{2}} \times L \ll 1, \quad (15)$$

Наоборот, если диффузия – медленный процесс, параметр Тиле становится величиной значительной:

$$D(A) \ll k_{хим}$$

$$\psi = \left( \frac{2k_{хим}}{D(A) \times R} \right)^{\frac{1}{2}} \times L \gg 1, \quad (16)$$

Возвращаемся к соотношению (5) и рассчитываем коэффициент торможения

$$\begin{aligned} f &= \frac{\int_0^L [A(x)] dx}{[A_0] \times L} = \frac{\int_0^\psi [A_0] \times \xi(\eta) \times \frac{L}{\psi} d\eta}{[A_0] \times L} = \frac{\int_0^\psi \xi(\eta) d\eta}{\psi} = \\ &= \frac{\int_0^\psi ch(\eta - \psi) d\eta}{ch(\psi) \times \psi} = \frac{sh(\eta - \psi) \Big|_0^\psi}{ch(\psi) \times \psi} = \frac{sh(0) - sh(-\psi)}{ch(\psi) \times \psi} = \frac{sh(\psi)}{ch(\psi) \times \psi} = \\ &= \frac{th(\psi)}{\psi} \end{aligned} \quad (17)$$

Осуществляя преобразования (17), мы использовали соотношения (11). Интеграл от гиперболического косинуса - это гиперболический синус. Легко это проверить непосредственно! Наконец,

$$sh(0) = 0 \quad \text{и} \quad sh(\psi) = -sh(-\psi)$$

Если параметр Тиле мал, т.е. диффузия – быстрый процесс, мы в предельном случае должны получить  $f=1$ , что означает отсутствие торможения :



Действительно,

$$D(A) \gg k_{\text{chem}}, \quad \psi \ll 1$$

$$f = \frac{th(\psi)}{\psi} = \frac{e^{\psi} - e^{-\psi}}{e^{\psi} + e^{-\psi}} \times \frac{1}{\psi} = \frac{1 + \psi - 1 + \psi}{1 + \psi + 1 - \psi} \times \frac{1}{\psi} = 1, \quad (18)$$

$$\psi \rightarrow 0$$

Наоборот, если параметр Тиле велик, то диффузия существенно замедляет реакцию, и в предельном случае фактор торможения должен стремиться к нулю. Рассчитаем коэффициент торможения в этом случае:

$$D(A) \ll k_{\text{chem}}, \quad \psi \gg 1$$

$$f = \frac{th(\psi)}{\psi} = \frac{e^{\psi} - e^{-\psi}}{e^{\psi} + e^{-\psi}} \times \frac{1}{\psi} = \frac{e^{\psi}}{e^{\psi}} \times \frac{1}{\psi} \rightarrow 0, \quad (19)$$

$$\psi \rightarrow \infty$$

В общем случае диффузия уменьшает наблюдаемую скорость химической реакции, однако эта скорость не стремится к нулю, т.е.

$$0 < f < 1$$

Сравним температурные зависимости эффективной константы скорости в случаях, когда ( $0 < f < 1$ ) и когда ( $\psi \ll 1, f \rightarrow 1$ ):

$$0 < f < 1, \quad k_{\text{эфф}} = 4\pi RL \times k_{\text{хим}} \times f$$

$$\ln k_{\text{эфф}} = \ln k_{\text{хим}} + \ln \frac{th(\psi)}{\psi} + const \quad (20a)$$

и

$$f \rightarrow 1; \quad k_{\text{эфф}} = 4\pi RL \times k_{\text{хим}}$$

$$\ln k_{эфф} = \ln k_{хим} + const \quad (20б)$$

Условие (20а) обычно выполняется при высокой температуре, поскольку константа скорости химической реакции растет с температурой быстрее коэффициента диффузии. При низкой температуре коэффициент диффузии может значительно превышать константу скорости химической реакции. В этом случае будет выполняться соотношение (20б). Константа в уравнениях (20) не зависит от температуры. Отметим, что величина коэффициента диффузии существенно зависит от радиуса поры  $R$  и от концентрации  $[A_0]$  у входов в пору. Сейчас мы считаем эти величины постоянными и рассматриваем только температурную зависимость  $D$ .

Во внутреннем диффузионном режиме при больших значениях параметра Тиле работает уравнение (20а). Гиперболический тангенс стремится к единице, а его логарифм – к нулю, поэтому из (20а) и определения параметра Тиле, при  $\psi \gg 1$  получаем

$$\ln k_{эфф} = \ln k_{хим} - \ln \psi + const = \ln k_{хим} - 1/2 \ln k_{хим} + 1/2 \ln D + const' \quad (21)$$

Новая «const'» также не зависит от температуры.

Коэффициент диффузии в газовой фазе слабо зависит от температуры, поэтому из (21) следует

$$\frac{d \ln k_{эфф}}{dT} = \frac{d \ln k_{хим}}{dT} - \frac{1}{2} \frac{d \ln k_{хим}}{dT} = \frac{1}{2} \frac{E_{App}}{RT^2} \quad (22)$$

(высокие температуры!)

В случае быстрой диффузии (низкие температуры, кинетический режим !) получаем из (20б)

$$\frac{d \ln k_{эфф}}{dT} = \frac{d \ln k_{хим}}{dT} = \frac{E_{App}}{RT^2} \quad (23)$$

Наблюдаемая (Аррениусовская) энергия активации в «кинетическом» случае вдвое выше, чем в «диффузионном»! (Сравните (22) и (23)).

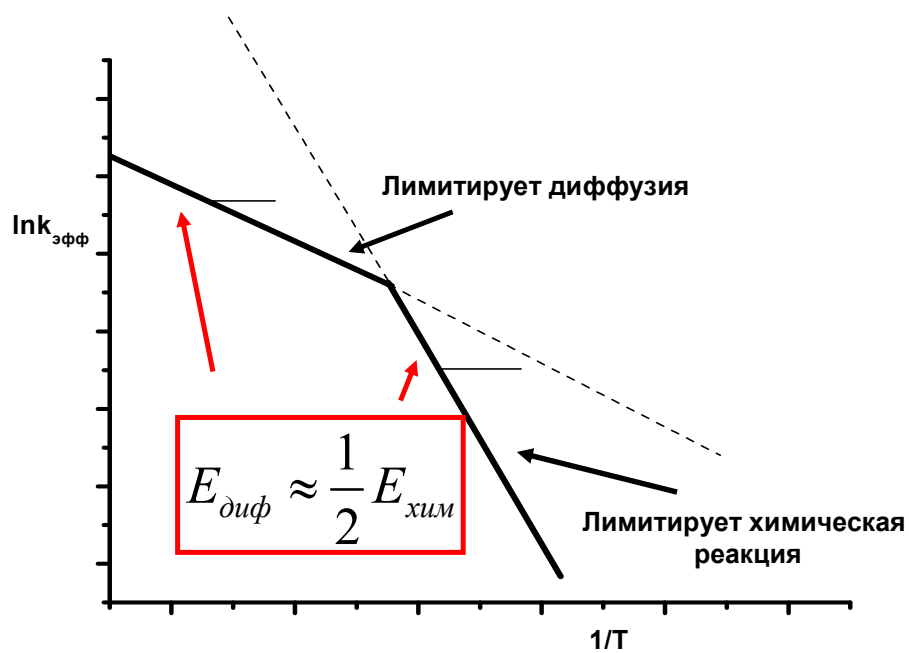


Рис. 4. График зависимости логарифма эффективной константы скорости от обратной температуры. Хорошо видна область, где реакция идет во внутри кинетическом режиме (низкие температуры!) и область, где включается диффузионное торможение. При этом энергия активации падает вдвое.