

**МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА**

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

А.В. ЛЕВАНОВ

**МАКРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАДАЧИ В
ОБЩЕМ КУРСЕ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

МОСКВА 2016

УДК 541.1

Леванов А.В. Макрокинетические задачи в общем курсе физической химии – Москва, 2016. 34 с.

Утверждено методической комиссией кафедры физической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

Рецензент: профессор, докт. хим. наук В.А. Иванов.

Пособие посвящено вопросам диффузионной кинетики, которые обычно рассматриваются в общем курсе физической химии. Анализ и решение макрокинетических задач осуществляются на основе одномерного уравнения неразрывности для стационарного случая. Пособие призвано помочь студентам – химикам в освоении соответствующих разделов дисциплины.

Вопросы и замечания направляйте по адресу электронной почты levanov@kge.msu.ru

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
ВВЕДЕНИЕ	4
1. ЗАКОНЫ ДИФФУЗИИ	4
2. ХИМИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ В ПОТОКЕ В ОДНОМЕРНОМ СЛУЧАЕ. УРАВНЕНИЕ НЕРАЗРЫВНОСТИ	6
3. РЕАКТОР ИДЕАЛЬНОГО ВЫТЕСНЕНИЯ	8
Пример 1. Определение константы скорости реакции атомов Cl с молекулами H ₂ в газовой фазе	9
4. ВЛИЯНИЕ ВНЕШНЕГО ДИФФУЗИОННОГО МАССОПЕРЕНОСА НА СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ	11
4.1. МЕТОД РАВНОДОСТУПНОЙ ПОВЕРХНОСТИ	11
4.2. ВЫРАЖЕНИЕ СКОРОСТИ ПОВЕРХНОСТНОЙ РЕАКЦИИ	14
4.3. ЗАМЕЧАНИЯ О ДИФФУЗИОННОМ РЕЖИМЕ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКЕ	16
5. ДИФФУЗИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ В ПОРИСТОМ КАТАЛИЗАТОРЕ. ВНУТРИДИФФУЗИОННАЯ ОБЛАСТЬ	18
5.1. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ	19
5.2. РЕШЕНИЕ В СЛУЧАЕ РЕАКЦИИ 1-го ПОРЯДКА	20
5.3. ФАКТОР ДИФФУЗИОННОГО ТОРМОЖЕНИЯ	21
5.4. НАБЛЮДАЕМАЯ СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ	24
Пример 2. Оценка параметра Thiele и фактора диффузионного торможения гетерогенной каталитической реакции	26
5.5. КИНЕТИКА ПРЕВРАЩЕНИЯ РЕАГЕНТА ВО ВНУТРИДИФФУЗИОННОЙ ОБЛАСТИ ПО РЕАКЦИИ n-го ПОРЯДКА	27
5.6. ПАРАМЕТР THIELE И ФАКТОР ДИФФУЗИОННОГО ТОРМОЖЕНИЯ РЕАКЦИИ n-го ПОРЯДКА	29
5.7. РЕАКЦИЯ 1-го ПОРЯДКА В ГРАНУЛЕ КАТАЛИЗАТОРА	30
ЛИТЕРАТУРА	34

ВВЕДЕНИЕ

Макрокинетика изучает кинетические закономерности химических реакций, которые сопровождаются одновременно протекающими в системе физическими процессами переноса вещества и энергии. В более узком понимании задачей макрокинетики является изучение влияния массо- и теплопереноса на скорость химических реакций. В тех случаях, когда химическое превращение возможно только на поверхности, например, в гетерогенно-каталитических и электрохимических реакциях, существенное влияние на его скорость оказывает диффузия (один из процессов массопереноса). Настоящая работа посвящена вопросам диффузионной кинетики. Материал излагается на основе уравнения неразрывности. Подробно рассматриваются темы, которые обычно входят в программу общего курса физической химии: влияние диффузии на скорость гетерогенной каталитической реакции на катализаторе с гладкой поверхностью или пористом.¹

1. ЗАКОНЫ ДИФФУЗИИ

Главной характеристикой диффузии служит *плотность диффузионного потока* вещества (или частиц) j_D (моль·м⁻²·с⁻¹) – количество вещества, проходящее в единицу времени через плоскую поверхность единичной площади, перпендикулярную направлению движения вещества. Эта величина определяется **I-м законом Фика**. Если в среде, где отсутствуют градиенты температуры, давления, и др., имеется градиент концентрации вещества $C(x,t)$, характеризующий ее изменение на единицу длины в направлении x (одномерный случай) в момент времени t , то в изотропной покоящейся среде диффузионный поток определяется выражением

$$j_D = -D \frac{\partial C}{\partial x}$$

(диффузионный поток прямо пропорционален градиенту концентрации вещества). Коэффициент пропорциональности D (м²/с) называется *коэффициентом диффузии*; он является физической константой. Знак «–» означает, что перенос вещества происходит из области большей в область меньшей концентрации. Приведенное выражение I-го закона Фика является,

¹ В экзаменационных билетах, эти вопросы формулируются следующим образом. Кинетика гетерогенно-каталитических реакций с диффузионными ограничениями. Внешняя диффузия. Кинетика каталитических реакций во внутренней диффузионной области. Решение кинетической задачи Зельдовича-Тиле для необратимой реакции первого порядка.

строго говоря, приближенным,² и справедливо в изотермических условиях при условии независимой диффузии (поток вещества зависит только от градиента его собственной концентрации).

II-й закон Фика: $\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right)$, описывает изменение общей концентрации диффундирующего вещества в каждой точке среды, если перенос вещества происходит только за счет диффузии. Он следует из I-го закона Фика и уравнения материального баланса (неразрывности).

Поток вещества может быть обусловлен не только диффузией, но и другими явлениями переноса, например, *конвекцией* – движением среды как целого с определенной скоростью. Плотность конвективного потока вещества $j_v = v \cdot C$, где v – линейная скорость потока среды,³ C – объемная концентрация вещества. Как правило (изотермические условия, незаряженные частицы), общий поток вещества равен сумме конвективного и диффузионного потоков,

$$j = j_v + j_D = v \cdot C - D \frac{\partial C}{\partial x}.$$

Теоретическое выражение коэффициента диффузии в газах

Простая молекулярно-кинетическая теория дает для коэффициента взаимной диффузии газов А и В выражение

$$D_{AB} = \sqrt{\frac{\pi}{8}} \frac{(kT)^{3/2}}{p \sigma_{AB} \mu_{AB}^{1/2}},$$

где k – постоянная Больцмана, T – температура, К, p – давление, Па, σ_{AB} – сечение соударения, м², μ_{AB} – приведенная масса молекул А и В, кг. Согласно строгой теории, в бинарных смесях при давлениях от низких до умеренных

$$D_{AB} = \frac{3\sqrt{2}\pi}{16} \frac{(kT)^{3/2}}{p \sigma_{AB} \mu_{AB}^{1/2}} \frac{f_D}{\Omega_D},$$

где f_D – корректирующий член, $1 \leq f_D \leq 1,1$; Ω_D – безразмерный интеграл столкновений для диффузии, являющийся функцией только температуры. Ω_D и σ_{AB} зависят от параметров межмолекулярного взаимодействия сталкивающихся частиц А и В.

При диффузии в узких каналах (порах), когда диаметр канала меньше длины свободного пробега молекулы, и частота соударений со стенками

² На высоком теоретическом уровне и в доступной форме основы диффузионных явлений рассматриваются в книге Е.П. Агеева «Неравновесная термодинамика в вопросах и ответах».

³ Объемная скорость потока v , м³/с, и линейная скорость v , м/с, связаны соотношением $v = v \cdot S$ где S – площадь сечения канала, м². Указанное простое соотношение справедливо, если пренебречь зависимостью скорости от радиальной координаты, или рассматривать скорости, усредненные по сечению.

больше частоты соударений молекул газа друг с другом, имеет место *Кнудсеновская диффузия*. Её коэффициент определяется выражением

$$D_{Knudsen} = \frac{2R}{3} \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}, \quad (1)$$

где R – радиус канала (поры), м, m – масса молекулы, кг. Кнудсеновская диффузия является доминирующим процессом переноса газообразных веществ при значениях радиуса пор 20 – 500 Å. Если возможны и Кнудсеновская, и молекулярная диффузия (по Фику), то эффективный коэффициент диффузии можно приближенно оценить по формуле

$$D = \frac{1}{1/D_{AB} + 1/D_{Knudsen}}.$$

Температурная зависимость коэффициента диффузии определяется вышеприведенными выражениями, то есть, его величина пропорциональна температуре в некоторой степени:

$$D_{AB} \sim T^a. \quad (2)$$

Для молекулярной диффузии (по Фику), простая теория дает $a = 1,5$, но так как Ω_D зависит от T , то в действительности $1,5 \leq a \leq 2,0$. Для Кнудсеновской диффузии, $a = 0,5$.

2. ХИМИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ В ПОТОКЕ В ОДНОМЕРНОМ СЛУЧАЕ. УРАВНЕНИЕ НЕРАЗРЫВНОСТИ

В настоящей работе рассматриваются только одномерные задачи, в которых функции зависят лишь от одной пространственной координаты (обозначаемой x). Понятно, что применение полученных результатов к реальным системам соответствует принятию определенных допущений. Например, для процессов в цилиндрическом реакторе, это отвечает пренебрежению радиальной диффузией по сравнению с аксиальным переносом вещества; фактически вместо реального распределения концентраций по сечению реактора $C(x, r; t)$ рассматривается усредненная по сечению величина

$$\bar{C}(x; t) = \frac{1}{\pi R^2} \int_0^R C(x, r; t) 2\pi r dr, \text{ которая от } r \text{ не зависит.}$$

Основным и центральным уравнением диффузионной кинетики является *уравнение неразрывности*. Проведем вывод, для чего рассмотрим изотермический трубчатый реактор с ламинарным потоком несжимаемой жидкости или газа при постоянном давлении. Подсчитаем двумя способами изменение количества вещества, находящегося внутри малого отрезка (участка) трубчатого реактора длины Δx , с площадью сечения S (объемом $\Delta V = S\Delta x$), за небольшой промежуток времени Δt (т.е. составим уравнение материального баланса). Соответствующая схема показана на рис. 1.

Суммарное изменение количества вещества, моль, на участке равно изменению концентрации за время Δt , $[C(\tilde{x}, t+\Delta t) - C(\tilde{x}, t)]$, умноженной на объём отрезка реактора, ΔV :

$$[C(\tilde{x}, t+\Delta t) - C(\tilde{x}, t)] \cdot \Delta V.$$

Здесь \tilde{x} – это такое значение координаты, при котором $C(\tilde{x}, t)$ является средней на отрезке $[x, x+\Delta x]$ концентрацией.

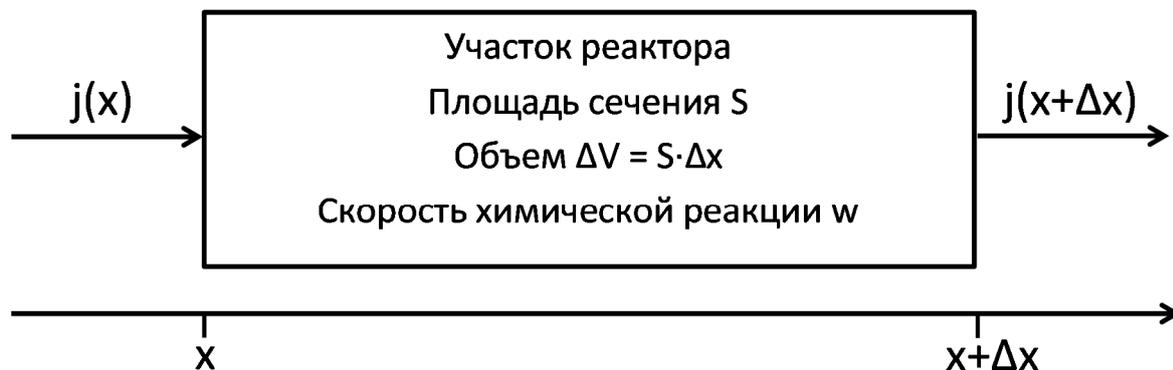


Рис. 1. Схема участка трубчатого реактора для вывода уравнения неразрывности.

Это изменение происходит во-первых, из-за расходования или образования вещества в химической реакции, во-вторых, за счет того, что вещество вносится и выносится потоком. Изменение количества вещества за счет химической реакции равно

$$w(x,t) \cdot \Delta V \cdot \Delta t \text{ моль,}$$

где w – скорость реакции (в единицах моль $\text{м}^{-3}\text{с}^{-1}$).⁴ За время Δt вместе с потоком входит количество вещества

$$j(x,t) \cdot S \cdot \Delta t \text{ моль}$$

и выходит

$$-j(x+\Delta x,t) \cdot S \cdot \Delta t \text{ моль,}$$

где j – плотность потока вещества (в единицах моль $\text{м}^{-2}\text{с}^{-1}$).

Запишем уравнение баланса количества вещества:

$$\begin{aligned} \left(\begin{array}{l} \text{Суммарное} \\ \text{изменение} \end{array} \right) &= \left(\begin{array}{l} \text{Изменение за} \\ \text{счет хим. реакции} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{l} \text{Вошло с} \\ \text{потоком} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{l} \text{Вышло с} \\ \text{потоком} \end{array} \right). \\ [C(\tilde{x}, t+\Delta t) - C(\tilde{x}, t)] \cdot \Delta V &= w \cdot \Delta V \cdot \Delta t + j(x) \cdot S \cdot \Delta t - j(x+\Delta x) \cdot S \cdot \Delta t. \end{aligned}$$

Произведем переход к бесконечно малым величинам:

$$\begin{aligned} \Delta x &\rightarrow dx, & \Delta V &\rightarrow dV = S dx, & \Delta t &\rightarrow dt, \\ C(\tilde{x}, t+\Delta t) - C(\tilde{x}, t) &\rightarrow \frac{\partial C}{\partial t} dt, & j(x,t) - j(x+\Delta x,t) &\rightarrow -\frac{\partial j}{\partial x} dx. \end{aligned}$$

Уравнение баланса примет вид

⁴ Скорость w записывается со знаком «+», если вещество образуется в ходе химической реакции, и со знаком «-», если расходуется.

$$\frac{\partial C}{\partial t} dt \cdot dV = w \cdot dV \cdot dt - \frac{\partial j}{\partial x} dx \cdot S \cdot dt.$$

С учетом того, что $dV = S dx$, разделим обе части уравнения на $dV \cdot dt$. Получим искомое уравнение неразрывности

$$\frac{\partial C}{\partial t} = w - \frac{\partial j}{\partial x}. \quad (3)$$

Если поток вещества обусловлен конвективной и диффузионной составляющими, то в приближении независимой диффузии⁵

$$j = j_v + j_D = v \cdot C - D \frac{\partial C}{\partial x}.$$

Подставив выражение потока в уравнение (3), получаем уравнение неразрывности в виде

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} + w. \quad (4)$$

Это основное уравнение диффузионной кинетики (в одномерном случае).

Далее рассматривается только установившийся, стационарный случай ($\frac{\partial C}{\partial t} = 0$), и уравнение неразрывности принимает вид

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} + w = 0. \quad (5)$$

3. РЕАКТОР ИДЕАЛЬНОГО ВЫТЕСНЕНИЯ

Кинетическое уравнение в реакторе идеального вытеснения получается из уравнения стационарной диффузионной кинетики (5), если пренебречь диффузионной составляющей – если скорость потока столь велика, что перенос вещества происходит в основном за счет конвекции:

$$v \frac{dC}{dx} = -w, \quad \text{или} \quad \frac{dC}{d(x/v)} = -w. \quad (6)$$

В данном разделе, мы будем рассматривать только расходование вещества в химической реакции, поэтому перед скоростью w стоит знак «–». Фактически уравнение (6) является дифференциальным уравнением химической кинетики, то есть уравнением вида $dC_i/dt = -w_i$, где $w_i = k_i C_i + \sum_j k_{ij} C_i C_j + \dots$. В качестве времени в уравнении (6) фигурирует величина $t = x/v$ – время прохождения вещества от зоны смешения (начала реакции) до зоны детектирования.

Кинетическое уравнение (6) лежит в основе *струевой методики* определения констант скорости быстрых химических реакций. Кинетический эксперимент проводится в стационарных условиях, зоны смешения и детектирования разнесены в пространстве (находятся друг от друга на расстоянии x); если установить большую скорость потока v , то время реакции

⁵ Приближение независимой диффузии состоит в том, что диффузионный поток каждого вещества зависит только от градиента его собственной концентрации и определяется 1-м законом Фика с постоянным коэффициентом диффузии.

$t = x/v$ можно сделать очень малым. Благодаря этому, возможно исследование реакций с весьма малыми временами превращения (быстрые реакции).

Пример 1. Определение константы скорости реакции атомов Cl с молекулами H₂ в газовой фазе (Westenberg, de Haas, 1968). Схема реактора показан на рис. 2. Кинетический эксперимент проводили при давлении порядка 1 мм рт.ст. Атомы получали при диссоциации молекулярного хлора в электрическом разряде, и прибавляли к потоку молекулярного водорода в цилиндрическом термостатируемом реакторе (диаметром 2,6 см), причем H₂ находился в значительном избытке.

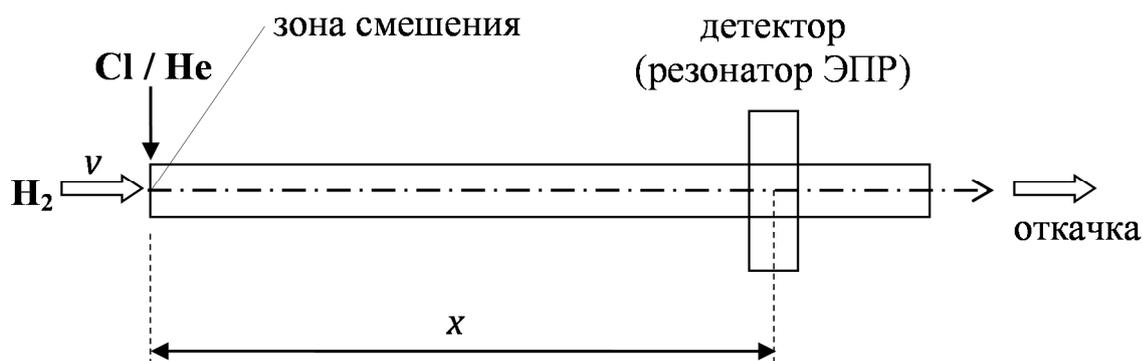


Рис. 2. Схема реактора экспериментальной установки для определения константы скорости реакции атомов хлора с молекулярным водородом в газовой фазе.

Относительную концентрацию атомов (интенсивность линии атома Cl в спектре ЭПР) измеряли на различном расстоянии x (в интервале 5 – 60 см) от точки смешения; скорость потока газовой смеси v была постоянной. В описываемых экспериментах атом хлора расходуется не только за счет реакции с молекулой водорода $Cl + H_2 \rightarrow HCl + H$ (константа скорости k_{Cl+H_2}), но и за счет гетерогенной гибели на стенках реактора, которая может быть описана как реакция кажущегося первого порядка $Cl \rightarrow \frac{1}{2} Cl_2$ с эффективной константой скорости k_w . То есть, скорость в уравнении (6) $w = k_{Cl+H_2}[Cl][H_2] + k_w[Cl]$, а само уравнение принимает вид

$$v \frac{d[Cl]}{dx} = - k_{Cl+H_2}[Cl][H_2] - k_w[Cl].$$

Поскольку H₂ присутствует в избытке, изменением его концентрации можно пренебречь; тогда произведение $k_{Cl+H_2}[H_2]$ является эффективной константой, которую мы обозначим k_1 , $k_1 = k_{Cl+H_2}[H_2]$. Интегрирование кинетического уравнения для атома хлора приводит к результату

$$\ln[Cl] = \ln[Cl]_{x=0} - (k_1 + k_w)x/v.$$

Для того, чтобы определить именно константу k_1 , проводили две серии экспериментов: первую – так, как описано выше, вторую – без молекулярного водорода H_2 (атомы Cl смешивали с потоком инертного газа). В первой серии зависимость концентрации атомов хлора от расстояния от точки смешения определяется уравнением

$$\ln[Cl]_1 = \ln[Cl]_{x=0} - (k_1 + k_w)x/v, \quad (7)$$

во второй – уравнением

$$\ln[Cl]_2 = \ln[Cl]_{x=0} - k_w x/v. \quad (8)$$

Разность уравнений (7) и (8) имеет вид

$$\ln([Cl]_1/[Cl]_2) = -k_1 x/v.$$

Отношение концентраций атомов хлора равно отношению интенсивностей линий в спектре ЭПР, $[Cl]_1/[Cl]_2 = I_1/I_2$, откуда можно получить, рабочую формулу для определения константы k_1 :

$$\ln(I_1/I_2) = -k_1 x/v.$$

В экспериментах при $T = 297$ К, $p = 0,84$ мм рт.ст., $v = 1420$ см/с, $[H_2] = 2,75 \times 10^{15}$ молекул/см³, установлено, что зависимость $\ln(I_1/I_2)$ от x является прямой линией с угловым коэффициентом $0,0254$ см⁻¹. Отсюда имеем, что эффективная константа $k_1 = 0,0254 \cdot 1420 = 36,0$ с⁻¹; истинная константа скорости $k_{Cl+H_2} = 36,0 / 2,75 \times 10^{15} = 1,31 \times 10^{-14}$ см³ молек⁻¹с⁻¹.

Рассматриваемая реакция является быстрой: в условиях эксперимента время уменьшения концентрации атомов хлора в 100 раз равно 0,13 с. Для исследования её кинетики струевым методом необходимо, чтобы линейная скорость потока была достаточно велика.⁶ Высокой скорости газового потока 1420 см/с при давлении 0,84 мм рт.ст. и диаметре реактора 2,6 см соответствует относительно небольшой объёмный расход 30 л/ч при атмосферном давлении. Такая величина объёмного расхода достигается простейшими способами, что является одним из преимуществ описанного варианта струевого метода.

⁶ Как отмечено выше, кинетическое уравнение струевого метода (6) получается из уравнения стационарной диффузионной кинетики (5), при пренебрежении диффузионной составляющей $D \cdot \partial^2 C / \partial x^2$ по сравнению с конвективной $v \cdot \partial C / \partial x$, при высокой скорости потока. Возможность этого определяется *диффузионным критерием Пекле (Péclet number)* $Pe = l \cdot v / D$ (l – расстояние), который характеризует соотношение количеств вещества, переносимых путём конвекции и диффузии. Если $Pe \gg 1$ (существенно больше единицы), то диффузией можно пренебречь. В рассмотренном эксперименте это условие выполняется: $l \geq 5$ см, $v = 1420$ см/с, $D_{Cl/H_2} \sim 130$ см²/с; отсюда имеем $Pe > 50$.

4. ВЛИЯНИЕ ВНЕШНЕГО ДИФФУЗИОННОГО МАССОПЕРЕНОСА НА СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

4.1. МЕТОД РАВНОДОСТУПНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Рассмотрим гетерогенную химическую реакцию, в ходе которой вещество из газовой фазы подвергается химическому превращению на поверхности катализатора.⁷ Наблюдаемая скорость реакции определяется двумя факторами: скоростью собственно химической реакции, и динамикой массопереноса реагента к поверхности. При решении соответствующих задач диффузионной кинетики, возможны следующие подходы. Первый состоит в аналитическом решении дифференциального уравнения, где кинетический закон реакции на поверхности записан в граничном условии. Строгое аналитическое решение может быть получено только в простых случаях, и в основном для реакций первого порядка. Оно отвечает геометрии и характеру движения среды в конкретной системе и плохо годится для обобщений.

Второй метод является приближенным. Он предложен Д.А. Франк-Каменецким, и называется «методом равнодоступной поверхности» или «квазистационарным методом». В методе принимается, что диффузионный массоперенос и химическая реакция на поверхности не зависят друг от друга. Метод применим для однородной поверхности с одинаковыми свойствами, все участки которой одинаково открыты для диффузии (*равнодоступная поверхность*). Для описания диффузионного массопереноса используются либо эмпирические закономерности, либо решение диффузионного уравнения с простыми граничными условиями (напр., $C = 0$ на поверхности). При этом скорость химического превращения на поверхности описывается истинным кинетическим законом.

Обозначим C_V – концентрация реагента в объёме газа или жидкости (вдали от поверхности), C_S – концентрация реагента непосредственно около поверхности. Пусть на поверхности протекает химическая реакция n -го порядка со скоростью $\omega = k \cdot (C_S)^n$. Размерности ω моль·м⁻²·с⁻¹, C_S моль·м⁻³, константа скорости поверхностной реакции k имеет размерность, соответствующую ω и C_S , напр., для реакции 1-го порядка k имеет размерность м/с. В установившемся, стационарном режиме скорость реакции равна количеству реагента, доставляемому к поверхности путём диффузии, то есть диффузионному потоку на поверхность,

$$\omega = |j_D|.$$

⁷ Имеется в виду внешняя поверхность катализатора, представляющего собой сплошной материал, не пористый и не порошкообразный.

Для выражения плотности диффузионного потока будем использовать более общее и простое, чем закон Фика, эмпирическое выражение

$$j_D = \beta \cdot (C_V - C_S),$$

согласно которому диффузионный поток пропорционален разности концентраций. Величина β , м/с, называется *коэффициентом массопереноса* (*коэффициентом массопередачи, константой скорости диффузии*).

Основное количество реагента содержится в объеме раствора с концентрацией C_V ; именно концентрация C_V определяется в эксперименте; объем приповерхностного слоя, как правило, пренебрежимо мал. Поэтому скорость реакции надо выразить через концентрацию C_V . Рассмотрим предельные случаи.

	Быстрая поверхностная реакция, $C_S \approx 0$	Медленная поверхностная реакция, $C_S \approx C_V$
	ДИФФУЗИОННАЯ	КИНЕТИЧЕСКАЯ
	ОБЛАСТЬ	ОБЛАСТЬ
Лимитирующая стадия	Диффузия	Химическая реакция
Скорость реакции	$\omega = \beta \cdot C_V$	$\omega = \kappa \cdot (C_V)^n$
Кажущийся порядок	1	n
Эффективная константа	β	κ

Общий случай рассмотрим для реакции 1-го порядка. Из условия $\omega = |j_D|$ имеем

$$\kappa \cdot C_S = \beta \cdot (C_V - C_S), \quad C_S = \frac{\beta}{\kappa + \beta} C_V,$$

откуда получаем выражение скорости реакции через концентрацию C_V ,

$$\omega = \kappa \cdot C_S = \frac{\kappa \cdot \beta}{\kappa + \beta} C_V.$$

Эффективная константа скорости (множитель перед C_V) определяется равенством

$$K_{эф} = \frac{\kappa \cdot \beta}{\kappa + \beta}.$$

Она зависит от кинетической (κ) и диффузионной (β) составляющих. Эту зависимость можно представить в виде формулы сложения кинетических сопротивлений

$$\frac{1}{K_{эф}} = \frac{1}{\kappa} + \frac{1}{\beta}.$$

В случае быстрой химической реакции (κ велико по сравнению с β), $K_{эф} = \beta$, лимитирующей стадией является диффузия. Наоборот, если химическая реакция медленная (κ мало по сравнению с β), $K_{эф} = \kappa$, т.е. лимитирующая стадия – химическая реакция.

Рассмотренный метод является приближенным; его значительными преимуществами являются универсальность, простота математических выкладок, и возможность выявить физически значимые предельные случаи. Как уже упоминалось ранее, в методе принимается независимость диффузии и химической реакции, и используется приближение равнодоступной поверхности. Более точно, считается, что изменение концентрации по поверхности не влияет на коэффициент массопереноса. Следует отметить, что допущение равнодоступной поверхности справедливо только в определенных случаях. Согласно Д.А. Франк-Каменецкому, поверхность можно считать равнодоступной, если реакция происходит на поверхности тела произвольной формы, не обладающего глубокими трещинами или порами, и помещенного в сосуд, размеры которого велики в сравнении с размерами тела. То же справедливо, если реакция происходит на стенках канала, по которому протекает поток газа или жидкости. А вот к реакции, происходящей на пористом или порошкообразном катализаторе, результаты, полученные для равнодоступной поверхности, совершенно неприложимы. Для изучения макрокинетических закономерностей на таких катализаторах, можно использовать аналитическое решение дифференциальных уравнений диффузионной кинетики, как это делается в разд. 5 настоящей работы.

В задачах диффузионной кинетики очень плодотворным является представление о существовании *пограничного диффузионного слоя*, впервые сформулированное В. Нернстом. Пусть реакция протекает на гладкой (не пористой) поверхности (напр., поверхность катализатора или поверхность электрода), а реагент находится в газе или жидкости. Как бы хорошо ни производилось перемешивание газа или жидкости, около поверхности всегда существует пограничный слой, который перемешиванием не затрагивается. Проникновение вещества через пограничный слой (а оно происходит только за счет диффузии) может иметь определяющее влияние на скорость химической реакции. Будем рассматривать *равнодоступную поверхность* в стационарных условиях, и считать, что пограничный слой имеет определенную толщину δ . На поверхности, при $x = 0$, $C = C_S$, на внешней границе слоя, при $x = \delta$, $C = C_V$. Так как режим стационарный, $\frac{\partial C}{\partial t} = 0$, то, согласно II-у закону Фика, $\frac{d^2 C}{dx^2} = 0$, $\frac{dC}{dx} = \text{const}$. С учетом граничных условий нетрудно получить, что $C(x) = C_V \cdot x/\delta + C_S(1 - x/\delta)$; распределение концентрации в пограничном слое имеет вид, показанный на рис. 2. Отсюда имеем $\frac{dC}{dx} = \frac{C_V - C_S}{\delta}$, $j_D = -D \frac{C_V - C_S}{\delta}$, то есть коэффициент массопереноса определяется равенством $\beta = D/\delta$. В методе

равнодоступной поверхности толщина диффузионного слоя (или коэффициент массопереноса) являются постоянными по всей поверхности.

Отметим, что во многих задачах представление Нернста о пограничном слое без перемешивания с четкой границей и постоянной толщиной δ является довольно грубым приближением. Более правильным является понятие о пограничном слое Прандтля, в котором скорость движения жидкости постепенно возрастает от нуля около поверхности до предельного значения в невозмущенном объеме. Тем не менее, в качестве параметра моделей диффузионной кинетики широко используется толщина δ *приведенного диффузионного слоя*. Это воображаемый неподвижный слой газа или жидкости, по своему диффузионному сопротивлению эквивалентный фактическому сопротивлению массопереносу из ядра потока к поверхности при данных условиях.

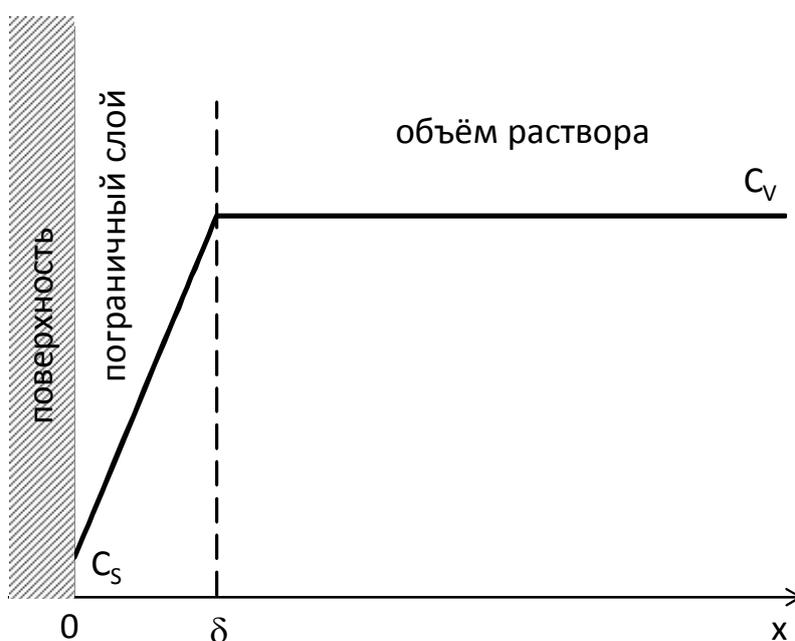


Рис. 2. Модель распределения концентрации реагента около гладкой реакционной поверхности.

4.2. ВЫРАЖЕНИЕ СКОРОСТИ ПОВЕРХНОСТНОЙ РЕАКЦИИ

В настоящей работе принимается, что скорость поверхностной химической реакции⁸ ω , моль $\text{м}^{-2}\text{с}^{-1}$, связана с концентрацией реагента в газовой фазе около поверхности C_s , моль/ м^3 , соотношением

$$\omega = \kappa(C_s)^n. \quad (9)$$

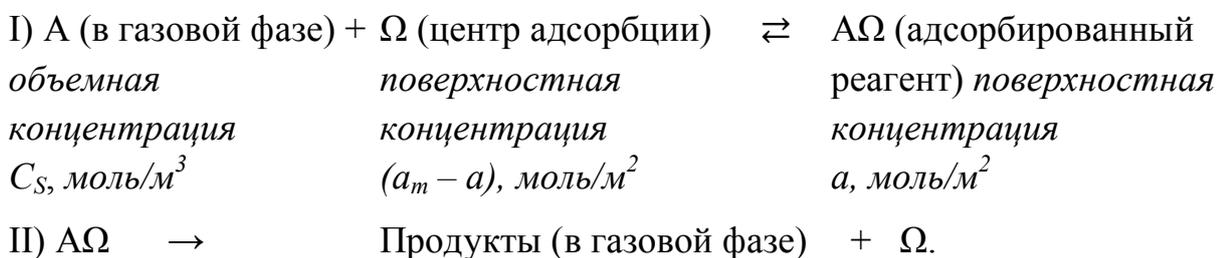
Вообще говоря, это утверждение не совсем очевидно и требует обоснования.

Выражение скорости поверхностной реакции ω можно записать согласно *закону действующих поверхностей*: скорость элементарной поверхностной

⁸ Подразумевается, что реагент в реакции только один.

реакции пропорциональна произведению поверхностных концентраций реагирующих веществ, возведенных в степени, равные соответствующим стехиометрическим коэффициентам. Для того, чтобы связать скорость ω с объемными концентрациями, необходимо рассмотреть процесс адсорбции участников реакции из газовой фазы или жидкости на поверхности катализатора, и использовать для его описания квазиравновесное приближение.

Для иллюстрации возможности обоснования соотношения (9), рассмотрим простейший случай, когда поверхностная реакция является мономолекулярной, а адсорбцией продуктов можно пренебречь. Адсорбцию реагента будем описывать с помощью модели Ленгмюра. В ней предполагается, что поверхность однородная; адсорбция происходит на т.н. адсорбционных (активных) центрах, одинаковых по свойствам; на одном центре может адсорбироваться только одна молекула; адсорбционные центры (свободные или занятые) не влияют друг на друга. Адсорбция рассматривается как химическое равновесие. Кинетическая схема имеет вид



Для описания стадии (I) адсорбции – десорбции используем квазиравновесное приближение: будем считать, что равновесие на этой стадии устанавливается очень быстро, по сравнению со скоростью стадии (II), так что концентрации участников стадии (I) связаны условием равновесия

$$K_I = \frac{a}{C_S(a_m - a)},$$

где K_I – константа равновесия, a_m – общая концентрация свободных и занятых центров адсорбции (емкость адсорбционного монослоя). Нетрудно получить, что поверхностная концентрация адсорбированных молекул A выражается следующим образом через концентрацию в газовой фазе:

$$a = \frac{K_I a_m C_S}{1 + K_I C_S}. \tag{10}$$

Это хорошо известное уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра.

Скорость мономолекулярной поверхностной реакции определяется равенством

$$\omega = k_{II} a,$$

откуда с учетом (10) получаем соотношение, связывающее поверхностную скорость ω с объемной концентрацией:

$$\omega = \frac{k_{II}K_I a_m C_S}{1 + K_I C_S}. \quad (11)$$

Из (11) следует, что, для рассматриваемой схемы, понятие порядка реакции по веществу А (в газовой фазе) неприменимо. В частных случаях, когда константа адсорбционного равновесия K_I велика, то

$$\omega = k_{II} a_m$$

– наблюдается нулевой порядок по А; когда K_I мала, то

$$\omega = (k_{II} a_m K_I) \cdot C_S$$

– первый порядок по А. В общем случае, кажущийся порядок будет иметь значения в диапазоне между 0 и 1.

Для описания адсорбционного равновесия (I) могут использоваться другие уравнения изотерм адсорбции, например, изотерма Фрейндлиха

$$a = K_I (C_S)^m, \quad 0 < m < 1.$$

Уравнение Фрейндлиха хорошо подходит для представления изотерм адсорбции на неоднородных поверхностях с учетом взаимодействия адсорбированных молекул. В этом случае получаем, что скорость поверхностной реакции связана с объёмной концентрацией соотношением

$$\omega = (k_{II} K_I) \cdot (C_S)^m,$$

которое по форме похоже на равенство (9).

Подытоживая, следует отметить, что в общем случае форма зависимости скорости поверхностной реакции от концентрации реагента в газовой фазе не описывается соотношением (9), так как является более сложной. Лишь в ряде частных случаев соотношение (9) может быть строго обосновано. Тем не менее, оно широко используется в макрокинетике, поскольку является удачной аппроксимацией реальных зависимостей; имеет простой вид; и аналогично выражению скорости гомогенной реакции согласно основному постулату химической кинетики.

4.3. ЗАМЕЧАНИЯ О ДИФФУЗИОННОМ РЕЖИМЕ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКЕ

Электрохимических реакции протекают на поверхности электрода. Их скорость ω с точностью до постоянного множителя равна плотности тока i на электроде,

$$i = \pm z \cdot F \cdot \omega,$$

где z – число электронов, которые переносятся в ходе реакции, $F = 96485$ Кл/моль – постоянная Фарадея (заряд 1 моль электронов). Выбор знака определяется тем, какой ток, анодный или катодный, считается положительным. Далее мы будем записывать абсолютные значения плотности тока и диффузионного потока.

В стационарных условиях $\omega = j_D$, плотность тока на электрод

$$i = z \cdot F \cdot j_D = z \cdot F \cdot D \cdot \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=0}.$$

Как показано выше, при использовании представления о пограничном слое по Нернсту, для диффузионного потока получается выражение $j_D = D \frac{C_V - C_S}{\delta}$,

поэтому

$$i = z \cdot F \cdot D \cdot \frac{C_V - C_S}{\delta}.$$

При увеличении разности потенциалов, скорость реакции и ток сначала возрастают (при этом C_S уменьшается). Когда потенциал электрода обеспечивает очень быстрое протекание электродной реакции ($C_S \rightarrow 0$), скорость процесса целиком определяется диффузией вещества через пограничный слой к электроду. Ток на электроде достигает максимального значения (предельный диффузионный ток i_D) и перестает зависеть от потенциала,

$$i_D = z \cdot F \cdot \frac{D}{\delta} \cdot C_V. \quad (12)$$

Важнейшая особенность выражения (12), которая используется в вольтамперометрических методах анализа – то, что предельный диффузионный ток пропорционален концентрации электроактивного вещества в растворе. Это позволяет, измеряя предельный ток, определять концентрацию.

В конкретных вольтамперометрических методиках, формула (12) принимает следующий вид. Оказывается, что на *вращающемся дисковом электроде* существует пограничный слой постоянной толщины $\delta = 1,61 \cdot D^{1/3} \omega^{-1/2} \nu^{1/6}$, то есть его поверхность является равнодоступной. Подстановка выражения δ в формулу (12) приводит к *уравнению Левича* для плотности предельного диффузионного тока

$$i_D = 0,62 \cdot z F D^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{-1/6} C_V,$$

где i_D – плотность тока, А/м², ω – угловая скорость вращения электрода, рад/с, ν – кинематическая вязкость раствора, м²/с.

В *полярографии* эксперимент проводится в нестационарном режиме. Толщину пограничного слоя δ можно грубо, по порядку величины, оценить на основе анализа размерностей, $\delta^2 \sim Dt$, где t – время с начала вытекания капли ртути. Радиус r растущей капли находится из соотношения $\rho \frac{4}{3} \pi r^3 = mt$, где ρ – плотность ртути, m – скорость вытекания капли; площадь поверхности капли $S = 4\pi r^2$. Подставляя выражение δ в формулу (12), и выразив S через скорость m и время t вытекания капли, получаем для силы предельного диффузионного тока $I_D = i_D \cdot S \sim z F D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} C_V$. Точное значение среднего за время жизни капли предельного диффузионного тока \bar{I}_D , А, дается *уравнением Ильковича*,

которое отличается от полученной оценочной формулы только числовым множителем:

$$\bar{I}_D = 6,29 \cdot 10^{-3} z F D^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6} C_V,$$

где m – скорость вытекания ртутной капли, кг/с, τ – период капания, с.

5. ДИФФУЗИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ В ПОРИСТОМ КАТАЛИЗАТОРЕ. ВНУТРИДИФФУЗИОННАЯ ОБЛАСТЬ

Довольно распространено, когда катализатор имеет пористую структуру. Площадь внутренней поверхности пор существенно превышает внешнюю поверхность катализатора, поэтому подавляющее большинство активных центров катализатора расположено внутри пор. Массоперенос в порах оказывает существенное влияние на общую скорость процесса. При рассмотрении кинетики превращения вещества на пористом катализаторе, обычно выделяют три режима (области) протекания химической реакции: *кинетическая область* (лимитирующая стадия – химическая реакция), *внутридиффузионная область* (лимитирующая стадия – диффузия в порах), *внешнедиффузионная область* (лимитирующая стадия – диффузия вещества из объёма газа к внешней поверхности катализатора). Химическая реакция в основном протекает на внутренней поверхности пор, поэтому кинетическую область можно ещё назвать *внутрикинетической*.

Вообще говоря, возможен случай, когда лимитирующей стадией является химическая реакция на внешней поверхности катализатора – *внешнекинетическая область*. Это в основном наблюдается на непористых катализаторах с гладкой поверхностью, где возможна ещё только внешнедиффузионная область (а внутридиффузионной быть не может). Поэтому обычно для непористых катализаторов используют термины *кинетическая* и *диффузионная области* (без приставки «внешне-»).

Основы теории макрокинетики процессов на пористых катализаторах были разработаны в 1939 г. Я. Б. Зельдовичем (Яков Борисович Зельдович, 1914 - 1987) и независимо от него Е. В. Тиле (Ernest William Thiele, 1895-1993). Зельдович рассматривал диффузию в бесконечный слой катализатора как в квазинепрерывную среду с эффективным коэффициентом диффузии. Тиле рассмотрел взаимосвязь каталитического и диффузионного процессов в единичной поре на разном расстоянии от ее устья.

В настоящем пособии, реакции в единичной поре посвящены разд. 5.1 – 5.6. В разделе 5.7. рассматривается реакция в грануле пористого катализатора, для которого принимается квазинепрерывная структура, а проникновение газа вглубь гранулы характеризуется эффективным коэффициентом диффузии.

5.1. РЕАКЦИЯ В ПОРЕ. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Рассмотрим идеализированную цилиндрическую пору катализатора, открытую с одной стороны, глубины L , радиуса R (см. рис. 3). Понятно, что реальные поры имеют намного более сложное строение, однако они могут быть охарактеризованы соответствующими эффективными параметрами L и R . Введем координату x (ось координат параллельна оси цилиндра), на входе в пору $x = 0$, на дне поры $x = L$. На входе в пору, концентрация реагента равна C_V (концентрация в перемешиваемом объеме реакционной системы). На внутренней поверхности поры протекает поверхностная химическая реакция со скоростью

$$\omega = k \cdot C^n,$$

где $C = C(x)$ – объемная концентрация реагента внутри поры на определенном расстоянии от устья.

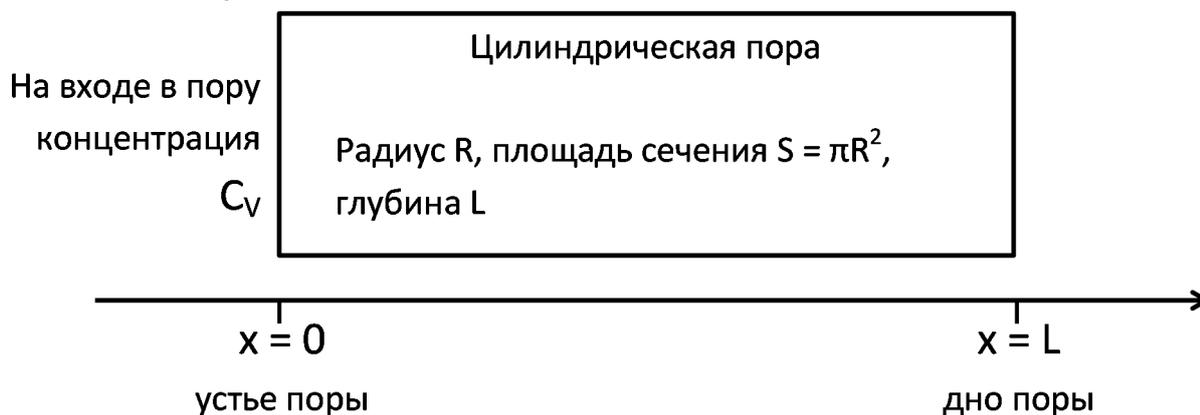


Рис. 3. Схема поры катализатора.

Вещество переносится внутри поры только за счет диффузии (конвекции – движения среды как целого – в поре нет), поэтому основное уравнение стационарной диффузионной кинетики (5) примет вид

$$D \frac{d^2 C}{dx^2} - w = 0. \quad (13)$$

Скорость химической реакции w надо брать со знаком «-», поскольку вещество в ходе реакции расходуется.

Скорость w в уравнении (13) – это скорость объёмной химической реакции. В действительности химическая реакция протекает на поверхности со скоростью $\omega = k \cdot C^n$. Выражение скорости w , которое надо подставить в уравнение (13), получим из условия равенства скорости изменения числа молей реагента за счет реальной поверхностной и гипотетической объёмной реакций,

$$\frac{dn}{dt} = A \cdot k \cdot C^n = V \cdot w,$$

где A – площадь поверхности кольцевого участка цилиндрической поры, V – объём, ограниченный этим участком. Для цилиндра $A/V = 2/R$, где R – радиус цилиндра, поэтому

$$w = \frac{2\kappa}{R} C^n.$$

Таким образом, уравнение (13) принимает вид

$$D \frac{d^2 C}{dx^2} = \frac{2\kappa}{R} C^n. \quad (14)$$

Граничные условия следующие: $C|_{x=0} = C_V$ (концентрация вещества около устья поры равна концентрации в объёме), $\frac{dC}{dx}|_{x=L} = 0$ (отсутствует поток вещества на дне поры).⁹

5.2. РЕШЕНИЕ В СЛУЧАЕ РЕАКЦИИ 1-го ПОРЯДКА

Задача имеет вид:

$$D \frac{d^2 C}{dx^2} = \frac{2\kappa}{R} C, \quad C|_{x=0} = C_V, \quad \frac{dC}{dx}|_{x=L} = 0. \quad (15)$$

Дифференциальное уравнение в задаче (15) является линейным, однородным и имеет постоянные коэффициенты, поэтому можно получить его решение в аналитическом виде.

Известно, что решение уравнений такого типа является линейной комбинацией экспоненциальных функций. Чтобы найти конкретный вид решения, подставляем $C = e^{bx}$ ($\frac{d^2 C}{dx^2} = b^2 e^{bx}$) в уравнение (15). Получаем характеристическое уравнение

$$b^2 = \frac{2\kappa}{RD}, \quad b_{1,2} = \pm \sqrt{\frac{2\kappa}{RD}}.$$

Тогда решение дифференциального уравнения задачи (15) записывается в виде

$$C(x) = B_1 \exp\left(-\sqrt{\frac{2\kappa}{RD}} x\right) + B_2 \exp\left(\sqrt{\frac{2\kappa}{RD}} x\right). \quad (16)$$

Подставляя выражение (16) в граничные условия (15), получаем алгебраические уравнения для определения постоянных B_1 и B_2 :

$$B_1 + B_2 = C_V, \quad -B_1 \exp\left(-\sqrt{\frac{2\kappa}{RD}} L\right) + B_2 \exp\left(\sqrt{\frac{2\kappa}{RD}} L\right) = 0. \quad (17)$$

⁹ Такая постановка задачи соответствует работе Тиле. Зельдович рассматривал задачу о диффузии и химической реакции газа в квазинепрерывном сплошном веществе бесконечной толщины, $D_{эф} \frac{d^2 C}{dx^2} = k_{эф} C^n$, с граничными условиями $C|_{x=0} = C_V$, $C|_{x=\infty} = 0$ и $\frac{dC}{dx}|_{x=\infty} = 0$. Для задачи Зельдовича можно получить точное аналитическое решение при любом порядке реакции n .

В показателях экспонент (17) стоит безразмерная величина $\sqrt{\frac{2\kappa}{RD}} L$. Её называют *параметр Тиле (модуль Тиле)*

$$M = \sqrt{\frac{2\kappa}{RD}} L. \quad (18)$$

Параметр Тиле является *критерием подобия* диффузионно-кинетических процессов в пористом катализаторе.¹⁰ Значения постоянных B_1 и B_2 , а следовательно, и вид зависимости $C(x)$, однозначно определяются параметром Тиле M (и концентрацией C_V). При этом, параметры уравнения (15) κ, D, R, L влияют на зависимость $C(x)$ постольку, поскольку их изменение ведет к изменению M . Если же изменения κ, D, R, L таковы, что параметр M не меняется, то и зависимость $C(x)$ остается неизменной.

Запишем соотношения (17) с использованием параметра Тиле M :

$$B_1 + B_2 = C_V, \quad -B_1 e^{-M} + B_2 e^{-M} = 0.$$

Находим

$$B_1 = C_V \frac{e^M}{e^M + e^{-M}}, \quad B_2 = C_V \frac{e^{-M}}{e^M + e^{-M}}.$$

Таким образом, решение задачи (15) имеет вид

$$C(x) = C_V \frac{e^{M(1-x/L)} + e^{-M(1-x/L)}}{e^M + e^{-M}}. \quad (19)$$

На рис. 4 показан характерный вид зависимостей концентрации реагента внутри поры при различных значениях параметра Тиле.

5.3. ФАКТОР ДИФФУЗИОННОГО ТОРМОЖЕНИЯ

Как видно из рис. 4, при больших M (большое значение константы скорости и/или глубины поры, малый коэффициент диффузии и/или радиус поры), когда скорость химической реакции должна быть велика, большая часть реагента подвергается химическому превращению на начальном участке поры недалеко от устья, вглубь поры реагент практически не поступает, и активные центры, расположенные в глубине, остаются незадействованными. Мы не можем получить желаемую скорость превращения исходного вещества,

¹⁰ Критерий подобия является отношением двух одинаковых по природе физических величин, имеющих одинаковые размерности. Параметр Тиле можно представить в виде

$$M = \sqrt{\frac{\text{(гипотетическая скорость реакции на поверхности поры в отсутствии диффузии, моль/с)}}{\text{(гипотетический диффузионный поток через устье поры, моль/с)}} = \sqrt{\frac{2\pi R L \kappa C_V}{\pi R^2 D \frac{C_V - 0}{L}}}.$$

Равенство критериев подобия двух систем является необходимым и достаточным условием их физического подобия. Например, если для двух видов пористого катализатора значения параметра Тиле одно и то же, то взаимосвязанные процессы диффузии и химической реакции в порах протекают в них одинаково.

поскольку сказывается влияние ограниченной скорости диффузии в поре – она становится лимитирующей стадией. Другими словами, имеет место существенное диффузионное торможение.

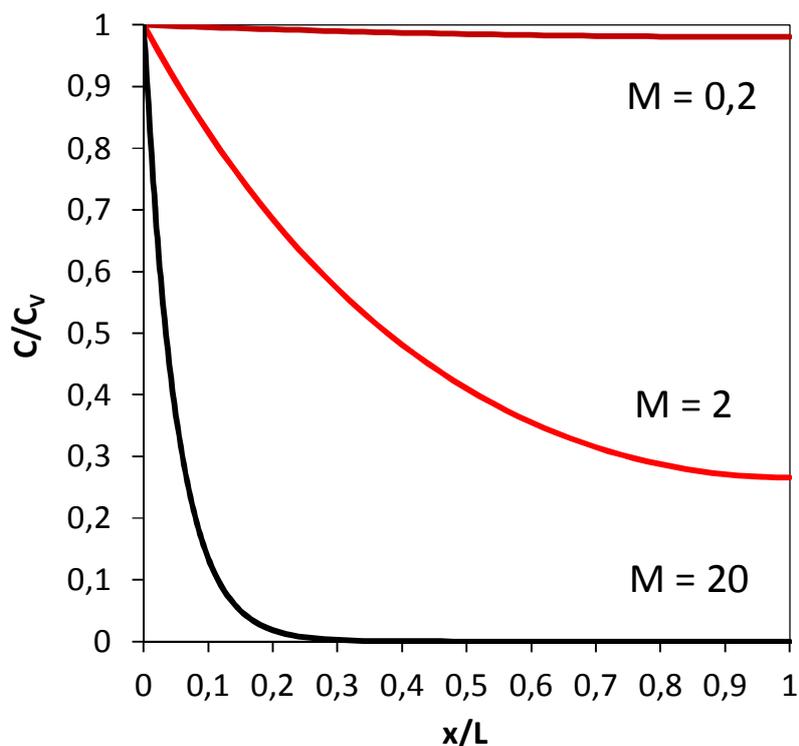


Рис. 4. Зависимости концентрации реагента внутри поры от расстояния от устья при разных значениях параметра Тиле М.

Для оценки замедляющего влияния диффузии, введем *фактор диффузионного торможения (фактор эффективности) E*, равный отношению действительной скорости превращения реагента на всей поверхности поры, к гипотетической максимальной скорости превращения в отсутствие диффузии, когда по всей длине поры концентрация равна C_V . В данной задаче эти скорости равны соответственно $\int_0^L \kappa C(x) 2\pi R dx$ и $\kappa C_V 2\pi RL$ моль/с. Тогда

$$E = \frac{\text{действительная скорость}}{\text{гипотетическая максимальная скорость в отсутствие диффузии}} = \quad (20)$$

$$= \frac{\int_0^L \kappa C(x) 2\pi R dx}{\kappa C_V 2\pi RL} = \frac{\int_0^L C(x) dx}{C_V L}.$$

Найдем интеграл $\int_0^L C(x) dx = \frac{C_V}{e^M + e^{-M}} \int_0^L (e^M e^{-Mx/L} + e^{-M} e^{Mx/L}) dx =$

$$= \frac{C_V}{e^M + e^{-M}} \left(e^M \left(-\frac{L}{M}\right) [e^{-M} - 1] + e^{-M} \left(\frac{L}{M}\right) [e^M - 1] \right) =$$

$$= \frac{C_V}{e^M + e^{-M}} \frac{L}{M} (-1 + e^M + 1 - e^{-M}) =$$

$$= C_V L \frac{1}{M} \frac{e^M - e^{-M}}{e^M + e^{-M}}.$$

Таким образом, фактор диффузионного торможения однозначно выражается через параметр Тиле,

$$E = \frac{1}{M} \frac{e^M - e^{-M}}{e^M + e^{-M}} = \frac{\tanh(M)}{M}. \quad (21)$$

Величина E изменяется от 0 (очень сильное диффузионное торможение) до 1 (диффузионного торможения нет). График зависимости $E(M)$ показан на рис. 5. Если M мало ($M \leq 0,17$ для реакции 1-го порядка в поре), то $E \rightarrow 1$, и диффузионное торможение практически отсутствует. Случай малых M реализуется, когда или константа скорости k невелика, или пора короткая и широкая (L мало, R велико), или диффузия происходит быстро (D велико), или все эти факторы действуют вместе.

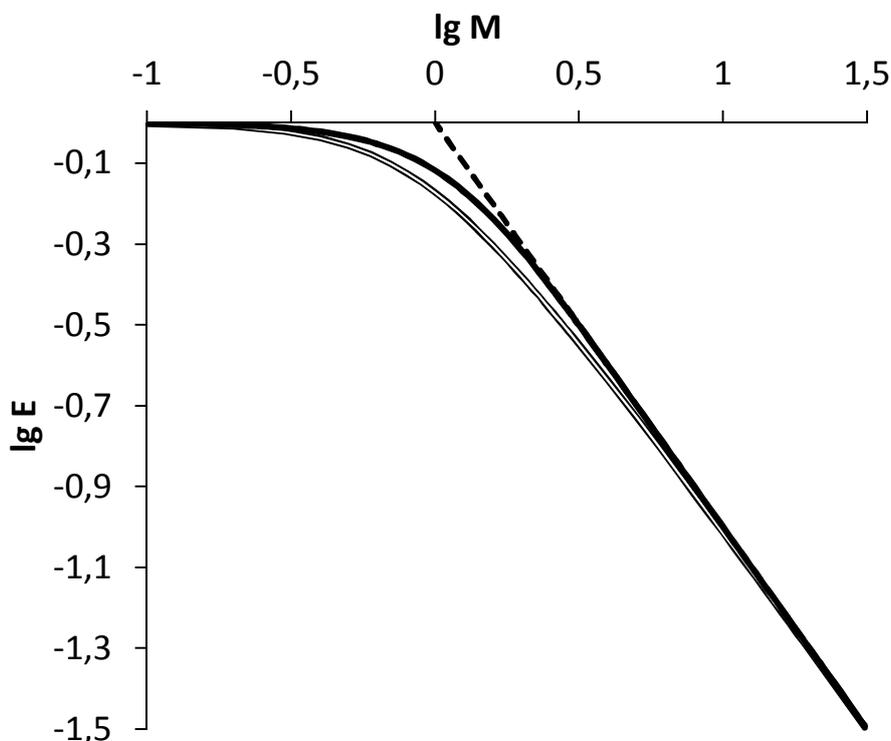


Рис. 5. Зависимости фактора диффузионного торможения E от параметра Тиле M в логарифмических координатах. Сплошная линия – для реакции 1-го порядка в поре; двойная линия – для реакции 1-го порядка в сферической грануле (см. разд. 5.7); пунктир – зависимость $E = 1/M$.

Если M велико ($M \geq 2,7$ для реакции 1-го порядка в поре), то $E \rightarrow 1/M < 1$, и имеет место значительное диффузионное торможение. Химическая реакция на поверхности поры протекает быстро, но скорость превращения исходного вещества лимитируется диффузионным потоком через устье. Отметим, что формула $E \cong 1/M$ является хорошей аппроксимацией зависимости фактора диффузионного торможения от параметра Тиле при больших M .

¹¹ Гиперболический тангенс $\tanh(M) = \frac{e^M - e^{-M}}{e^M + e^{-M}}$.

5.4. НАБЛЮДАЕМАЯ СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Получим выражение наблюдаемой скорости химической реакции W по исходному веществу, которое подвергается химическому превращению на поверхности поры. Скорость будем относить к объёму поры $V = \pi R^2 L$. Концентрацию исходного вещества снаружи поры, в объёме перемешиваемой части реактора, мы обозначаем C_V .

Существуют два подхода к расчету величины W . Если известно распределение $C(x)$ концентрации реагента вдоль поры, то скорость можно найти согласно выражению

$$W = \frac{\int_0^L \kappa C(x) 2\pi R dx}{\pi R^2 L} = \frac{2\kappa}{RL} \int_0^L C(x) dx.$$

Интеграл $\int_0^L C(x) dx = C_V L \frac{1}{M} \frac{e^M - e^{-M}}{e^M + e^{-M}}$ был найден в предыдущем разделе. Таким образом,

$$W = \frac{2\kappa}{R} \frac{1}{M} \frac{e^M - e^{-M}}{e^M + e^{-M}} C_V. \quad (22)$$

Второй метод расчета исходит из того, что в установившемся стационарном режиме, скорость W (моль $m^{-3}c^{-1}$) с точностью до переводного множителя равна диффузионному потоку j_D (моль $m^{-2}c^{-1}$) через устье поры,

$$W = j_D \cdot S / V = j_D / L,$$

где $S = \pi R^2$ – площадь сечения, $V = \pi R^2 L$ – объём, L – глубина поры. Плотность диффузионного потока определяется равенством

$$j_D = -D \left. \frac{dC}{dx} \right|_{x=0}.$$

Исходя из выражения (19) для $C(x)$, имеем

$$\frac{dC}{dx} = C_V \left(-\frac{M}{L} \right) \frac{e^{M(1-x/L)} - e^{-M(1-x/L)}}{e^M + e^{-M}}, \quad \left. \frac{dC}{dx} \right|_{x=0} = C_V \left(-\frac{M}{L} \right) \frac{e^M - e^{-M}}{e^M + e^{-M}}, \quad j_D = C_V \frac{MD}{L} \frac{e^M - e^{-M}}{e^M + e^{-M}},$$

откуда получаем выражение скорости

$$W = \frac{MD}{L^2} \frac{e^M - e^{-M}}{e^M + e^{-M}} C_V.$$

Из определения параметра Тиле (18) следует, что $\frac{D}{L^2} = \frac{2\kappa}{R} \frac{1}{M^2}$; тогда

$$W = \frac{2\kappa}{R} \frac{1}{M} \frac{e^M - e^{-M}}{e^M + e^{-M}} C_V,$$

что совпадает с выведенным выше соотношением (22).

Принимая во внимание выражение фактора диффузионного торможения E (21), получаем для скорости

$$W = \frac{2\kappa}{R} E C_V.$$

Эффективная константа скорости (множитель перед C_V) определяется эквивалентными выражениями

$$K_{эф} = \frac{MD}{L^2} \frac{e^M - e^{-M}}{e^M + e^{-M}} = \frac{2\kappa}{R} \frac{1}{M} \frac{e^M - e^{-M}}{e^M + e^{-M}} = \frac{2\kappa}{R} E. \quad (23)$$

Рассмотрим предельные случаи полученного выражения (23). Если M мало ($M \leq 0,17$), то есть диффузионное торможение отсутствует, и лимитирующей стадией является химическая реакция, имеем $E \rightarrow 1$. Отсюда

$$K_{эф} \cong \frac{2\kappa}{R}, \quad (24)$$

то есть эффективная константа равна константе скорости κ собственно химического превращения на поверхности, умноженной на переводной множитель $2/R$.

В внутридиффузионной области M велико ($M \geq 2,7$), имеет место значительное диффузионное торможение, и лимитирующей стадией является диффузия внутри поры. В этом случае $E \rightarrow 1/M$, и тогда

$$K_{эф} \cong \frac{2\kappa}{R} \frac{1}{M} = \frac{1}{L} \sqrt{\frac{2\kappa D}{R}}. \quad (25)$$

Определим эффективную энергию активации во внутридиффузионной области. Будем исходить из того, что зависимость константы скорости химического превращения от температуры определяется уравнением Аррениуса $\kappa = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}}$ с энергией активации E_A . Учитывая температурную зависимость коэффициента диффузии (2), получаем, что эффективная энергия активации определяется выражением

$$E_{эф} = RT^2 \frac{d \ln K_{эф}}{dT} = RT^2 \left(\frac{1}{2} \frac{d \ln \kappa}{dT} + \frac{1}{2} \frac{d \ln D}{dT} \right) = E_A/2 + aRT/2,$$

где множитель $a/2$ принимает значения от 0,25 до 1. В подавляющем большинстве случаев слагаемым aRT можно пренебречь по сравнению с E_A (другими словами, температурная зависимость константы скорости по экспоненциальному закону Аррениуса намного сильнее степенной зависимости коэффициента диффузии $D \sim T^{0,5-2}$), поэтому $E_{эф} \approx E_A/2$. Таким образом, во внутридиффузионной области энергия активации примерно в два раза меньше, чем в кинетической (см. рис. 6).

Типичный вид температурной зависимости наблюдаемой константы скорости химического превращения на пористом катализаторе в кинетической и внутридиффузионной областях показан на рис. 6. При низкой температуре, лимитирующей стадией является химическая реакция. С повышением температуры (движение справа налево по оси $1/T$), её константа скорости увеличивается согласно формуле Аррениуса (кинетическая область). При дальнейшем нагреве происходит смена лимитирующей стадии (вместо химической реакции – диффузия внутри пор), и наблюдаемая константа уже возрастает не так быстро, с вдвое меньшей энергией активации (внутридиффузионная область).

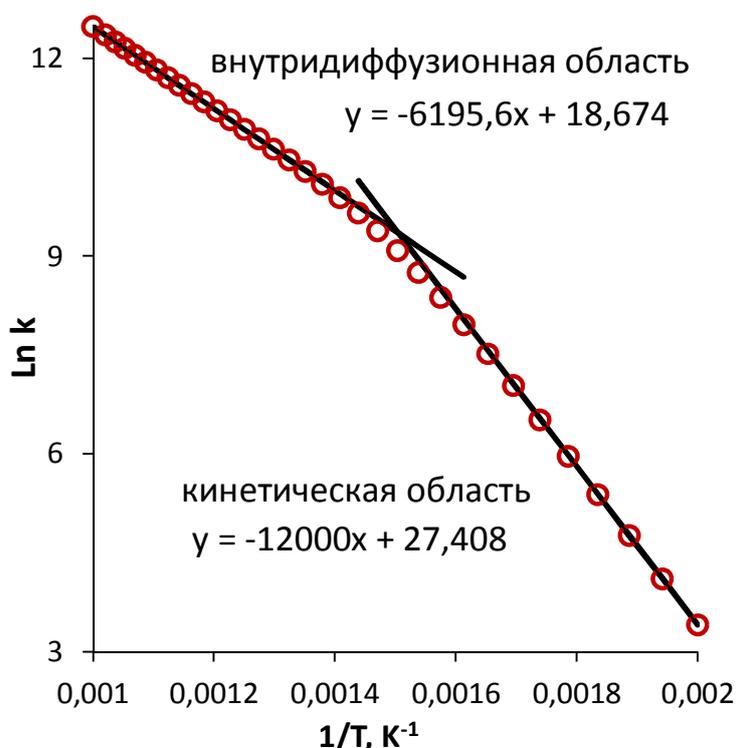


Рис. 6. Характерный вид зависимости кажущейся константы скорости от обратной температуры для гетерогенно-каталитической реакции 1-го порядка с диффузионным торможением. Точки рассчитаны по общей формуле (23), линии – по асимптотическим формулам для кинетической (24) и внутридиффузионной (25) областей. Истинная энергия активации равна $1,2 \times 10^4 \cdot 8,3145 = 99,8$ кДж/моль. Коэффициент диффузии вычисляли по формуле Кнудсена (1).

Пример 2. Оценка параметра Тиле и фактора диффузионного торможения гетерогенной каталитической реакции.

В реакции каталитического крекинга кумола, кажущаяся константа скорости (первого порядка) $\bar{k} = 0,72 \text{ см}^3 \text{ с}^{-1} \text{ г}^{-1}$ при температуре $510 \text{ }^\circ\text{C}$ и следующих характеристиках пористого катализатора: объём пустот $V_n = 0,45 \text{ см}^3/\text{г}$, удельная поверхность $S_n = 360 \text{ м}^2/\text{г}$, средний радиус гранул $\hat{R} = 0,21 \text{ см}$. Требуется определить параметр Тиле M и фактор диффузионного торможения E . Эффективную глубину поры L оценить с помощью соотношения $L = V_{gp}/S_{gp}$, где V_{gp} – объём гранулы, S_{gp} – площадь её внешней поверхности.

Для решения задачи будем использовать теоретическое выражение (23) эффективной константы реакции в поре $K_{эф} = \frac{D}{L^2} M \frac{e^M - e^{-M}}{e^M + e^{-M}}$, для чего оценим значения входящих в него величин $K_{эф}$, L и D .

$$\text{Из данных условия получаем } K_{эф} = \frac{\bar{k}}{V_n} = 0,72/0,45 = 1,6 \text{ с}^{-1}.$$

Считая гранулу сферической, оцениваем эффективную глубину поры,

$$L = \frac{V_{\text{гр}}}{S_{\text{гр}}} = \frac{4/3\pi\hat{R}^3}{4\pi\hat{R}^2} = \frac{\hat{R}}{3} = 0,07 \text{ см.}$$

В предположении, что поры являются цилиндрическими глубины L , эффективный радиус R поры оценим на основе соотношения

$$\frac{V_{\text{п}}}{S_{\text{п}}} = \frac{\pi R^2 L}{2\pi R L} = \frac{R}{2}, \text{ откуда}$$

$$R = 2V_{\text{п}}/S_{\text{п}} = 2 \cdot 0,45 / (360 \cdot 10^4) = 2,5 \times 10^{-7} \text{ см} = 25 \text{ \AA}.$$

При таком значении радиуса поры имеет место Кнудсеновская диффузия. Её коэффициент рассчитаем по формуле (1), где радиус поры $R = 2,5 \times 10^{-9}$ м, постоянная Больцмана $k = 1,381 \times 10^{-23}$ Дж/К, $T = 783$ К, масса молекулы кумола $m = 120,19 / (1000 \cdot 6,022 \times 10^{23}) = 2,00 \times 10^{-25}$ кг:

$$D_{\text{Кнудсен}} = \frac{2R}{3} \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = 6,2 \times 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с} = 6,2 \times 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}.$$

Подставляя полученные значения $K_{\text{эф}}$, L и $D_{\text{Кнудсен}}$ в формулу (23), получаем трансцендентное уравнение для расчета M :

$$1,6 = \frac{6,2 \times 10^{-3}}{0,07^2} M \frac{e^M - e^{-M}}{e^M + e^{-M}}.$$

Значение параметра Тиле является положительным корнем этого уравнения:

$$M = 1,421.$$

Фактор диффузионного торможения рассчитываем по формуле (21): $E = 0,63$.

5.5. КИНЕТИКА ПРЕВРАЩЕНИЯ РЕАГЕНТА ВО ВНУТРИДИФУЗИОННОЙ ОБЛАСТИ ПО РЕАКЦИИ n -ГО ПОРЯДКА

Требуется решить нелинейное дифференциальное уравнение (14)

$$D \frac{d^2 C}{dx^2} = \frac{2\kappa}{R} C^n \quad (14)$$

с граничными условиями

$$C|_{x=0} = C_V, \quad \left. \frac{dC}{dx} \right|_{x=L} = 0.$$

Когда переменная x не входит в явном виде в дифференциальное уравнение, то используется стандартный метод понижения порядка – замена

$$\frac{dC}{dx} = P(C). \quad \text{Тогда}$$

$$\frac{d^2 C}{dx^2} = \frac{dP}{dx} = \frac{dP}{dC} \frac{dC}{dx} = \frac{dP}{dC} \cdot P.$$

Уравнение (14) приобретает вид

$$\frac{dP}{dC} \cdot P = \frac{2\kappa}{RD} C^n.$$

Разделяем переменные:

$$P dP = \frac{2\kappa}{RD} C^n dC,$$

интегрируем:

$$P^2 = \frac{4\kappa}{RD(n+1)} (C^{n+1} + \text{const}).$$

Возвращаясь к прежним обозначениям, имеем

$$\left(\frac{dC}{dx} \right)^2 = \frac{4\kappa}{RD(n+1)} (C^{n+1} + \text{const}).$$

Постоянную интегрирования определяем из граничного условия $(dC/dx)_{x=L} = 0$, и получаем

$$\left(\frac{dC}{dx}\right)^2 = \frac{4\kappa}{RD(n+1)}(C^{n+1} - [C|_{x=L}]^{n+1}). \quad (26)$$

Вывести из уравнения (26) аналитическое выражение зависимости $C(x)$ в общем случае практически невозможно.

Тем не менее, выражение наблюдаемой скорости химической реакции во внутридиффузионной области получить можно. Если скорость процесса лимитируется диффузией в поре, то это значит, что наблюдаемая скорость W химической реакции равна (с точностью до множителя $S/V = 1/L$) диффузионному потоку через устье поры,

$$W = |j_D| \cdot \frac{S}{V} = \frac{D}{L} \cdot \left. \frac{dC}{dx} \right|_{x=0} = \frac{D}{L} \left\{ \frac{4\kappa}{RD(n+1)} ([C|_{x=0}]^{n+1} - [C|_{x=L}]^{n+1}) \right\}^{1/2}.$$

Собственно химическое превращение протекает очень быстро, и поэтому на дне поры концентрация вещества пренебрежимо мала по сравнению с концентрацией на входе, $C|_{x=0} \gg C|_{x=L}$. Тогда имеем

$$W \cong \frac{1}{L} \sqrt{\frac{4\kappa D}{R(n+1)}} [C|_{x=0}]^{n+1} = \frac{1}{L} \sqrt{\frac{4\kappa D}{R(n+1)}} C_V^{(n+1)/2}. \quad (27)$$

Выражение (27) показывает, как связаны наблюдаемая скорость W превращения исходного вещества и его концентрация C_V в объёме реакционной системы. При этом

эффективная константа скорости $K_{эф} = \frac{1}{L} \sqrt{\frac{4\kappa D}{R(n+1)}}$,

кажущийся порядок реакции $\frac{n+1}{2}$,

эффективная энергия активации

$$E_{эф} = RT^2 \frac{d \ln K_{эф}}{dT} = RT^2 \left(\frac{1}{2} \frac{d \ln \kappa}{dT} + \frac{1}{2} \frac{d \ln D}{dT} \right) = E_A/2 + aRT/2 \quad (0,75 \leq a/2 \leq 1) \approx E_A/2.$$

Подчеркнем интересный результат: если в кинетической области порядок реакции n и энергия активации E_A , то во внутридиффузионной области, при более высокой температуре, порядок $\frac{n+1}{2}$, энергия активации $E_A/2$. При ещё более сильном нагреве, произойдет переход во внешедиффузионную область, где лимитирующей стадией является диффузия из объёма газа или жидкости к внешней поверхности катализатора (см. разд. 4). При этом наблюдаемая константа с ростом температуры будет увеличиваться незначительно, в соответствии со слабой температурной зависимостью коэффициента диффузии, а кажущийся порядок реакции будет равен единице. Теоретическая работа, где, среди прочего, впервые сделаны выводы о значениях эффективных энергии активации и порядка гетерогенно-каталитической реакции во внутридиффузионной области, опубликована Я.Б. Зельдовичем в 1939 г.

Убедительное экспериментальное подтверждение теоретических

выводов впервые представлено в статье В.А. Ройтера и М.Т. Русова (1943 г.), посвященной исследованию кинетики каталитического окисления ацетилена кислородом воздуха на активной двуокиси марганца. При температурах ≈ 170 °С, в кинетической области, порядок реакции по C_2H_2 равен 0,5, энергия активации порядка 18 ккал/моль. В интервале от ~ 170 до ~ 240 °С, во внутридиффузионной области, порядок имеет значение $0,75 = \frac{0,5+1}{2}$, энергия активации 9 ккал/моль. При более высоких температурах, во внешнедиффузионной области, порядок равен 1, а энергия активации с точностью до погрешности равна нулю (то есть, при увеличении температуры скорость реакции практически не возрастает). Эти данные полностью соответствуют приведенным выше теоретическим результатам.

Следует упомянуть более общий случай, когда скорость химической реакции на катализаторе описывается кинетическим законом $w = k_{эф} \cdot f(C)$, где $f(C)$ – некоторая функция концентрации C . Можно рассматривать реакцию либо в поре, либо в квазинепрерывном слое катализатора. Если уравнение диффузионной кинетики имеет вид

$$D_{эф} \frac{d^2 C}{dx^2} = k_{эф} \cdot f(C)$$

при граничных условиях $C|_{x=0} = C_V$, $\left. \frac{dC}{dx} \right|_{x=L} = 0$, то всегда с помощью описанного выше метода понижения порядка можно получить выражение

$$\left. \frac{dC}{dx} \right|_{x=0} = \sqrt{\frac{k_{эф}}{D_{эф}} \int_{C|_{x=L}}^{C_V} f(c) dc}.$$

При этом наблюдаемая скорость реакции будет определяться равенством

$$W = |jD| \frac{S}{V} = D_{эф} \frac{S}{V} \left. \frac{dC}{dx} \right|_{x=0} = \frac{S}{V} \sqrt{D_{эф} k_{эф} \int_{C|_{x=L}}^{C_V} f(c) dc},$$

где S и V имеют смысл площади внешней поверхности реакционной зоны и её объема. Концентрация $C|_{x=L}$, как правило, неизвестна, однако во внутридиффузионной области, для исходного вещества необратимой реакции можно принять $C|_{x=L} \approx 0$.

5.6. ПАРАМЕТР ТИЛЕ И ФАКТОР ДИФФУЗИОННОГО ТОРМОЖЕНИЯ РЕАКЦИИ n -ГО ПОРЯДКА

Обычно при решении задач, подобных (14) или (15), производят переход к безразмерным величинам. Например, в задаче (15) вводят безразмерные координату $X = x/L$ и концентрацию $Y = C/C_V$. Задача принимает вид

$$\frac{d^2 Y}{dX^2} = \frac{2\kappa}{DR} L^2 Y, Y|_{X=0} = 1, \left. \frac{dY}{dX} \right|_{X=1} = 0.$$

Квадрат параметра Тиле (18), $M^2 = \frac{2\kappa}{DR}L^2$, естественным образом возникает в дифференциальном уравнении с безразмерными переменными в виде множителя перед Y .

Переход к безразмерным величинам в аналогичной задаче (14), описывающей реакцию n -го порядка, приводит к следующему результату:

$$\frac{d^2Y}{dx^2} = \frac{2\kappa C_V^{n-1}}{DR}L^2 Y^n, Y|_{X=0} = 1, \frac{dY}{dx}|_{X=1} = 0.$$

Будем считать, что множитель перед Y^n является квадратом параметра Тиле реакции n -го порядка, $M^2 = \frac{2\kappa C_V^{n-1}}{DR}L^2$; сам параметр Тиле определяется выражением

$$M = L \sqrt{\frac{2\kappa C_V^{n-1}}{DR}}. \quad (28)$$

Фактор диффузионного торможения E реакции n -го порядка вычислим для внутридиффузионной области, когда действительная скорость превращения исходного вещества определяется диффузионным потоком через устье поры. Эта скорость, в единицах моль·м⁻³·с⁻¹, отнесенная к единичному объёму поры, определяется уравнением (27). Гипотетическая максимальная скорость в отсутствии диффузии (моль·м⁻³·с⁻¹) равна $\frac{2\kappa}{R} \cdot (C_V)^n$. Подставляя выражения скоростей в определение (20) фактора диффузионного торможения, получаем

$$E = \frac{\text{действительная скорость}}{\text{гипотетическая максимальная скорость в отсутствии диффузии}} = \frac{1}{L} \sqrt{\frac{DR}{(n+1)\kappa C_V^{n-1}}}. \quad (29)$$

В случае сильного диффузионного торможения, для реакции 1-го порядка справедливо соотношение $E = 1/M$. В общем случае реакции n -го порядка, можно считать, что фактор диффузионного торможения и параметр Тиле связаны равенством $E = \text{const}/M$. Исходя из выражений (28) и (29), нетрудно получить, что $\text{const} = \sqrt{2/(n+1)}$. Таким образом, во внутридиффузионной области параметр Тиле M и фактор диффузионного торможения E реакции n -го порядка связаны соотношением

$$E = \frac{1}{M} \sqrt{\frac{2}{n+1}}.$$

5.7. РЕАКЦИЯ 1-го ПОРЯДКА В ГРАНУЛЕ КАТАЛИЗАТОРА

Рассмотрим идеализированную гранулу катализатора. Реальный катализатор имеет пористое строение, но мы примем, что гранула обладает квазинепрерывной структурой, то есть представляет собой сплошную среду, в которой может происходить диффузия газа с эффективным коэффициентом

диффузии $D_{эф}$. Вне гранулы, в газовой фазе, концентрация газообразного реагента равна C_V . За счет диффузии, реагент проникает вглубь гранулы, и подвергается химическому превращению по реакции 1-го порядка со скоростью $w = k \cdot C$, где $k, \text{с}^{-1}$ – эффективная константа скорости реакции, $C, \text{моль/м}^3$ – локальная объёмная концентрация реагента в грануле. Скорость w отнесена к единице объёма гранулы и выражена в единицах $\text{моль м}^{-3}\text{с}^{-1}$. Следует отметить, что эффективная константа k связана с истинной константой скорости поверхностной реакции $\kappa, \text{м/с}$, соотношением

$$k = \kappa \cdot S_n \cdot \rho,$$

где $S_n, \text{м}^2/\text{г}$ – удельная поверхность катализатора, $\rho, \text{г/м}^3$ – кажущаяся плотность гранулы.

Рассмотрим установившийся стационарный режим, и поставим краевую задачу определения концентрации C . Будем считать, что гранула представляет собой правильный шар радиуса \hat{R} . В силу симметрии, целесообразно использовать сферическую систему координат. При этом концентрация зависит только от радикальной координаты \hat{r} , $C = C(\hat{r})$, зависимости от углов θ и φ нет. Сферическая гранула рассматривается в трехмерном пространстве, поэтому уравнение неразрывности должно быть записано для трехмерного случая. По аналогии с одномерным стационарным уравнением (4), и с учетом того, что массоперенос в грануле происходит только за счет диффузии (отсутствует слагаемое, содержащее скорость среды v), запишем уравнение неразрывности для данной задачи в декартовых координатах x, y, z

$$D_{эф} \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) - kC = 0.$$

В сферических координатах \hat{r}, θ, φ , принимая во внимание зависимость C только от \hat{r} , имеет место равенство

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = \frac{d^2 C}{d\hat{r}^2} + \frac{2}{\hat{r}} \frac{dC}{d\hat{r}};$$

уравнение неразрывности записывается следующим образом:

$$D_{эф} \left(\frac{d^2 C}{d\hat{r}^2} + \frac{2}{\hat{r}} \frac{dC}{d\hat{r}} \right) = kC. \quad (30)$$

Граничные условия $C|_{\hat{r}=\hat{R}} = C_V, \frac{dC}{d\hat{r}}|_{\hat{r}=0} = 0$ аналогичны (15) и отражают тот факт, что концентрация реагента в газовой фазе непосредственно около поверхности равна C_V , и отсутствует поток вещества в центре гранулы.

Перейдем к безразмерным величинам, причем в качестве характеристической длины будем использовать отношение объёма сферической гранулы V_{gp} к площади её внешней поверхности S_{gp} , $V_{gp}/S_{gp} = \hat{R}/3$. Безразмерная координата $X = 3\hat{r}/\hat{R}$, концентрация $Y = C/C_V$. Задача (30) принимает вид

$$\frac{d^2Y}{dX^2} + \frac{2}{X} \frac{dY}{dX} = \frac{k}{D_{эф}} \left(\frac{\hat{R}}{3}\right)^2 Y, Y|_{X=3} = 1, \frac{dY}{dX}|_{X=0} = 0. \quad (31)$$

Множитель перед безразмерной концентрацией Y является квадратом параметра Тиле, $M^2 = \frac{k}{D_{эф}} \left(\frac{\hat{R}}{3}\right)^2$. Параметр Тиле в этой задаче определяется равенством

$$M = \frac{\hat{R}}{3} \sqrt{\frac{k}{D_{эф}}}. \quad (32)$$

Дифференциальное уравнение (31) является линейным и однородным, и интегрируется стандартными методами.¹² Решением задачи (31) является выражение

$$Y(X) = \frac{3}{\sinh(3M)} \frac{\sinh(MX)}{X}. \quad (33)$$

Переходя от безразмерных величин к исходным переменной \hat{r} и функции $C(\hat{r})$, получаем формулу распределения концентрации реагента в грануле катализатора

$$C(\hat{r}) = C_V \frac{\hat{R}}{\hat{r}} \frac{\sinh(M\hat{r}/\hat{R})}{\sinh(3M)}.$$

Наблюдаемую (действительную) скорость превращения реагента W (отнесенную к единице объёма гранулы) можно рассчитать с помощью соотношения

$$W = \frac{1}{\frac{4}{3}\pi\hat{R}^3} \int_0^{\hat{R}} kC(\hat{r}) 4\pi\hat{r}^2 d\hat{r} = \frac{kC_V}{9} \int_0^3 Y(X) \cdot X^2 dX. \quad (34)$$

Подставляя в формулу (34) выражение $Y(X)$ (33), получаем

$$W = \frac{kC_V}{3M^2} \left(\frac{3M(e^{6M}+1)-(e^{6M}-1)}{e^{6M}-1} \right) = \frac{kC_V}{M} \left[\frac{1}{\tanh(3M)} - \frac{1}{3M} \right]. \quad (35)$$

Второй способ расчета скорости W состоит в использовании условия, что в стационарном режиме она равна диффузионному потоку на внешнюю поверхность гранулы, отнесенному к её объёму,

$$W = |j_D| \cdot S_{zp} / V_{zp} = |j_D| \cdot 3 / \hat{R}, \quad (36)$$

где внешняя поверхность $S_{zp} = 4\pi\hat{R}^2$, объём $V_{zp} = \frac{4}{3}\pi\hat{R}^3$. Плотность

диффузионного потока определяется I-м законом Фика

$$|j_D| = D_{эф} \frac{dC}{d\hat{r}} \Big|_{\hat{r}=\hat{R}} = D_{эф} \frac{3C_V}{\hat{R}} \frac{dY}{dX} \Big|_{X=3}. \quad (37)$$

С учетом выражения (33) для $Y(X)$, производная безразмерной концентрации при $X = 3$ определяется равенством

¹² Производится замена $C = Z/X$. Решением получившегося уравнения $\frac{d^2Z}{dX^2} = M^2Z$ является линейная комбинация экспоненциальных функций, $Z = A_1 e^{b_1 X} + A_2 e^{b_2 X}$. Коэффициенты $b_{1,2}$ находят, подставляя в уравнение выражение $Z = e^{bX}$. Значения коэффициентов линейной комбинации $A_{1,2}$ определяют из граничных условий.

¹³ Гиперболический синус $\sinh(X) = \frac{e^X - e^{-X}}{2}$.

$$\left. \frac{dY}{dX} \right|_{X=3} = \frac{1}{3} \frac{3M(e^{6M}+1)-(e^{6M}-1)}{e^{6M}-1}. \quad (38)$$

Подставляя равенства (37) и (38) в выражение скорости (36), имеем

$$W = D_{эф} C_V \left(\frac{3}{\hat{R}} \right)^2 \frac{1}{3} \frac{3M(e^{6M}+1)-(e^{6M}-1)}{e^{6M}-1}. \quad (39)$$

Принимая во внимание определение фактора Тиле (32), и заменив в (39) $D_{эф}(3/\hat{R})^2 = k/M^2$, получаем наконец для скорости

$$W = \frac{kC_V}{3M^2} \left(\frac{3M(e^{6M}+1)-(e^{6M}-1)}{e^{6M}-1} \right) = \frac{kC_V}{M} \left[\frac{1}{\tanh(3M)} - \frac{1}{3M} \right],$$

что идентично ранее выведенному выражению (35).

Определим *фактор диффузионного торможения (фактор эффективности) E*. Он равен отношению действительной скорости превращения реагента во всем объеме гранулы (эта величина, отнесенная к единичному объёму, есть скорость W , определяемая равенством (35)), к гипотетической максимальной скорости превращения в том же объёме в отсутствие диффузии, когда во всей грануле концентрация равна C_V . Таким образом,

$$\begin{aligned} E &= \frac{\text{действительная скорость}}{\text{гипотетическая максимальная скорость в отсутствие диффузии}} = \\ &= \frac{1}{kC_V} \frac{kC_V}{3M^2} \left(\frac{3M(e^{6M}+1)-(e^{6M}-1)}{e^{6M}-1} \right) = \\ &= \frac{1}{3M^2} \left(\frac{3M(e^{6M}+1)-(e^{6M}-1)}{e^{6M}-1} \right) = \frac{1}{M} \left[\frac{1}{\tanh(3M)} - \frac{1}{3M} \right]. \end{aligned} \quad (40)$$

График зависимости (40) показан на рис. 5.

В соответствии с соотношениями (35) и (40), наблюдаемая скорость определяется выражением

$$W = kC_V E.$$

Из соотношения (40) следует, что в кинетической области, при малых M , $E \rightarrow 1$, а наблюдаемая скорость равна скорости химической реакции,

$$W \cong kC_V.$$

Во внутридиффузионной области, при больших M , лимитирующей стадией является диффузия. В этом случае $E \rightarrow 1/M$, и тогда

$$W \cong kC_V \frac{1}{M} = \frac{3}{\hat{R}} \sqrt{kD_{эф}} C_V. \quad (41)$$

Множитель перед C_V в выражении (41) представляет собой наблюдаемую константу скорости. Так как константа k стоит под корнем (в степени $1/2$), наблюдаемая энергия активации во внутридиффузионной области примерно в два раза меньше, чем в кинетической, как и в ранее рассмотренных задачах разд. 5.4 и 5.5.

ЛИТЕРАТУРА

Рекомендуемая:

- Франк-Каменецкий Д.А. *Диффузия и теплопередача в химической кинетике*. 3-е изд. М.: Наука, 1987.
- Полтораки О.М. *Лекции по теории гетерогенного катализа*. М.: Изд-во Московского университета, 1968.
- Агеев Е.П. *Неравновесная термодинамика в вопросах и ответах*. М.: Изд-во МЦНМО, 2005.

Дополнительная:

- Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. *Введение в электрохимическую кинетику*. 2-е изд. М.: Высшая школа, 1983.
- Зельдович Я.Б. *К теории реакции на пористом или порошкообразном материале*. Ж. физ. химии **1939**, 13(2): 163-168; Зельдович Я.Б. *Избранные труды. Химическая физика и гидродинамика*. М.: Наука, 1984. С. 65-70; Zeldowitsch J.B. *On the Theory of Reactions on Powders and Porous Substances*. Acta Physicochimica URSS **1939**, 10(4): 583-592.
- Кочин Н.Е. *Векторное исчисление и начала тензорного исчисления*. 9-е изд. М.: Наука, 1965.
- Ройтер В.А., Русов М.Т. *Кинетика каталитического окисления ацетиленa на активной двуокиси марганца*. Ж. физ. химии **1943**, 17(2): 87-96.
- Hill C.G., Root T.W. *Introduction to Chemical Engineering Kinetics and Reactor Design*. 2nd Ed. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2014.
- Thiele E.W. *Relation between Catalytic Activity and Size of Particle*. Ind. Eng. Chem. **1939**, 31(7): 916-920.
- Westenberg A.A., de Haas N. *Atom-Molecule Kinetics using ESR Detection. IV. Results for $Cl + H_2 \rightleftharpoons HCl + H$ in both Directions*. J. Chem. Phys. **1968**, 48(10): 4405-4415.
- Wheeler A. *Reaction Rates and Selectivity in Catalyst Pores*, in *Advances in Catalysis*, V.3. New York: Academic Press, 1951. p. 249-327.