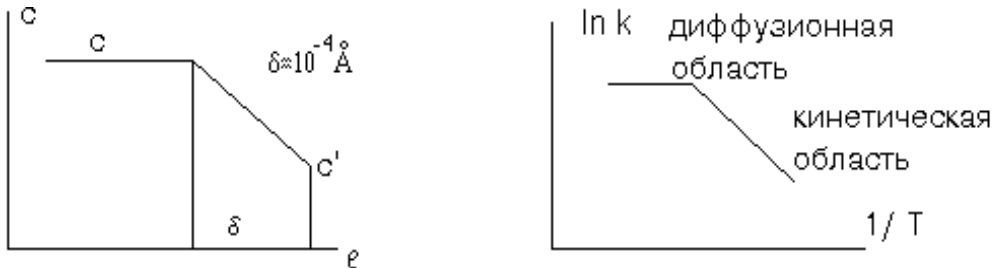


Диффузионная кинетика.

Внешняя диффузия. Метод равнодоступной поверхности.

Предположим, что линейные размеры зерна больше длины диффузии. Тогда решаем одномерную задачу диффузии к плоской поверхности. Газовый поток состоит из ядра с полным смешением и диффузионной пленки, через которую происходит диффузия к поверхности катализатора. Концентрация вещества в ядре постоянна и равна c . Концентрация у поверхности c' . Вследствие протекания реакции $c > c'$. И за счет этого возникает диффузионный поток. Поток направлен по нормали к поверхности. Вблизи поверхности образуется слой, в котором происходит изменение концентрации: слой Нернста. Свойства этого слоя толщиной δ описывают обычно свойствами жидкости. Примем линейное падение концентрации в этом слое.



Диффузионный поток по первому закону Фика (Законы диффузии аналогичны уравнениям Фурье для теплопроводности): $j = -\frac{dn}{dt} = DS_x \frac{dc}{dl} > 0$. Здесь D - коэффициент диффузии, $\text{см}^2/\text{с}$,

S_x - площадь внешней поверхности зерна. Со временем (строго при бесконечном времени) установится стационарность и концентрация у поверхности станет постоянной иначе или прекратится диффузия или реакция. Градиент концентрации реагента при расчете на единицу S определим (не совсем строго) как: $dc/dl = (c - c')/\delta$, где δ - толщина диффузионной пленки (10^{-3} - 10^{-4} см). Условие стационарности $Ddc/dl = r(c')$ или, введя $\beta = D/\delta$, $\beta(c - c') = r(c')$. β - коэффициент массопереноса. Т.е. скорость диффузии равна скорости химической реакции.

Если $r = kc'$ (адсорбция по закону Генри), то $r = k\beta c/(k + \beta)$.

При $k \ll \beta$ имеем $r = kc$, скорость процесса определяется скоростью реакции (кинетическая), а при $k \gg \beta$ скорость определяется диффузией $r = \beta c$ (диффузионная область). Коэффициент

диффузии в газе: $D = \frac{1}{3} \bar{v} \lambda$, \bar{v} - средняя скорость, λ - длина пробега.

Если подставить значения средней скорости и длины свободного пробега с учетом поправки Сазерленда на энергию взаимодействия молекул, то получим, что коэффициент диффузии пропорционален p , T и энергии взаимодействия (E):

$$D \sim \frac{1}{p} \cdot \frac{T^{1,5}}{1 + E/RT}$$

паров воды в воздухе при 0°C равен $2,3 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$.

Используют также формулу: $D = D_0 \exp(-E_d/RT)$, где $E_d \approx E_{\text{исп}}/3$.

Причем понятно, что при лимитирующей стадии диффузии всегда будет 1-ый порядок. Предположим второй порядок поверхностной реакции: $r = kc'^2$. Тогда $\beta(c - c') = kc'^2$. Решением с

$$c' = \frac{\sqrt{4\frac{k}{\beta}c+1}-1}{2k/\beta}. \text{ При } 4kc \ll \beta \sqrt{4\frac{k}{\beta}c+1} \approx 2kc/\beta \text{ и } c' = c.$$

учетом того, что $c' > 0$, будет

Т.е. в кинетической области скорость $r = kc^2$. В диффузионной области

$$k \gg \beta \sqrt{4\frac{k}{\beta}c+1} \approx 2\sqrt{\frac{k}{\beta}c} \text{ и } c' = \sqrt{\frac{\beta}{k}c}, \text{ а } r = \beta c.$$

Опять получили первый порядок скорости диффузии. Аналогичный результат получим, предполагая кинетику лэнгмюровского типа. $r = kbc' / (1 + bc')$.

$$c' = \frac{bc - b\frac{k}{\beta} - 1 + \sqrt{\left(bc - b\frac{k}{\beta} - 1\right)^2 + 4bc}}{2b}.$$

В крайних случаях получим аналогичные результаты. При $k \ll \beta$ пренебрегаем слагаемым $b\frac{k}{\beta}$ и получаем после преобразования под корнем $c' = c$.

При $k \gg \beta$ пренебрегая членом $bc\beta/k$ и β/k и разлагая в ряд выражение под корнем получаем для концентрации на поверхности:

$$c' = \frac{-kb + \sqrt{k^2b^2 + 4\beta^2bc}}{2b\beta} = \frac{-kb + kb\sqrt{1 + 4\beta^2c/bk^2}}{2b\beta} = \frac{-k + k\left(1 + \frac{2\beta^2c}{k^2b}\right)}{2\beta} = \frac{\beta c}{kb}.$$

Подставляя c' в выражение для удельной скорости реакции и пренебрегая bc' в знаменателе (очевидно, что поверхностная концентрация мала) имеем: $r = \beta c$.

Или можно так: будем считать $c \gg c'$ и тогда $\beta c = kbc' / (1 + bc')$. Отсюда:

$$c' = \frac{\beta c}{b(k - \beta c)} = \frac{c}{b(k/\beta - c)} \text{ и после подстановки } r = \beta c.$$

Если $k/\beta = 100$, а $b \approx 1$, то при $c = 0,1$ имеем $c' \approx 0,0001$. Но при сделанном допущении сразу очевидно, что $r = \beta c$.

Коэффициент диффузии слабо зависит от температуры, и кажущаяся энергия активации будет мала (≈ 0). Толщина диффузионной пленки будет зависеть от скорости потока и перемешивания, что служит критерием на наличие диффузии, также как и малая энергия активации. Очевидно, что роль диффузии будет заметнее при высоких температурах, поскольку константа скорости химической стадии быстро растет с температурой. Проверка: а) дробление зерен, скорость реакции, отнесенная к удельной поверхности, возрастет. б). Пропорциональное увеличение навески и подачи, так, чтобы линейная скорость подачи осталась та же. При наличии диффузии данные совпадать не будут. Условия, при которых скорость всего процесса лимитирует внешняя диффузия, определяют как внешнекинетическую область. Поры при этом не участвуют в процессе. Зависимость $k_{эфф}$ от температуры - правый рисунок выше.

Внутренняя диффузия. Задача Зельдовича - Тиле (1939 г.).

Если лимитирует скорость переноса в порах, то это явление называют внутренней диффузией и соответствующая область кинетики внутренне - диффузионная.

Удельная поверхность многих катализаторов составляет сотни m^2/g . Такие величины

обусловлены системой внутренних пор и каналов, диаметр которых (от нескольких А до сотен А) может быть соизмеримым с размерами молекул. Очевидно, что при таких размерах пор молекулы претерпевают соударения со стенками, и скорость каталитического процесса может определять скорость переноса в порах. Если длина свободного пробега меньше размера поры, то процесс аналогичен внешней диффузии. При длине свободного пробега больше радиуса поры движение частиц в поре будет происходить при непрерывном соударении со стенками: кнудсеновский режим диффузии.

Рассмотрим теперь кинетику диффузии такого рода. Введем допущения: поры - промежутки между кристаллитами, однородные по всему объему и сообщающиеся между собой. Для простоты возьмем цилиндрическую пору и поток направлен по ее оси от внешней поверхности к центру зерна. Катализатор однородно пористый (радиус пор одинаков). Поверхность поры S_g , радиус поры R , длина поры L (половина толщины зерна). Прирост количества вещества в элементе объема dl по 2-му закону Фика равен разности входящего и выходящего потоков в рассматриваемый элемент поры dl . $-dj = \pi R^2 D \frac{\partial^2 C}{\partial l^2}$, R – радиус поры. Скорость реакции

на элементе объема dl : $dr = r_{уд} dS_g$, и т.к. $dS_g = 2\pi R dl$, то $dr = kf(C) 2\pi R dl$. Уравнение баланса для объема длиной dl : $\pi R^2 dl \frac{\partial C}{\partial t} = \pi R^2 D dl \frac{\partial^2 C}{\partial l^2} - kf(C) 2\pi R dl$. В уравнении выражение слева есть

количество вещества в элементе объема, Первый член правой части есть прирост за счет диффузии в объем, а второй – увод вещества за счет химической реакции. При стационарности

$\delta C / \delta t = 0$ и $\frac{\partial^2 C}{\partial l^2} = 2kf(C) / RD$. Граничные условия Тиле: $dC/dl = 0$ при $l = L$ и $C = C_0$ при $l = 0$.

Строго здесь $D_{пор}$ - в порах и $D_{пор} < D$ в газе. S_g - поверхность поры, примерно равная общей поверхности, т.к. $S_{внеш}$ мала относительно $S_{общ}$. Полученные стационарное и нестационарные уравнения не всегда решаются.

Для удобства анализа вводят безразмерный параметр h . Размерность h

$$\{h\} = \text{см} \left\{ \frac{\text{моль} / \text{с} \cdot \text{см}^2 (\text{скорость реакции})}{\text{моль} / \text{см}^3 (\text{концентрация реагента})} / \text{см} (\text{радиус пор}) \text{см}^2 \text{с} (\text{коэф. дифф}) \right\}^{1/2}$$

$$h_1 = l \sqrt{\frac{2k}{RD}}, \quad h_0 = 0 \text{ при } C = C_0 \text{ и } h_L = h = L \sqrt{\frac{2k}{RD}} \text{ в центре гранулы, при этом}$$

$dC / dh_1 = 0$. Тогда вдоль поры $d^2 C / dh_1^2 = f(c)$ и проводят анализ такого уравнения.

Для реакции 1-го порядка $d^2 C / dh_1^2 = C$. Для удобства заменим $dC / dh_1 = Y^{1/2}$. Решение для текущей концентрации (через гиперболический косинус):

$$C'' = \frac{dY^{1/2}}{dC} \frac{dC}{dh_x} = \frac{Y^{-1/2} dY}{2dC} Y^{1/2} = \frac{1}{2} \frac{dY}{dC} = C. \quad dY = 2CdC, \quad Y = C^2 + A.$$

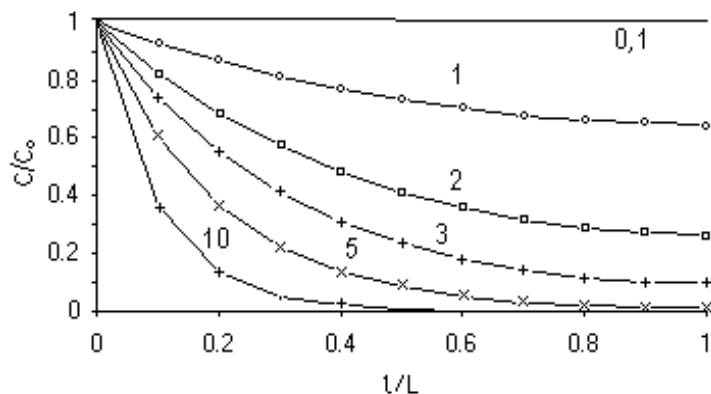
$$Y^{1/2} = \sqrt{C^2 + A} \quad \text{и} \quad C' = \sqrt{C^2 + A}. \quad \frac{dC}{\sqrt{C^2 + A}} = dh_1. \quad t = \sqrt{C^2 + A}. \quad C = \sqrt{t^2 - A}.$$

$$dC = \frac{tdt}{\sqrt{t^2 - A}} \quad \text{и} \quad \frac{dt}{\sqrt{t^2 - A}} = dh_1 \cdot \int \frac{dt}{\sqrt{t^2 - A}} = \ln|t + \sqrt{t^2 - A}| + B = \ln|C + \sqrt{C^2 + A}| = h_1.$$

$$\sqrt{C^2 + A} + C = e^{h_1} e^B = B' e^{h_1}. \quad C = \frac{B' e^{2h_1} - A}{2B' e^{h_1}}.$$

Подставляя граничные условия, получим решение: $\frac{C}{C_0} = \frac{e^{h(1-l/L)} + e^{-h(1-l/L)}}{e^h + e^{-h}} = \frac{ch[h(1-l/L)]}{ch(h)}.$

При больших h очевидно, что $C/C_0 = \exp(-h) = 0$.



При $h = 0$ понятно, что $C = C_0$ по всей длине поры. При $h = 0.1$ и 0.2 и $l/L = 1$ получим, что C/C_0 равно 0.995 и 0.980 соответственно. Зельдович получил аналогичные решения, но использовал граничное условие $C = C_0$ при $l = 0$ и при $l = \infty$ (бесконечная пора).

Зная C/C_0 можем определить скорость процесса. Скорость реакции на половине поры при стационарности равна скорости с которой реагент входит в пору: $r_{\text{диф}} = \pi R^2 D (\delta C / \delta l)_{l=0}$. Т.к. по определению

$$th(h) = \frac{e^h - e^{-h}}{e^h + e^{-h}}, \quad \text{то} \quad -\left(\frac{\partial C}{\partial l}\right)_{l=0} = \frac{C_0 h}{L} th(h) \quad \text{и скорость диффузии определяется}$$

$$\text{уравнением: } r_d = \frac{\pi R^2 h}{L} D th(h) C_0 \quad \text{и т.к. } S_g = 2\pi R L \quad r_d = \frac{1}{\sqrt{2} L} \sqrt{R k D} th(h) C_0 S_g.$$

Введем фактор диффузионного торможения: отношение скорости при торможении диффузией к скорости реакции, не осложняемой диффузией, принимая полную доступность поверхности поры реагирующему веществу, ($r = k C_0 S_g$):

$$f = r_d / r. \quad \text{Для реакции первого порядка} \quad f = th(h) / h.$$

Влияние внутренней диффузии зависит от параметра h , величина которого определяется размером зерен, длиной и радиусом пор, а также соотношением константы скорости химической стадии и коэффициента диффузии. Фактор диффузионного торможения определяется параметром h .

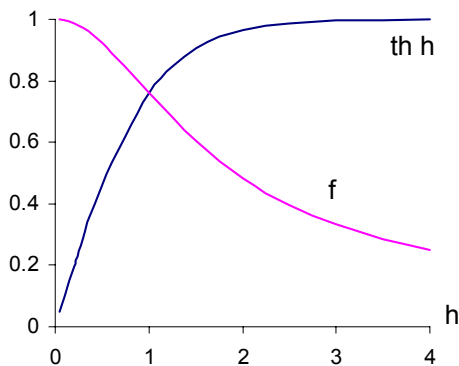
При $h \leq 0.2$ значение $th(h) \approx h, f = 1$ и диффузия не будет влиять на скорость всего процесса: кинетическая область и скорость процесса $r = S_g k C_0$. Концентрация у поверхности поры постоянна и равна объемной. Переход к такому режиму заметен от h меньше 1.

h 0.1 0.15 0.2 кинетическая область

th	h	0.099668	0.148885	0.197375
f		0.99668	0.992567	0.986877

h	0.5	1	1.5	переходная область
th	h	0.462117	0.761594	0.905148
f		0.924234	0.761594	0.603432

h	2	3	4	диффузионная область
th	h	0.964028	0.995055	0.999329
f		0.482014	0.331685	0.249832



При $h \geq 2$ значение $th(h) \approx 1$ и $f \approx 1/h$: наблюдаемая скорость процесса равна среднему геометрическому скоростей реакции и диффузии и $r = \pi RC_o \sqrt{2RkD}$? $k_{diff} = f(\sqrt{kD})$.

Для реакции второго порядка также возможно решение.

Для быстрой реакции в порах $h_2 > 1$ доля доступной поверхности равна: $f = \frac{1}{h_2} \sqrt{\frac{2}{3}}$, ???

$$h_2 = L \sqrt{2kC_o / RD}.$$

Кривая изменения f как функции h будет ниже кривой для первого порядка.

Для реакции с адсорбцией по Лэнгмюру фактор диффузионного торможения

$$f = \frac{1}{\sqrt{2L}} \sqrt{\frac{RD}{k} \frac{(1+bp)^2}{1+bp/2}}$$
 и скорость диффузии: $r_D = \pi R p \sqrt{\frac{2kRD}{1+bp/2}}.$

Проверка наличия диффузионного режима: дробление, но для неоднородно пористых это неоднозначно. Там играет роль расстояние между крупными порами, а его установить трудно. Точнее менять радиус поры, но сложно делать катализаторы одной физики и химии, но с разными порами. Строго для оценок скорости надо знать радиус пор, который легко вычислить через величины поверхностей и адсорбционный объем, коэффициенты внутренней диффузии. Из $D = \frac{1}{3} v \lambda (1 - e^{-2R/\lambda})$, ??? $R < \lambda$ получим $D = 2R v \lambda / 3$. ??? ?при $R < \lambda$ (λ - длина свободного пробега), уравнение даст возможность определить коэффициент диффузии, аналогичный приведенному выражению в разделе «внешняя диффузия».

Поскольку коэффициент диффузии для реакций газ - твердое тело мало зависит от температуры, то опытная энергия активации примерно равна половине энергии активации химической (кинетической) стадии. Такой процесс протекает во внутренне диффузионной области.

Левый рисунок.



Кривая I относится к мелкопористым катализаторам, II - крупнопористым. В крупно пористых может тормозить стадия превращения на внешней поверхности. Только при дальнейшем снижении температуры начнет влиять диффузия в порах.

В первом приближении по ТАС k_0 определяется числом соударений, и будут одного порядка величины. Т.е. при низких температурах ниже константа скорости реакции. На кривой II переход во внешне - диффузионную область связан с недоступностью пор. Для кинетических схем, более сложных, чем реакция первого порядка, в том числе и для кинетики лэнгмюровского типа, возможны точные решения, приводящие к зависимости скорости от корня из произведения kD , как и для кинетики первого порядка. Т.е. тот результат, что наблюдаемая энергия активации равна примерно половине энергии активации стадии химического превращения, остается в силе. Это может быть критерием внешне диффузионной области, поскольку изменения радиуса пор и размера зерна без изменения свойств каталитически активных центров добиться сложно. На алюмосиликатах с разными размерами пор изучали крекинг кумола. Действительно энергии активации отличались примерно в 2 раза и, как следует из приведенных выше формул, с уменьшением размера пор переход режима проходил при более низкой температуре.

Рассмотрим, как диффузия может менять селективность. Для реакций $A \rightarrow P$ и $B \rightarrow P$ отношение образующихся продуктов в кинетической области равно отношению k_A / k_B , а при внешне диффузионном режиме равно $(k_A D_A / k_B D_B)^{1/2}$. Тогда, если k_A / k_B равно 1/9, а коэффициенты диффузии равны, то отношение образующихся продуктов станет 1/3.