

## Лекция 19

Внешне кинетический режим. (Продолжение. Начало в лекции 18).

Реакции на поверхности катализатора в случае (а) можно обсудить, используя уравнения теории активированного комплекса. Запишем выражение для константы скорости исходной реакции:

$$r = k_2 K' [C_0] p_A = k_{\text{эфф}} p_A = k'_{\text{эфф}} [A_{\text{газ}}] \quad (1)$$

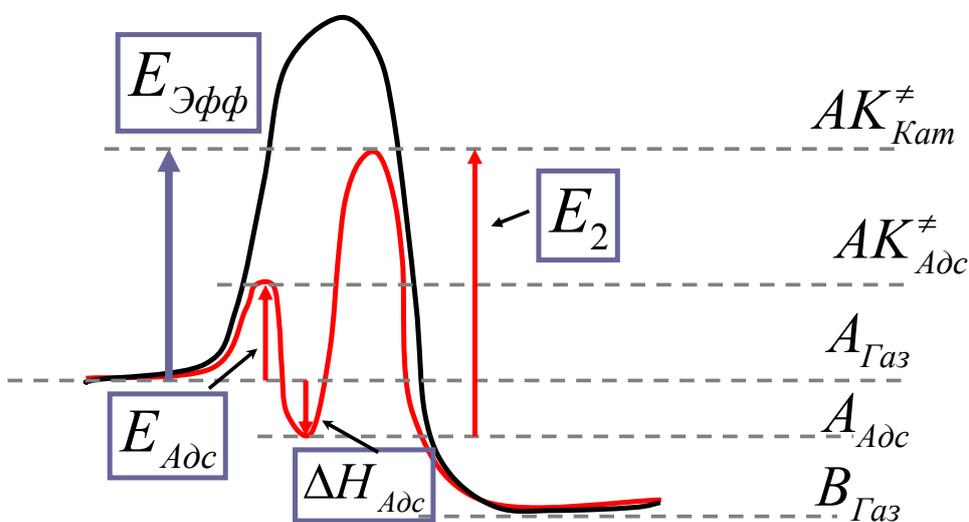


Рис. 1. Каталитическая реакция на поверхности. Черная линия – путь некаталитической реакции в газовой фазе. Красная линия – путь каталитической реакции на поверхности.

Случай (а): реагент А и продукт В слабо адсорбируются на поверхности,

$$K_A \times p_A, K_B \times p_B \ll 1$$

Выразим эффективную константу скорости и константу равновесия адсорбции через суммы по состояниям:

$$k'_{\text{эфф}} = \frac{kT}{h} \frac{Q_{AK_{\text{Кат}}^{\neq}}}{Q_A Q_{\text{cat}}} e^{-\frac{E_{\text{эфф}}}{RT}} [C_0], \quad (2)$$

$$K = \frac{Q_{A, \text{Адс}}}{Q_A} e^{-\frac{\Delta H_{\text{Адс}}}{RT}}$$

Получим выражение для  $k_2$ , константы скорости каталитической реакции на поверхности:

$$k_2 = \frac{k'_{эфф}}{K[C_0]} = \frac{kT}{h} \frac{Q_{AK_{Kam}^\ddagger}}{Q_{Kam} Q_{A,Адс}} e^{-\frac{(E_{эфф} - \Delta H_{A,Адс})}{RT}} = \frac{kT}{h} \frac{Q_{AK_{Kam}^\ddagger}}{Q_{Kam} Q_{A,Адс}} e^{-\frac{E_2}{RT}} \quad (3)$$

Энергия активации реакции на поверхности  $E_2$  равна разности эффективной энергии активации реакции и энтальпии адсорбции при абсолютном нуле.

Можно сделать предположения о подвижности активированного комплекса и реагента А на поверхности и упростить выражение (3).

Если реагент А и активированный комплекс прочно адсорбированы на поверхности (отсутствуют поступательное и вращательное движения адсорбированных частиц), а у кристаллической решетки катализатора есть только колебательные степени свободы, то

$$k_2 = \frac{kT}{h} \frac{Q_{AK_{Kam,кол}^\ddagger}}{Q_{Kam,кол} Q_{A,Адс,кол}} e^{-\frac{E_2}{RT}} \quad (4)$$

Пренебрегая колебательными суммами по состоянию, получим:

$$k_2 = \frac{kT}{h} e^{-\frac{E_2}{RT}} \quad (5)$$

Если у активированного комплекса есть вращательные степени свободы, а реагент А неподвижен (пренебрегаем колебательными суммами)

$$k_2 = \frac{kT}{h} \frac{Q_{AK_{Kam,сп}^\ddagger}}{1} e^{-\frac{E_2}{RT}} \quad (6)$$

Можно представить себе активированный комплекс, который способен двигаться поступательно по поверхности (есть две поступательных степени свободы, две поступательных суммы по состояниям) и т.п.

Эти различные случаи можно наблюдать экспериментально.

*Реакция на неоднородной поверхности.*

Неоднородная поверхность может быть разбита на однородные участки. Тогда

$$r = p_A \times \sum_i k_{2,i} K_i [A_0] (1 - \theta_{A,i}) \quad (7)$$

Суммирование ведется по участкам однородности.

Внутренний кинетический и внутренний диффузионный режимы.

В этом случае газообразное (жидкое) вещество диффундирует по объему вглубь образца. Представим себе, что наш катализатор 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 сторон. У входа в пору - одна и та же объемная концентрация вещества  $[A_0]$ :

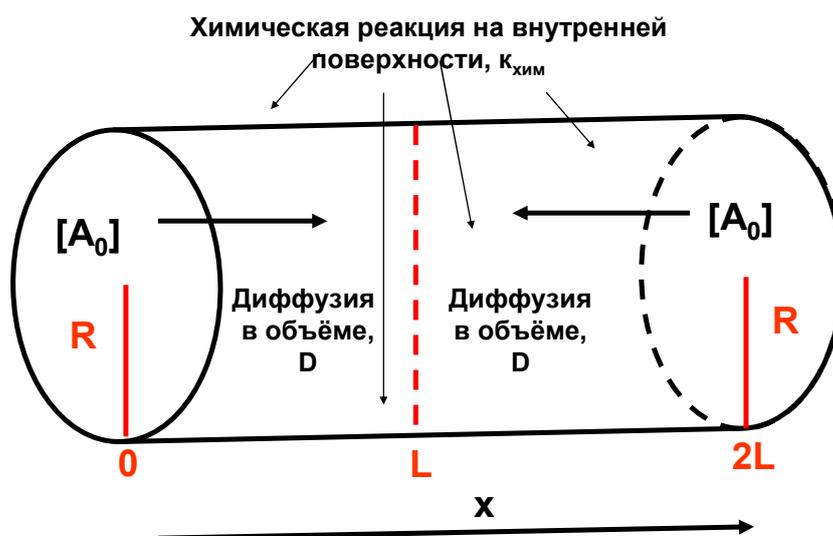


Рис.2. К выводу уравнений Зельдовича – Тиле. Цилиндрическая, открытая с двух сторон пора. На поверхности поры идет каталитическая реакция.

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

В каждой точке поверхности протекает необратимая химическая реакция первого порядка. Мы рассмотрим стационарное состояние этой системы. В этом случае в любой точке вдоль координаты  $X$  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:

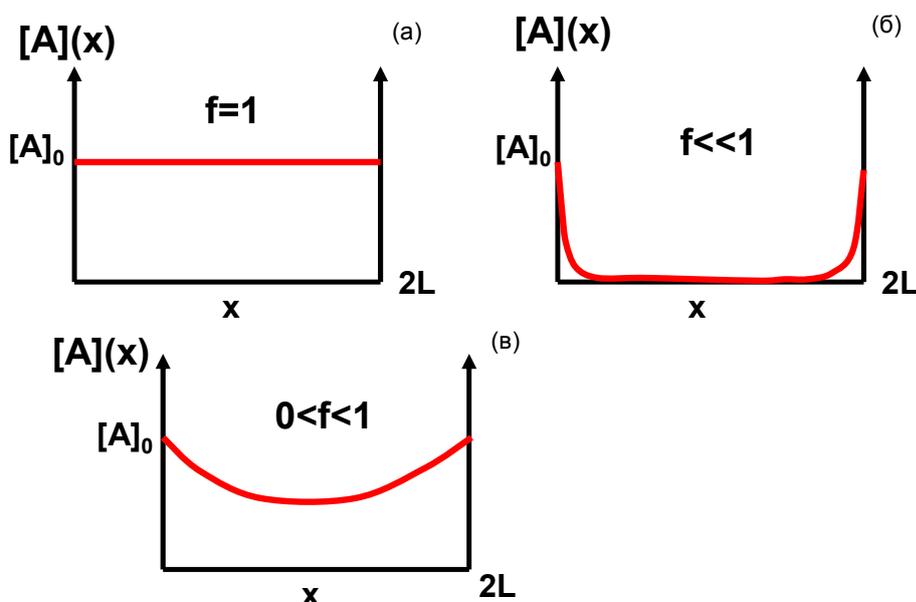


Рис. 3. Зависимость объемной концентрации вещества  $A$  от координаты  $X$  – расстояния от края поры. Зависимость «симметрична», поскольку одинаковые диффузионные потоки идут слева и справа; (а) – предельный случай быстрой диффузии; (б) – предельный случай медленной диффузии; (в) – общий случай.  $f$  – 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:

$$r = S_{\text{пв}} * k_{\text{хим}} [A_0] = 2 * \pi R * 2 * L * k_{\text{хим}} * [A_0], \{M / \text{время}\} \quad (8)$$

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

$$r = k_2 \frac{K_A [A(x)]}{1 + K_A [A(x)]} [C_0] = k_{\text{хим}} [A(x)] \quad (9)$$

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

$$K_A [A(x)] \ll 1$$

получаем

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

Размерности:

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

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

$$dr = 2 \pi R * k_{\text{хим}} * [A(x)] dx \quad (10)$$

На всей внутренней поверхности скорость равна:

$$r = 2 \pi R k_{\text{хим}} \times 2 \int_0^L [A(x)] dx \quad (11)$$

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 процесса в режиме (B) (см. картинку) к предельной скорости в режиме внутренней кинетики (a) называется *диффузионным торможением*  $\bar{f}$ . Разделим (11) на (8):

$$f = \frac{2\pi Rk_{хим} \times 2 \int_0^L [A(x)] dx}{4\pi Rk_{хим} L \times [A_0]} = \frac{\int_0^L [A(x)] dx}{L \times [A_0]} \quad (12)$$

Задача состоит в определении величины  $f$ .

Для этого нужно найти в явном виде функцию  $[A(x)]$ . Запишем условие стационарности для малого объема внутри поры:

$$(I^x - I^{x+dx}) \times \pi R^2 = 2\pi Rk_{хим} [A(x)] dx \quad (13)$$

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

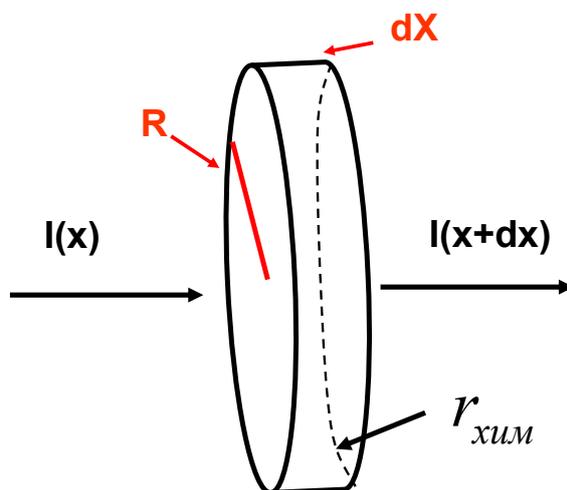


Рис. 4. Вывод условия стационарности для малого объема внутри поры. Разность входящего и выходящего потоков диффузии должна компенсироваться скоростью реакции на поверхности.

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

$$\begin{aligned}
 (I^x - I^{x+dx}) \times \pi R^2 = -D(A) \times \left( \frac{d[A(x)]}{dx} - \frac{d[A(x+dx)]}{dx} \right) \times \pi R^2 = \\
 D(A) \times \left( \frac{d^2[A(x)]}{dx^2} \right) dx \times \pi R^2
 \end{aligned}
 \tag{14}$$

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

Условие стационарности, т.е. постоянства концентрации  $A$  внутри малого объема имеет вид:

$$D(A) \times \left( \frac{d^2[A(x)]}{dx^2} \right) \times \pi R^2 dx = k_{\text{хим}} * [A(x)] 2 \pi R dx
 \tag{15}$$

В результате получаем дифференциальное уравнение:

$$D(A) \times \left( \frac{d^2[A(x)]}{dx^2} \right) \times R = 2 * k_{\text{хим}} * [A(x)]
 \tag{16}$$

Сравнение уравнения (18) с условием стационарности в задаче о реакторе абсолютного вытеснения.

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

$$\begin{aligned}
 \xi = \frac{[A(x)]}{[A_0]}, \quad \eta = \left( \frac{2k_{\text{хим}}}{D(A) \times R} \right)^{\frac{1}{2}} x \\
 d^2 \xi = \frac{d^2[A(x)]}{[A_0]}, \quad d\eta = \left( \frac{2k_{\text{хим}}}{D(A) \times R} \right)^{\frac{1}{2}} dx, \\
 d\eta^2 = \left( \frac{2k_{\text{хим}}}{D(A) \times R} \right) dx^2
 \end{aligned}
 \tag{17}$$

Переписываем (16), 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,

$$\frac{d^2 \xi}{d \eta^2} = \xi \quad (18)$$

Величина  $\psi$  (пси)

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

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

$$\psi = \eta(L) = \left( \frac{2k_{хим}}{D(A) \times R} \right)^{\frac{1}{2}} \times L, \quad (19)$$

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

Решением уравнения (18) будет функция

$$\xi(\eta) = C_1 e^{\eta} + C_2 e^{-\eta} \quad (20)$$

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:

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

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

Получаем решение:

$$C_1 e^\psi = C_2 e^{-\psi} = (1 - C_1) e^{-\psi}$$

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

$$\xi(\eta) = \frac{e^{\eta-\psi}}{e^{-\psi} + e^\psi} + \frac{e^{\psi-\eta}}{e^{-\psi} + e^\psi} = \frac{e^{\eta-\psi} + e^{-(\eta-\psi)}}{e^{-\psi} + e^\psi} \quad (21)$$

Существуют функции, называемые

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

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

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

Можно записать:

$$\xi(\eta) = \frac{e^{\eta-\psi} + e^{\psi-\eta}}{e^{-\psi} + e^\psi} = \frac{csh(\eta - \psi)}{csh(\psi)} \quad (22)$$

При быстрой диффузии параметр Тиле должен быть маленьким:

$$D(A) \gg k_{хим}$$

$$\psi = \left( \frac{2k_{хим}}{D(A) \times R} \right)^{\frac{1}{2}} \times L \ll 1, \quad (23)$$

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

$$D(A) \ll k_{хим}$$

$$\psi = \left( \frac{2k_{хим}}{D(A) \times R} \right)^{\frac{1}{2}} \times L \gg 1, \quad (24)$$

Возвращаемся к соотношению (12) и рассчитываем коэффициент торможения

$$f = \frac{\int_0^L [A(x)] dx}{[A_0] \times L} = \frac{\int_0^\psi [A_0] \times \xi(\eta) \times \frac{L}{\psi} d\eta}{[A_0] \times L} = \frac{\int_0^\psi \xi(\eta) d\eta}{\psi} =$$

$$\frac{\int_0^\psi \text{csh}(\eta - \psi) d\eta}{\text{csh}(\psi) \times \psi} = \frac{\text{sh}(\eta - \psi) \Big|_0^\psi}{\text{csh}(\psi) \times \psi} = \frac{\text{sh}(0) - \text{sh}(-\psi)}{\text{csh}(\psi) \times \psi} = \frac{\text{sh}(\psi)}{\text{csh}(\psi) \times \psi} =$$

$$= \frac{\text{th}(\psi)}{\psi} \quad (25)$$

Осуществляя преобразования (25), мы использовали соотношения (17). Интеграл от гиперболического косинуса - это гиперболический синус. Легко это проверить непосредственно! Наконец,

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

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

Действительно,

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

$$f = \frac{th(\psi)}{\psi} = \frac{e^{\psi} - e^{-\psi}}{e^{\psi} + e^{-\psi}} \times \frac{1}{\psi} = \frac{1 + \psi - 1 + \psi}{1 + \psi + 1 - \psi} \times \frac{1}{\psi} = 1, \quad (26)$$

$$\psi \rightarrow 0$$

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:

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

$$f = \frac{th(\psi)}{\psi} = \frac{e^{\psi} - e^{-\psi}}{e^{\psi} + e^{-\psi}} \times \frac{1}{\psi} = \frac{e^{\psi}}{e^{\psi}} \times \frac{1}{\psi} \rightarrow 0, \quad (27)$$

$$\psi \rightarrow \infty$$

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 ( $\psi \ll 1, f \rightarrow 1$ ):

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

$$\ln k_{\text{эфф}} = \ln k_{\text{хим}} + \ln \frac{th(\psi)}{\psi} + const \quad (28a)$$

и

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

$$\ln k_{эфф} = \ln k_{хим} + const \quad (28б)$$

Условие (28а) 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 (28б). Константа в уравнениях (28) не зависит от температуры

Во внутреннем диффузионном режиме при больших значениях параметра Тиле работает уравнение (28а). Гиперболический тангенс стремится к единице, а его логарифм – к нулю, поэтому из (28а) и определения параметра Тиле, при  $\psi \gg 1$  получаем

$$\ln k_{эфф} = \ln k_{хим} - \ln \psi + const = \ln k_{хим} - \frac{1}{2} \ln k_{хим} + \frac{1}{2} \ln D(A) + const' \quad (29)$$

Новая «const'» также не зависит от температуры.

Коэффициент диффузии в газовой фазе слабо зависит от температуры, поэтому из (29) следует

$$\frac{d \ln k_{эфф}}{dT} = \frac{d \ln k_{хим}}{dT} - \frac{1}{2} \frac{d \ln k_{хим}}{dT} = \frac{1}{2} \frac{E_{App}}{RT^2} \quad (30)$$

(высокие температуры!)

В случае быстрой диффузии (низкие температуры, кинетический режим !) получаем из (28б)

$$\frac{d \ln k_{эфф}}{dT} = \frac{d \ln k_{хим}}{dT} = \frac{E_{App}}{RT^2} \quad (31)$$

Наблюдаемая (Аррениусовская) энергия активации в «кинетическом» случае вдвое выше, чем в «диффузионном»! (Сравните (30) и (31)).

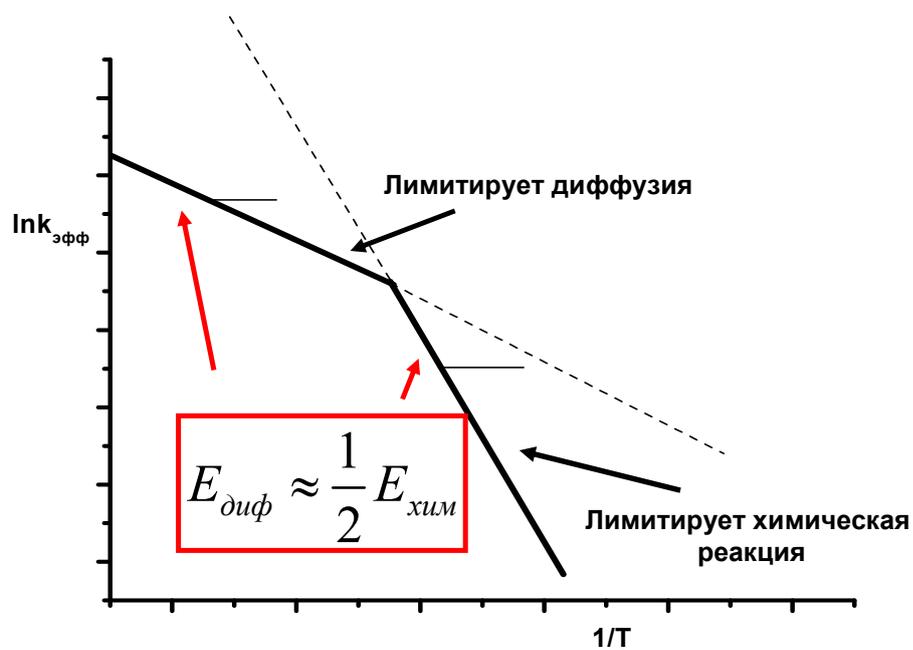


Рис. 5. График зависимости логарифма эффективной константы скорости от обратной температуры. Хорошо видны области, реакция идет во внутри кинетическом режиме (низкие температуры!) и область, где включается диффузионное торможение. При этом энергия активации падает вдвое.