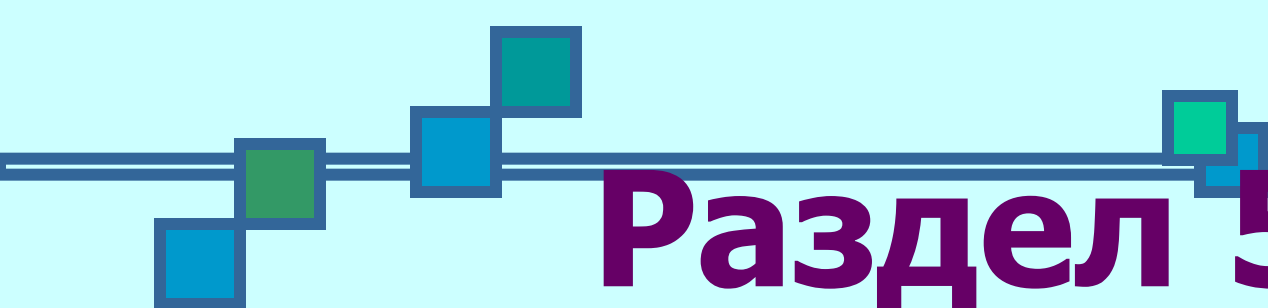
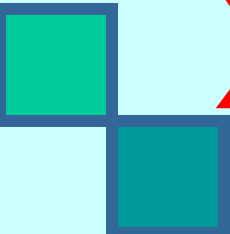
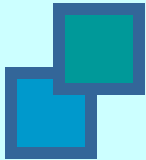


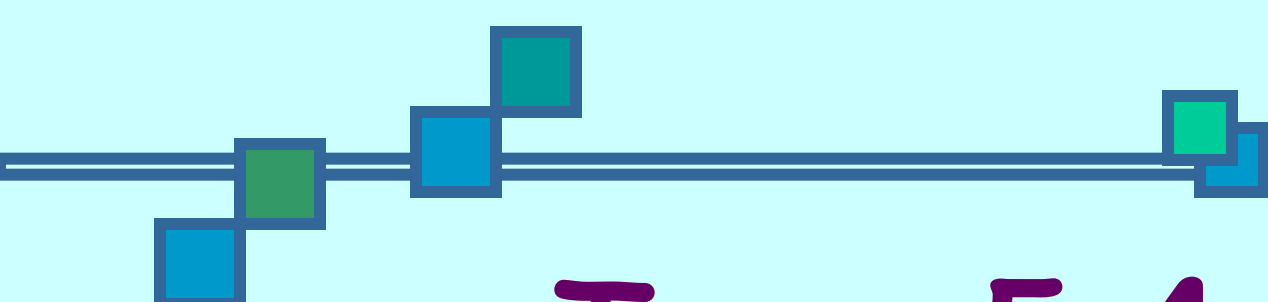


Раздел 5

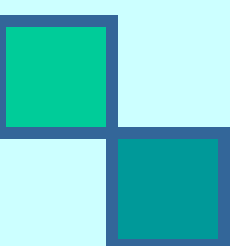


Химический процесс на уровне элементарного объема



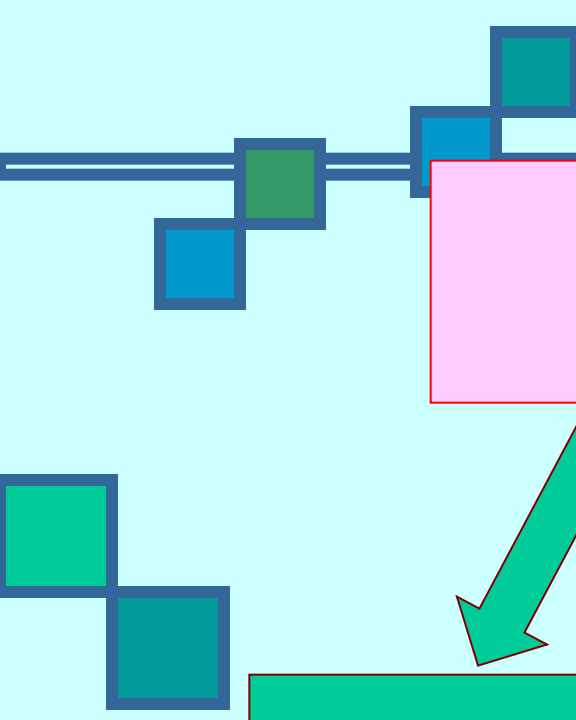


Тема 5.4.2

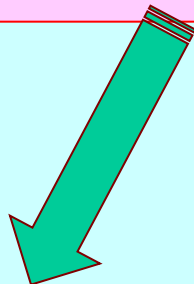


Кинетическая модель гетерогенного каталитического процесса

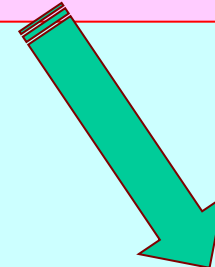




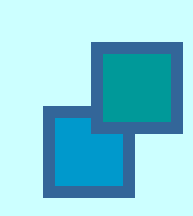
Твердые катализаторы

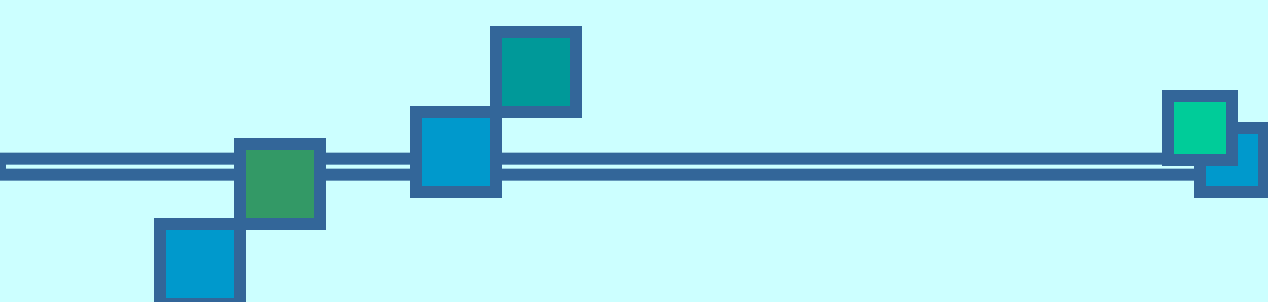


*С непористым
зерном*

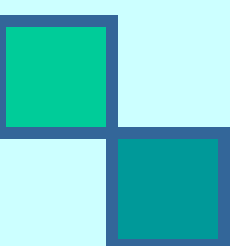


*С пористым
зерном*





Непористое зерно катализатора

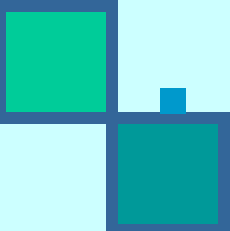


Этапы процесса

- Перенос реагентов из объёма окружающего потока через пограничный слой к поверхности катализатора
 - Реакция компонентов на поверхности катализатора
- 

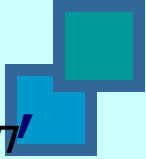


Непористое зерно катализатора

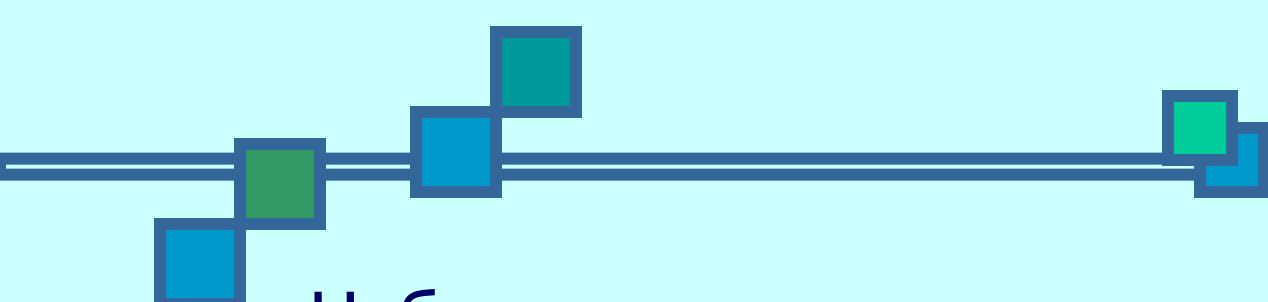


■ Математическая модель реакционного взаимодействия реагентов

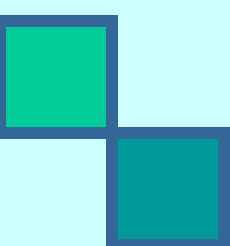
$$-\beta (C_0 - C_n) = W (C_n)$$

- 
- Для реакции первого порядка $W (C_n) = -k C_n$ тогда концентрация на поверхности C_n

$$C_n = \frac{C_0}{(1 + k/\beta)}$$

- 
- Наблюдаемая скорость превращения

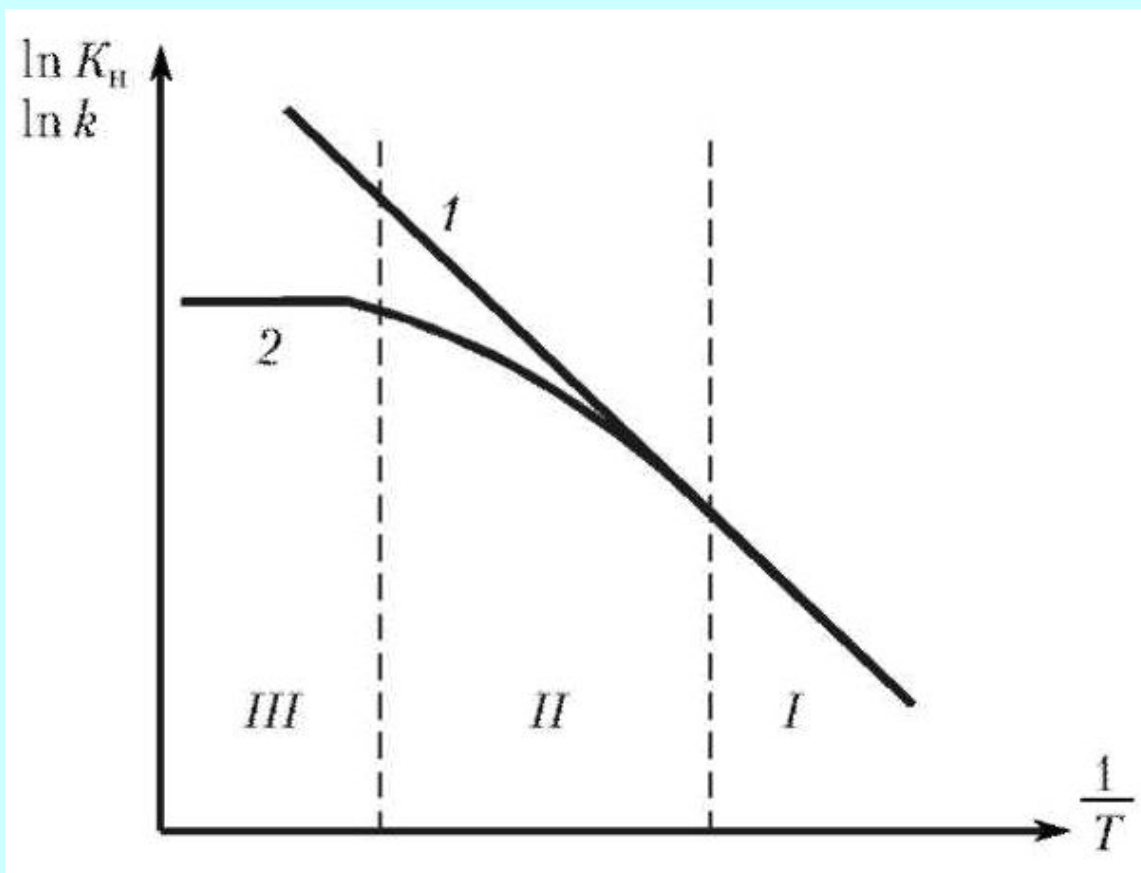
$$W_n = -k \cdot C_n = \frac{-k \cdot C_0}{1 + \frac{k}{\beta}}$$

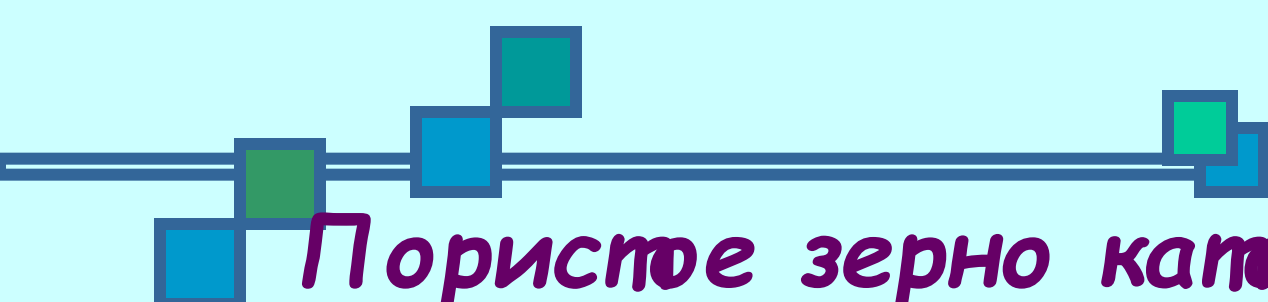
- 
- Если $k \gg \beta$, следовательно, $k/\beta \gg 1$

$$W_n = -\beta \cdot C_0$$

- 
- Т.е. *скорость процесса определяется скоростью массопереноса и процесс протекает во внешнедиффузионном режиме*

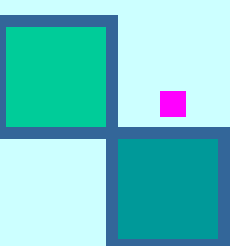
Влияние температуры на гетерогенно-каталитический процесс





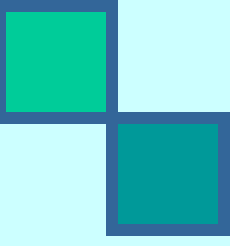
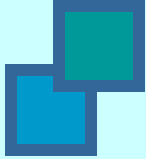
Пористое зерно катализатора

Пористую структуру катализатора характеризуют параметрами:

- 
- $F_{уд.}$ – удельная внутренняя поверхность – поверхность катализатора, отнесённая к единице его объёма или массы ($\text{м}^2/\text{см}^3$ или $\text{м}^2/\text{г}$). Величина $F_{уд.}$ достигает сотен $\text{м}^2/\text{см}^3$ и более.
 - ε – порозность – свободный объём пор, выраженный в долях от общего объёма частицы катализатора; обычно значение ε составляет 0,1 - 0,5.
- 



Диффузия Кнудсена

- В порах, диаметр которых во много раз превосходит длину свободного пробега молекул λ , диффузия определяется коэффициентом молекулярной диффузии D .
 - В очень тонких капиллярах, диаметр которых меньше λ (при атмосферном давлении – меньше 10^{-8} м), молекулы сталкиваются чаще со стенками пор, чем друг с другом. Диффузия в таких условиях называется *диффузией Кнудсена*.
- 
- 



Диффузия Кнудсена

- Коэффициент кнудсеновской диффузии D_K меньше коэффициента диффузии в свободном объёме

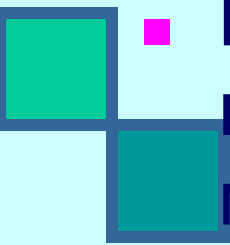
$$D_K = 9700 r_n \sqrt{T/M}$$

где M – молекулярная масса компонента; r_n – средний радиус пор; T – абсолютная температура; коэффициент 9700 получен при размерностях параметров: D_K (см²/с), r_n (м), T (К).

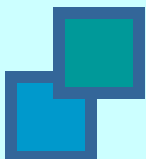


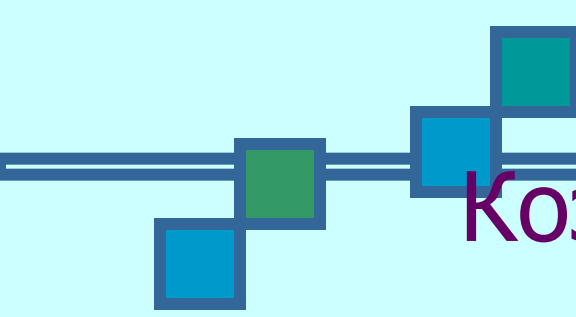


Промежуточная диффузия

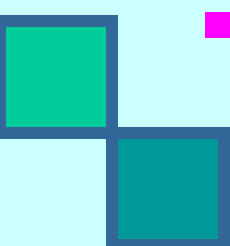
- 
- В порах, размеры которых сопоставимы с величиной λ , диффузия - промежуточная между молекулярной и кнудсеновской

$$\frac{1}{D_r} = \frac{1}{D_K} + \frac{1}{D}$$

- 
- где D_r – коэффициент диффузии в прямой поре радиуса r .



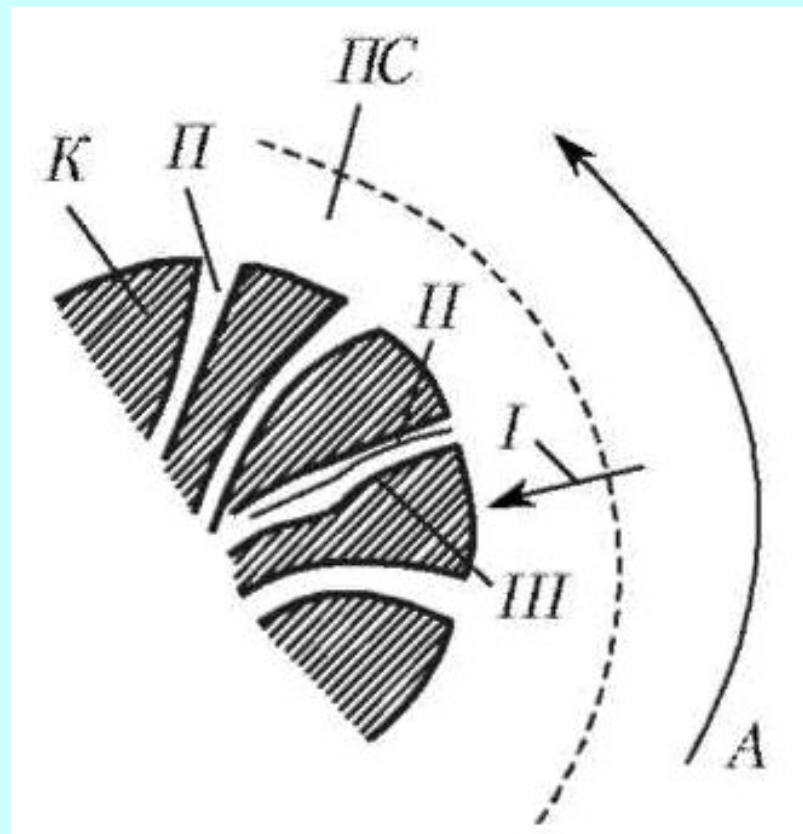
Коэффициент эффективной диффузии

- 
- Перенос молекул в порах осложнён извилистостью и переменным сечением пор, а также пересечением и разветвлением их.
 - Реальный коэффициент эффективной диффузии $D_{эф}$

$$D_{эф} = \Pi \cdot D_r$$

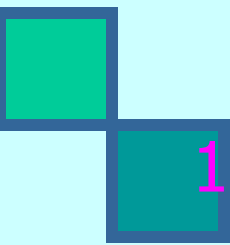
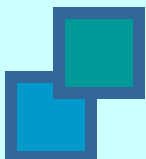
- 
- Π - эмпирический коэффициент проницаемости (от 0,1 до 0,2 для большинства случаев)

Схема химического процесса в пористом зерне катализатора



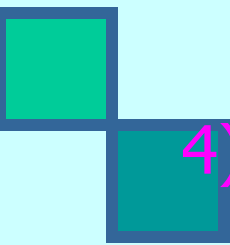
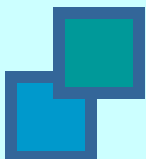


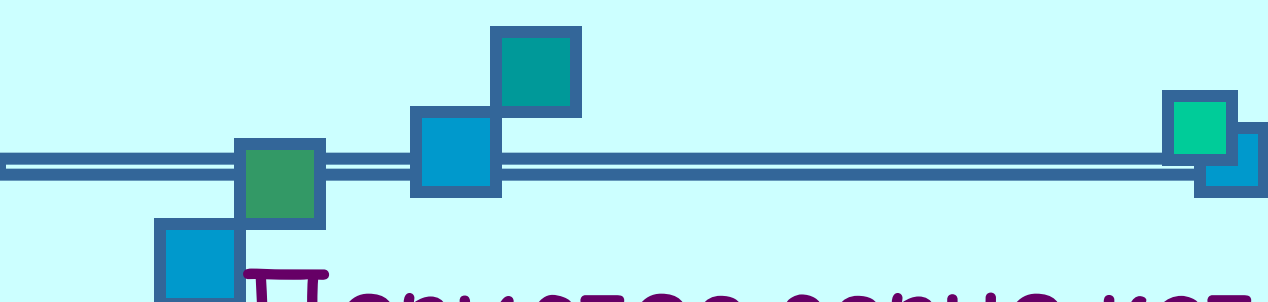
Элементарные стадии процесса катализа на твёрдых пористых катализаторах

- 
- 1) диффузия реагирующих веществ из ядра потока к внешней поверхности катализатора;
 - 2) диффузия реагентов в порах катализатора;
 - 3) активированная адсорбция (хемосорбция) на поверхности катализатора с образованием активных комплексов: реагенты–катализатор;
- 

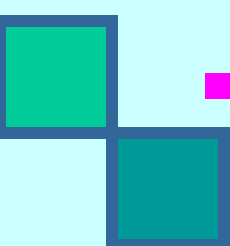


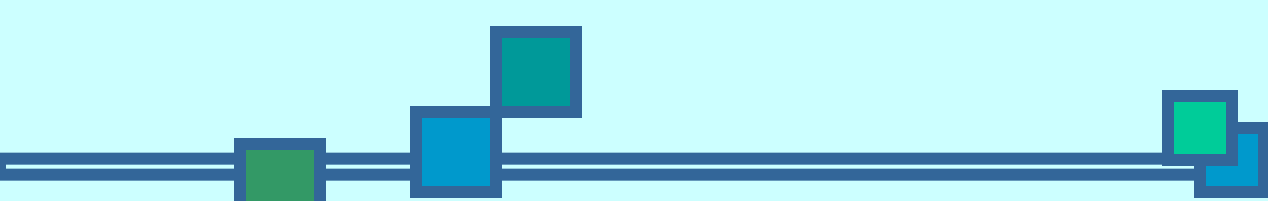
Элементарные стадии процесса катализа на твёрдых пористых катализаторах

- 
- 4) перегруппировка атомов активных комплексов с образованием поверхностных комплексов: продукт–катализатор;
 - 5) десорбция продуктов с поверхности катализатора;
 - 6) диффузия продуктов в порах катализатора;
 - 7) диффузия продуктов от внешней поверхности катализатора в ядро потока.
- 

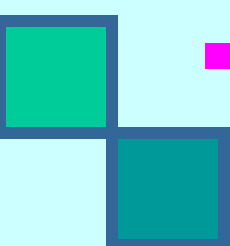


Пористое зерно катализатора

- 
- Внутренняя поверхность стенок пор в сотни и тысячи раз превосходит внешнюю поверхность зерна
 - Доля катализа на внешней поверхности исчезающе мала
 - Превращение вещества происходит практически полностью внутри пор
- 

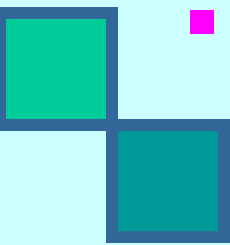
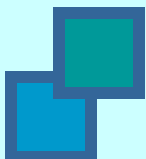


Пористое зерно катализатора

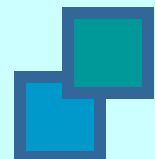
- 
- В порах одновременно происходит как диффузия молекул, так и химическая реакция
 - Скорость превращения определяется скоростью перемещения молекул из устья поры к ее центру.
 - При этом концентрация исходных компонентов уменьшается вглубь зерна катализатора.
- 

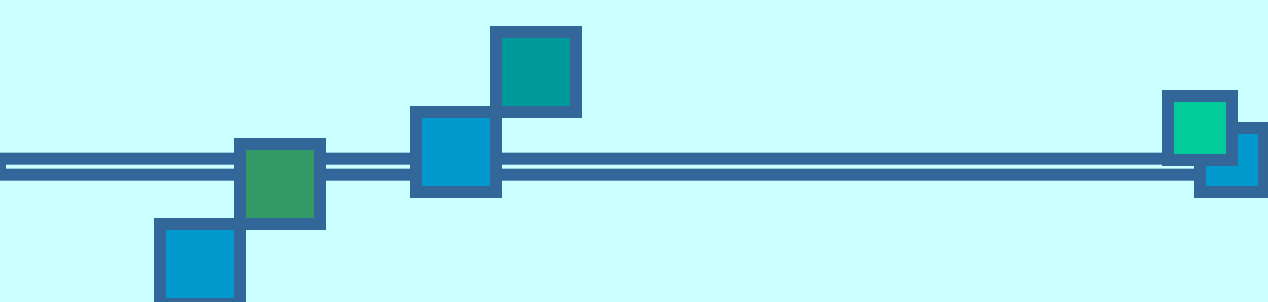


Химический процесс на твёрдом катализаторе

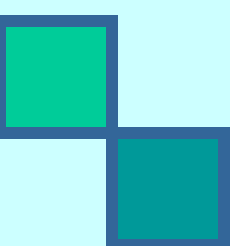
- 
- 1) Диффузия реагентов из газового (жидкого) объёма через пограничный слой к наружной поверхности частицы катализатора – к устью пор;
 - 2) Диффузия молекул внутри пор;
 - 3) Химическая реакция при контакте диффундирующих в порах молекул с поверхностью пор.
 - Допущение: продукты реакции свободно удаляются обратным путём. Их диффузия не ограничивает скорость превращения.
- 

Основные факторы, наиболее существенно влияющие на кинетику химического процесса в зерне катализатора

- R_0 – радиус зерна, определяющий длину пор в зерне;
 - k – константа скорости реакции, отнесённая к единице поверхности;
 - $D_{\text{эф}}$ – эффективный коэффициент диффузии, определяющий скорость перемещения молекул реагента внутри пор
- 



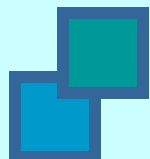
Модуль Зельдовича-Тиле

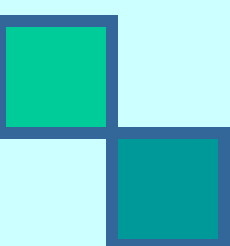

$$\varphi = R_0 \sqrt{\frac{k}{D_{эф.}}}$$

- Является важнейшим *системным параметром*, характеризующим условия протекания химического превращения и индивидуализирующим конкретный гетерогенный каталитический химический процесс
 - Учитывает наиболее важные параметры участников взаимодействия гетерогенного каталитического процесса
- 

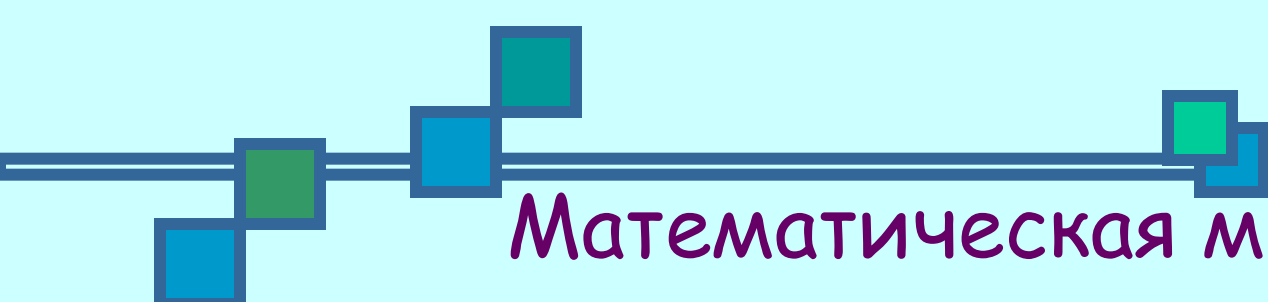


Допущения при построении математической модели процесса

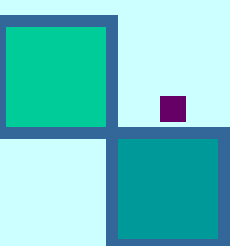
- Пористое зерно катализатор представляют как однородную, сплошную квазигомогенную среду
 - Реакция протекает во всем объеме зерна
- 

- 
- 
- 
- Скорость превращения, отнесённая к единице объёма зерна катализатора W , связана с действительной скоростью превращения, отнесённой к единице поверхности $W_{уд}$, соотношением

$$W = W_{уд} \cdot F_{уд}$$

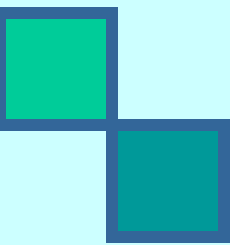


Математическая модель химического процесса в пористом зерне катализатора

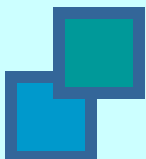
- 
- Выберем в зерне катализатора элементарный кубик
 - При стационарном режиме в кубике не происходит накопление вещества и диффузионный поток компонента А в поры зерна равен количеству компонента А, уменьшающемуся в результате химического превращения:
- 

$$D_{эф.} \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + W(C) = 0$$

Математическая модель
химического процесса в пористом
зерне катализатора



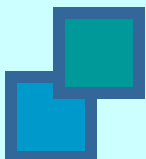
Граничные условия:

- 1. При $r = R_0$ $C = C_0$
 - 2. При $r = 0$ $dC/dr = 0$
- 

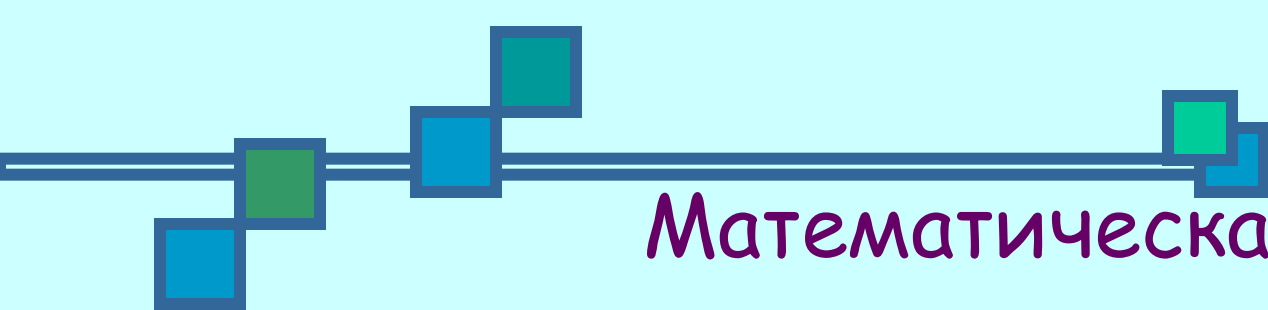
Математическая модель
химического процесса в пористом
зерне катализатора для реакции
первого порядка

$$W_H = -\frac{1}{R_0} \sqrt{k \cdot D_{\text{эф.}} \cdot \operatorname{tg} \varphi \cdot C_0}$$

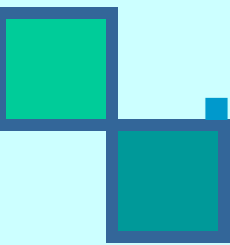
Наблюдаемая константа скорости
превращения в рассматриваемом процессе



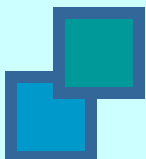
$$K_H = -\frac{1}{R_0} \sqrt{k \cdot D_{\text{эф.}} \cdot \operatorname{tg} \varphi}$$



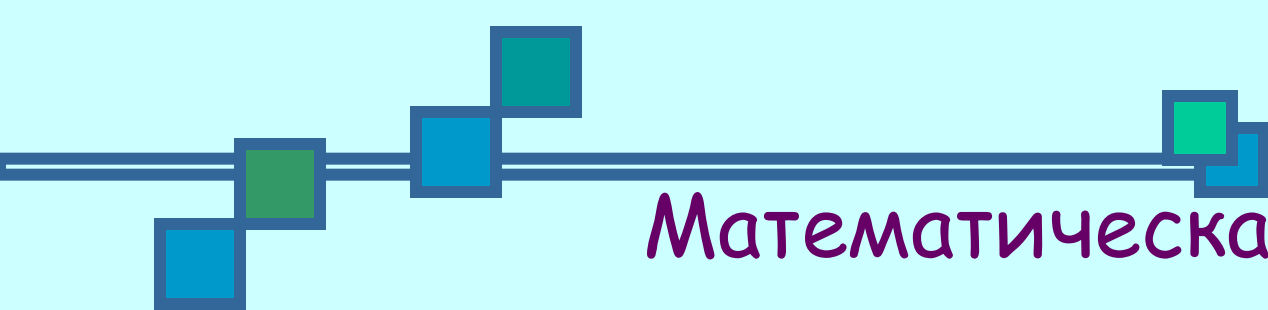
Математическая модель химического процесса в пористом зерне катализатора



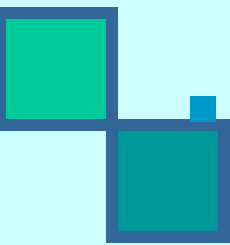
Полнота участия внутренней поверхности зерна катализатора в процессе катализа существенно сказывается на наблюдаемой скорости процесса.

- Отношение наблюдаемой скорости превращения W_H в зерне катализатора к скорости процесса, протекающего на его поверхности $W(C_0)$, называется *степенью использования внутренней поверхности* η
- 

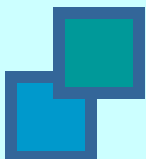
$$\eta = \frac{W_H}{W(C_0)} = \frac{\sqrt{kD_{эф.}}}{R_0} \frac{\operatorname{tg} \varphi \cdot C_0}{-kC_0} = \frac{\operatorname{tg} \varphi}{\varphi}$$



Математическая модель химического процесса в пористом зерне катализатора

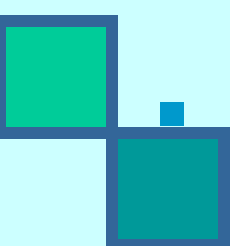


Степень использования внутренней поверхности η является характеристикой процесса, показывающей эффект влияния процессов массопереноса в пористом зерне на скорость превращения.

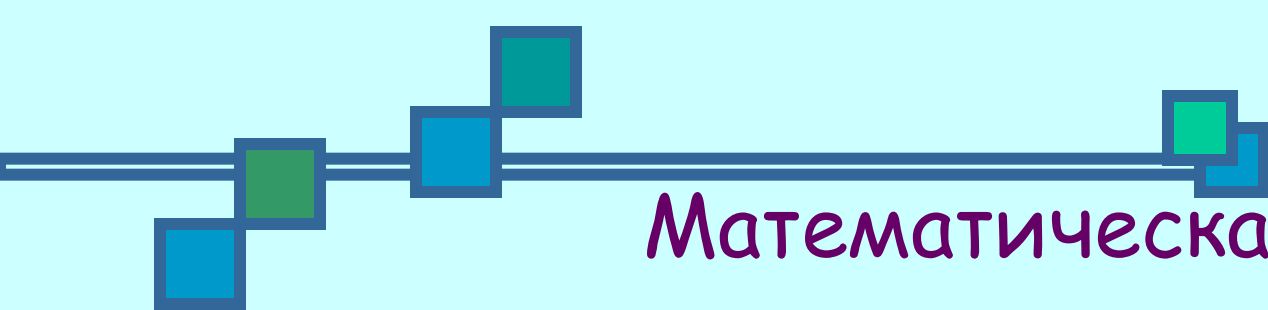
- 
- Величина η зависит только от параметра φ и может меняться в пределах от 1 до 0.
 - Чем меньше значение φ , тем полнее используется поверхность внутри пор.



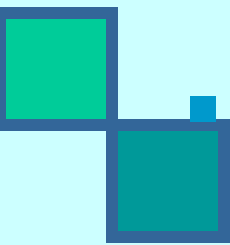
Анализ математической модели химического процесса в пористом зерне катализатора

- 
- Когда размер частицы очень мал и $R_0 \rightarrow 0$, молекулы реагента легко достигают её середины, концентрация реагента мало меняется в глубине зерна катализатора и реакция внутри него протекает при концентрациях, близких к поверхностной.
 - В таком случае проблемы переноса молекул практически не влияют на скорость процесса, а $\text{tg } \varphi \rightarrow 0$
- 

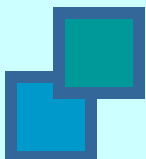
$$W_H = -\frac{1}{R_0} \sqrt{k \cdot D_{\text{эф.}}} \cdot C_0$$

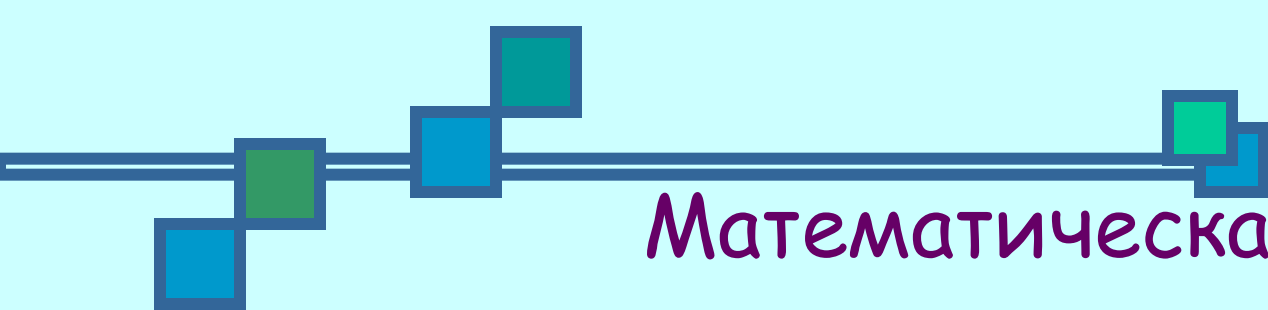


Математическая модель химического процесса в пористом зерне катализатора

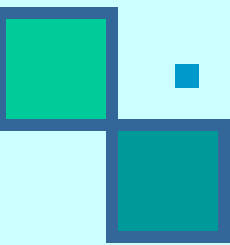
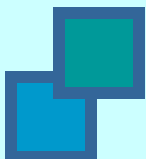


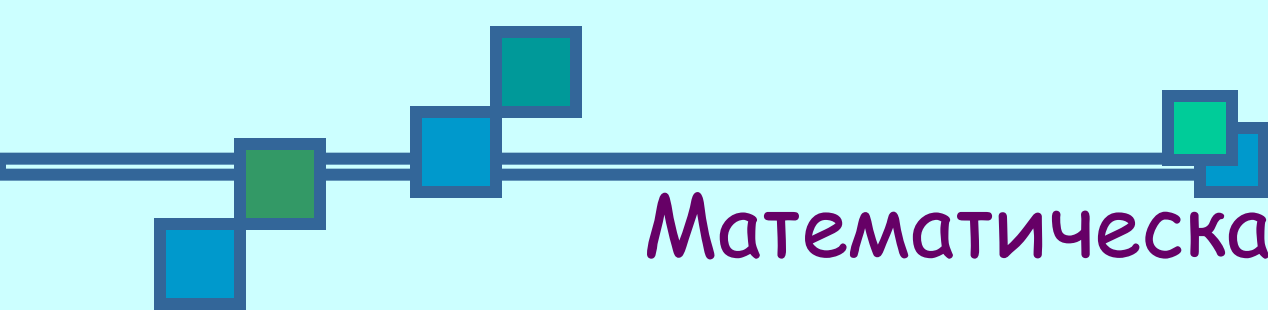
При малых значениях φ наблюдаемая скорость перестаёт зависеть от условий процесса и определяется только кинетическими параметрами химического превращения.

- 
- Следовательно, режим процесса – *кинетический*, а лимитирующая стадия – *химическая реакция*, протекающая с движущей силой S_0 максимальной при данных условиях.

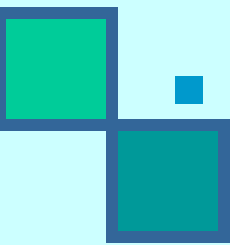
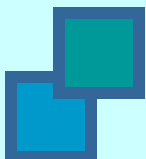


Математическая модель химического процесса в пористом зерне катализатора

- 
- Большие значения φ наблюдаются при крупных размерах частицы катализатора (велико R_0) и в этом случае кинетический режим процесса наблюдается лишь на внешней поверхности частицы и на внутренней поверхности близ устья пор.
 - По мере продвижения вглубь зерна всё большее значение приобретает транспорт молекул к поверхности катализатора и в определённый момент скорость диффузии молекул внутрь поры приобретает определяющее значение.
- 

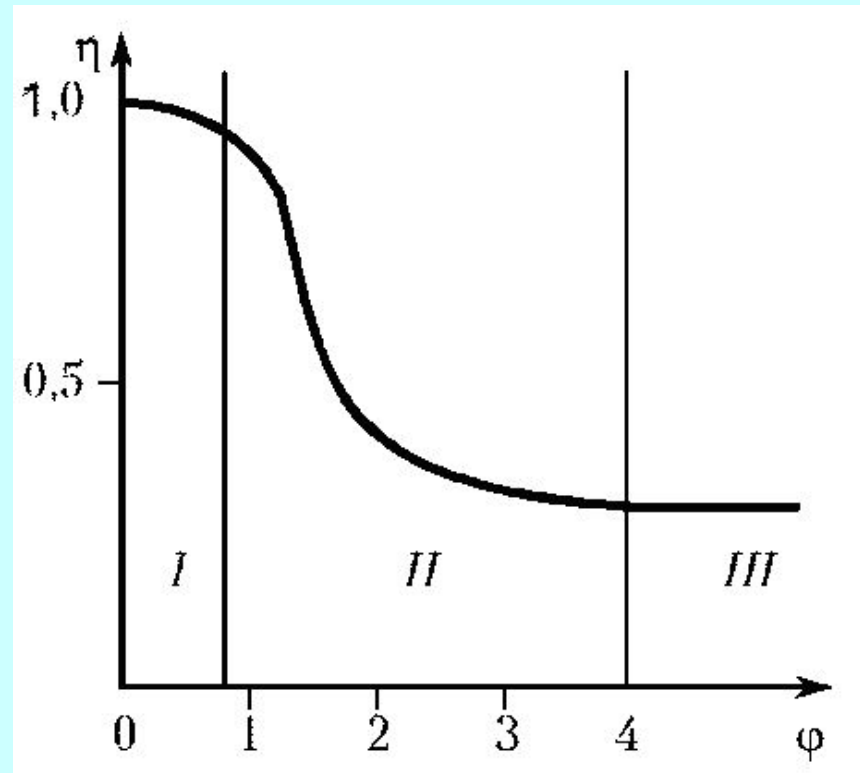


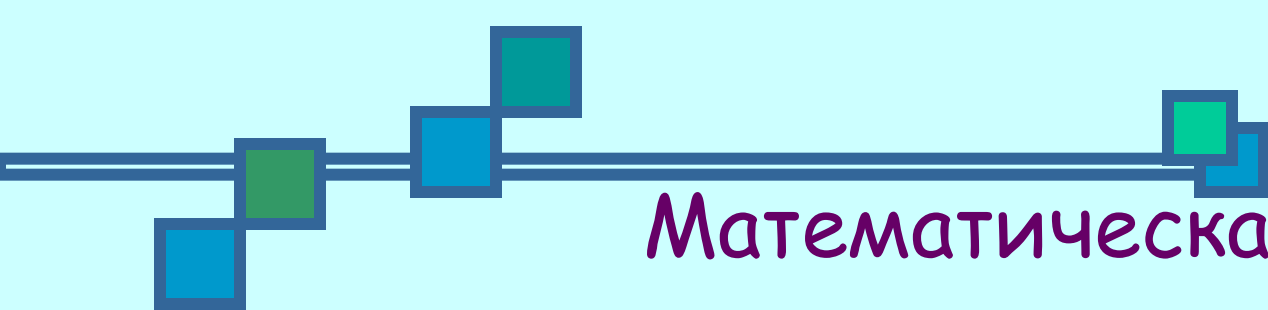
Математическая модель химического процесса в пористом зерне катализатора

- 
- Условие, когда скорость процесса определяется скоростью эффективной диффузии, означает *внутридиффузионную область* протекания.
 - Лимитирующей стадией является диффузия молекул внутри пор, а режим процесса – *внутридиффузионный*.
- 

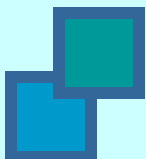
Математическая модель химического процесса в пористом зерне катализатора

Зависимость степени использования внутренней поверхности катализатора от модуля Зельдовича-Тиле

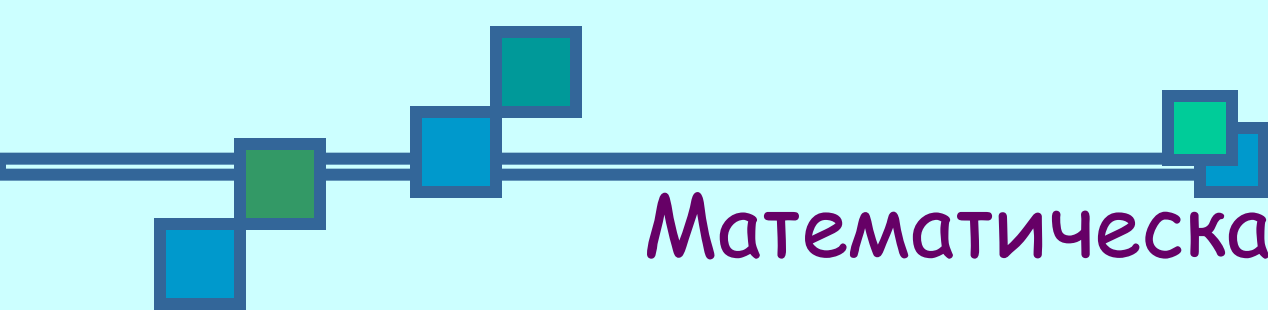




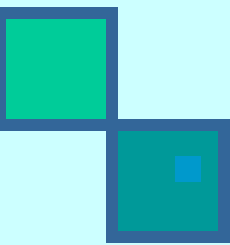
Математическая модель химического процесса в пористом зерне катализатора

- В области низких температур) значения k (и φ) малы, процесс протекает в кинетическом режиме и K_H совпадает с k , т.е. R_0 и $D_{эф}$ на скорость процесса не влияют.
 - При высоких температурах величины k и φ имеют большие значения, $tg \varphi \approx 0$ и процесс протекает в внутридиффузионной области.
- 

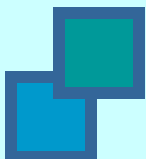
$$K_H = -\frac{1}{R_0} \sqrt{k_0 D_{эф}} e^{-E/2RT}$$



Математическая модель химического процесса в пористом зерне катализатора

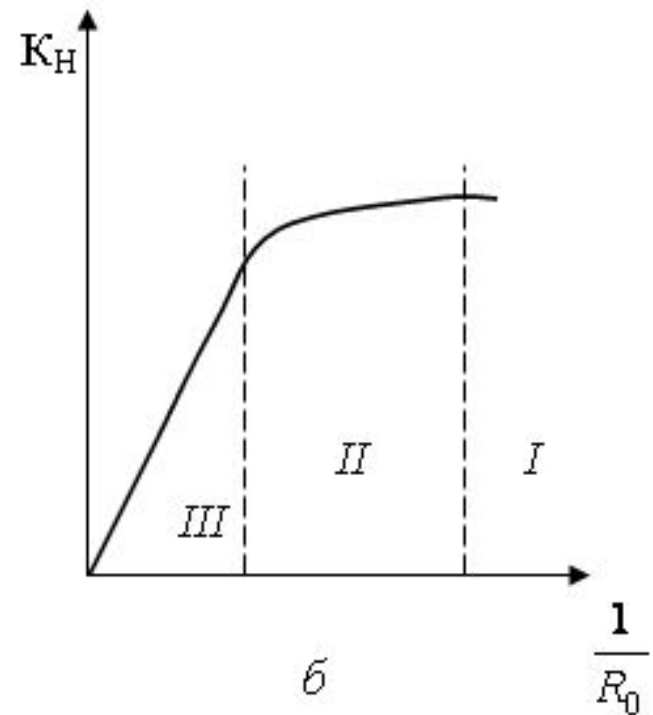
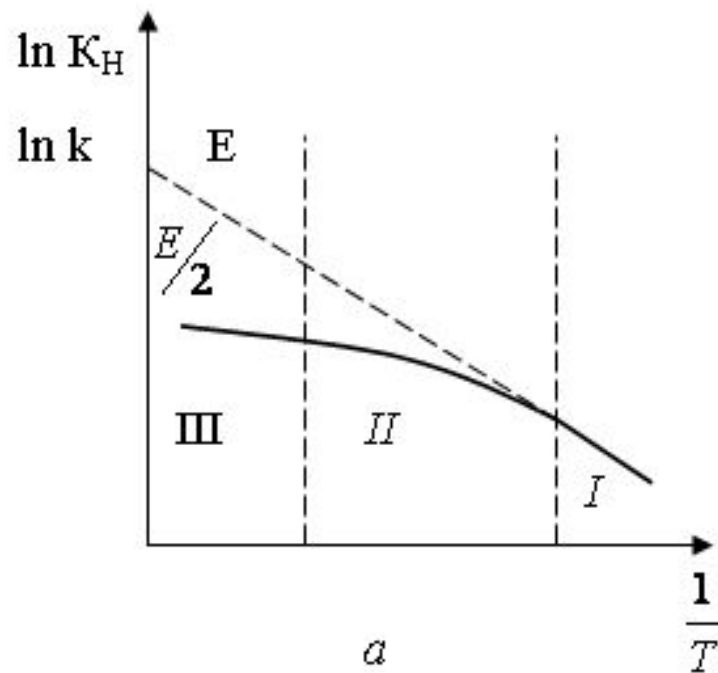


Размер и форма зерна катализатора при кинетическом режиме на скорость процесса не влияет.

- Внутридиффузионная область наблюдается при больших значениях R_0 и наблюдаемая скорости превращения обратно пропорциональна R_0 .
- 

Математическая модель химического процесса в пористом зерне катализатора

- Зависимость k (штриховая линия) и K_H в пористом зерне катализатора от температуры T (а) и размера зерна R_0 (б)

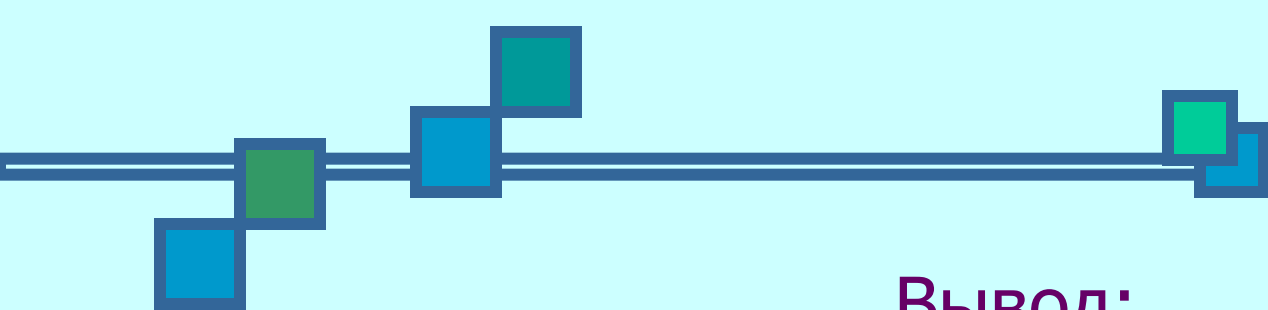




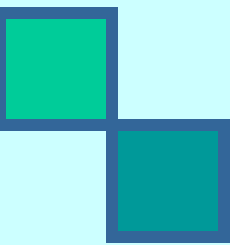
На практике зёрна катализатора имеют разнообразные формы: цилиндра, кольца, шарика и т.п.

- Известно, что в диффузионной области реакция сосредоточена в приповерхностном слое и концентрация исходного вещества уже у поверхности зерна катализатора уменьшается почти до нуля, поэтому наблюдаемая скорость превращения зависит от отношения площади наружной поверхности $F_з$ от объёма зерна катализатора.
- Такое положение позволяет вместо радиуса частицы R_0 применять приведённый размер зерна $R_{пр} = V_з / F_з$

$$\varphi_{np} = R_{np} \sqrt{k / D_{эф.}} = \frac{V_з}{F_з} \sqrt{k / D_{эф.}}$$

Вывод:

- температура благоприятно влияет на скорость превращения как в кинетическом, так и во внутридиффузионном режимах.
 - Уменьшение размера зерна катализатора позволяет увеличить скорость превращения в диффузионном и переходном режимах, вплоть до перехода процесса в кинетический режим.
- 
- 