

ОСНОВЫ КИНЕТИКИ ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Бочкарев В.В. Теория химико-технологических процессов органического синтеза. Гетерофазные и гетерогенно-каталитические реакции. Учеб. пособие. Томск: изд. ТПУ, 2005. – 118с.

http://portal.tpu.ru/SHARED/s/STASYA_LS/i_work/tcp/Tab1/educational_supplies.pdf

Гетерогенно-каталитический процесс протекает через ряд последовательных стадий, существенно различающихся по механизму:

- 1) диффузия реагентов из потока к внешней поверхности зерна катализатора;
- 2) диффузия реагентов к внутренней поверхности зерна катализатора (в поры);
- 3) адсорбция реагентов на поверхности;
- 4) собственно химическая реакция;
- 5) десорбция продуктов реакции с поверхности катализатора;
- 6) диффузия продуктов с внутренней поверхности зерна катализатора;
- 7) диффузия продуктов с внешней поверхности зерна в поток.

Принято различать кинетически и диффузионно контролируемые (или просто кинетические и диффузионные) области протекания гетерогенно-каталитических процессов. В случае кинетически контролируемых, общую скорость процесса определяет собственно химическая реакция на поверхности, а для диффузионно контролируемых – диффузия реагентов.

Различают следующие пять основных областей.

1. **Внешнедиффузионная** - скорость процесса в целом определяется скоростью диффузии реагентов из потока к внешней поверхности зерна катализатора (или скоростью диффузии продуктов от нее в поток).
2. **Внутридиффузионная** - скорость процесса лимитируется диффузией реагентов от внешней поверхности зерна катализатора к внутренней его поверхности (или, наоборот, - для продуктов реакции).
3. **Внешнекинетическая**, лимитируемая самой химической реакцией на внешней поверхности зерна катализатора. Это возможно, если ее скорость значительно превосходит скорость внутренней диффузии (стадии 2 или 6), но значительно меньше скорости внешней диффузии (стадии 1 или 7).

4. **Внутрикинетическая** - скорость процесса определяется скоростью химической реакции, причем последняя протекает и на внутренней поверхности зерна катализатора, что возможно, когда химическая реакция идет значительно медленнее и внешней, и внутренней диффузии.

5. **Сорбционная** - скорость определяется адсорбцией реагента или десорбцией продукта.

Строгие границы между этими областями отсутствуют, они перекрываются так называемыми **переходными областями**, в которых сочетаются закономерности разных областей.

Кинетическая область гетерогенного катализа

Кинетика реакций на однородной поверхности

В соответствии с законом действующих поверхностей скорость реакции пропорциональна двумерной (поверхностной) концентрации реагентов (η , моль/м²). Если на единице поверхности имеется n активных центров, каждый из которых способен сорбировать одну молекулу или частицу, то делением на число Авогадро N получим максимальную сорбционную способность единицы поверхности n/N .

Однако адсорбированным веществом занята лишь часть поверхности (или ее активных центров) θ_i , откуда поверхностная концентрация вещества равна $n_i = \theta_i (n/N)$.

Для мономолекулярной реакции получим

$$r_s = k_s \cdot (n/N) \theta_i ,$$

где r_s и k_s - скорость реакции и ее константа, отнесенные к единице поверхности Кат.

Поверхность катализатора часто неизвестна, и удобнее относить скорость реакции и ее константу к единице массы катализатора

$$r = k_s S_{уд} \theta_i n/N,$$

где $S_{уд}$ - действующая при катализе удельная поверхность Кат.

При постоянном числе и равнодоступности всех активных центров и постоянной поверхности, множитель ($S_{уд} n/N$) можно ввести в константу скорости:

$$r = k \cdot \theta_i.$$

В кинетической области на стадиях сорбции и десорбции достигается равновесие, и долю занятой веществом однородной поверхности θ_i можно найти из изотермы Лэнгмюра. Получаемые при этом уравнения получили название кинетики Лэнгмюра - Хиншельвуда.

Реакция с мономолекулярной лимитирующей стадией $A \rightarrow B + Z$

При лимитирующей стадии превращения на одном активном центре получим:

$$r = k \cdot \theta_A = k \cdot b_A \cdot P_A / (1 + b_A \cdot P_A + b_B \cdot P_B + b_Z \cdot P_Z).$$

При малом заполнении поверхности, т. е. при низких концентрациях или адсорбционных коэффициентах (область изотермы Генри), всеми слагаемыми в знаменателе можно пренебречь по сравнению с единицей, что дает

$$r = k \cdot b_A \cdot P_A = k_{\text{эф}} \cdot P_A.$$

В этой области наблюдаемый порядок совпадает с молекулярностью реакции, описываемой простым кинетическим уравнением.

Для начальных скоростей или при слабой адсорбции продуктов можно пренебречь слагаемыми знаменателя для B и Z:

$$r = k \cdot b_A \cdot P_A / (1 + b_A \cdot P_A).$$

Это уравнение дает переменный и дробный наблюдаемый порядок реакции по веществу A.

Однако для мономолекулярных реакций более типичен случай, когда ввиду большей основности или ненасыщенности один из продуктов реакции адсорбируется сильнее:

$$r = k \cdot b_A \cdot P_A / (1 + b_A \cdot P_A + b_B \cdot P_B).$$

В пределе слагаемое $b_A P_A$ может вообще выпасть из знаменателя уравнения, а при сильной адсорбции продукта В и высокой его концентрации можно пренебречь и единицей. Для этих вариантов уравнения типично характерное для многих реакций гетерогенного катализа самоторможение процесса образующимися продуктами, ведущее к прогрессивному снижению скорости не только из-за уменьшения концентрации реагента, но и из-за увеличения концентрации продуктов.

При лимитирующей стадии взаимодействия сорбированного вещества со свободными активными центрами их долю можно определить по уравнению

$$\theta_0 = 1 - \frac{\sum(b_i \cdot P_i)}{1 + \sum(b_i \cdot P_i)} = \frac{1}{1 + \sum(b_i \cdot P_i)}.$$

Тогда скорость реакции составит

$$r = k \cdot \theta_A \cdot \theta_0 = \frac{k \cdot b_A \cdot P_A}{\left[1 + \sum (b_i \cdot P_i)\right]^2}.$$

В кинетическом уравнении появляется квадрат знаменателя, причем снова возможен ряд частных случаев, подобных рассмотренным выше.

Реакция с бимолекулярной лимитирующей стадией $A+Y \rightarrow B$

Для нее при лимитирующей стадии превращения на одном активном центре получим

$$r = k \cdot \theta_A = k \cdot b_A \cdot P_A / (1 + b_A \cdot P_A + b_B \cdot P_B + b_Z \cdot P_Z).$$

При малом заполнении поверхности, т. е. при низких концентрациях или адсорбционных коэффициентах (область изотермы Генри), всеми слагаемыми в знаменателе можно пренебречь по сравнению с единицей

$$r = k \cdot b_A \cdot P_A = k_{\text{эф}} \cdot P_A.$$

В этой области наблюдаемый порядок совпадает с молекулярностью реакции, описываемой простым кинетическим уравнением.

Если же один из реагентов не сорбируется, а «налетает» из объема, то

$$r = k \cdot \theta_A \cdot \theta_Y = \frac{k \cdot b_A \cdot P_A \cdot P_Y}{1 + b_A \cdot P_A + b_B \cdot P_B}.$$

При заметной адсорбции продукта здесь также наблюдается самоторможение реакции, при сорбции реагентов - переменная и дробная зависимость скорости от их концентраций. В области изотермы Генри пренебрежение всеми слагаемыми знаменателя по сравнению с единицей дает выражение

$$r = k_{\text{эф}} \cdot P_A \cdot P_Y.$$

В некоторых случаях адсорбция реагентов может происходить на разных активных центрах, и тогда конкуренция за них возникает лишь между веществами, способными адсорбироваться на этих центрах. Например, если для реакции $A+Y \rightarrow B+Z$ А и В адсорбируются на центрах одного, а Y и Z - на центрах другого типа, получим

$$r = \frac{k \cdot b_A \cdot b_Y \cdot P_A \cdot P_Y}{(1 + b_A \cdot P_A + b_B \cdot P_B) \cdot (1 + b_Y \cdot P_Y + b_Z \cdot P_Z)}.$$

В знаменателе появляется произведение адсорбционных многочленов для двух типов центров, причем кинетическое уравнение может иметь ряд частных случаев.

Адсорбционные коэффициенты зависят от температуры и энтальпии адсорбции

$$b_{i,T} = b_{i,0} \cdot e^{-\frac{\Delta H_{\text{адс}}}{RT}} .$$

Зависимость эффективной константы скорости от температуры является сложной, и для случая, когда $k_{\text{эф}} = k \cdot b_A$

$$k_{\text{эф}} = k_{\text{эф},0} \cdot e^{-\frac{E_{\text{эф}}}{RT}} = k_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \cdot b_{A,0} \cdot e^{-\frac{\Delta H_{\text{адс}}}{RT}} .$$

Отсюда $E_{\text{эф}} = E + \Delta H_{\text{адс}}$, где $\Delta H_{\text{адс}}$ имеет отрицательное значение, поскольку процесс адсорбции экзотермичен. Энтальпия адсорбции может быть очень большой, причем иногда $E_{\text{эф}}$ становится отрицательной скоростью реакции падает с повышением температуры.

Кинетика реакций на неоднородной поверхности

В действительности поверхность Кат неоднородна, что особенно заметно при средних ее заполнениях. Поэтому приведенные уравнения справедлива лишь при малых и больших заполнениях поверхностей. Применение их в других случаях может привести к неудовлетворительным результатам.

Для построения кинетических уравнений для неоднородной поверхности развиты специальные формализованные приемы. Так, для реакции $A+Y \rightleftharpoons B+Z$, имеющей одну лимитирующую стадию, получено уравнение:

$$r = k \frac{P_A \cdot P_Y}{\left[\sum b_{i,0} \cdot P_i \right]^\alpha},$$

где $b_{i,0}$ - коэффициенты адсорбции каждого из веществ при нулевом заполнении поверхности; α - коэффициент заполнения поверхности.

Особенности внутрикинетической области гетерогенного катализа

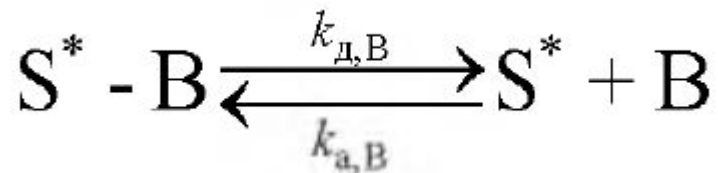
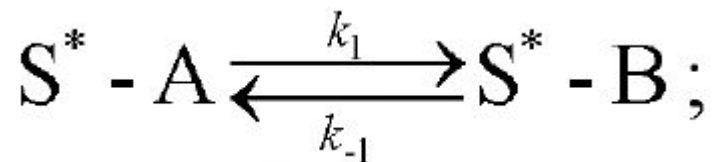
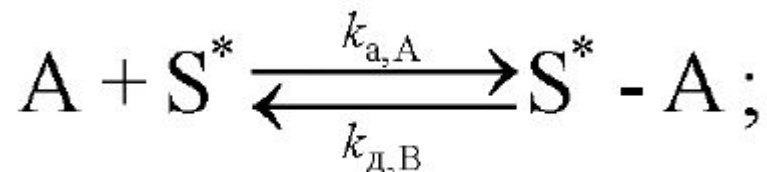
В этой области работают все поры катализатора, и так как их поверхность преобладает по сравнению с внешней, скорость процесса не зависит от размера зерен катализатора, но сильно увеличивается при росте его удельной поверхности. Следовательно, для протекания реакции во внутрикинетической области наиболее подходят катализаторы со сравнительно крупными зёрнами (что снижает сопротивление слоя катализатора) и развитой поверхностью микропор.

Внутрикинетическая область характеризуется самой высокой производительностью катализатора. Последний при этом работает в умеренном температурном режиме, без перегрева поверхности зёрен, так как теплопередача, имеющая диффузионный механизм, происходит быстрее химической реакции.

Таким образом, внутрикинетическая область со всех точек зрения предпочтительна при гетерогенном катализе.

Сорбционная и переходная с ней области

При рассмотрении кинетической области катализа предполагалось, что диффузия и сорбция реагентов и продуктов протекают очень быстро. Катализ складывается из трех стадий - сорбции реагентов, химической реакции на поверхности и десорбции продуктов:



где $k_{а,А}$ и $k_{а,В}$ - константы скорости адсорбции веществ А и В;
 $k_{д,А}$ и $k_{д,АВ}$ - константы скорости их десорбции с поверхности;
 k_1 и k_{-1} - константы скорости прямой и обратной реакций на поверхности,
а их отношение равно константе равновесия поверхностной реакции

$$K_S = [S^* - B] / [S^* - A] = k_1 / k_{-1}.$$

Если лимитирующей является скорость адсорбции реагента А, то общая скорость реакции будет равна

$$r = r_{a,A} - r_{d,A} = k_{a,A} \cdot P_A \cdot \theta_0 - k_{d,A} \cdot \theta_A.$$

При этом поверхностные концентрации всех других веществ будут определяться сорбционными равновесиями, что позволяет определить неизвестную величину θ_0 . Так, для рассматриваемого случая соотношение между константами равновесия реакции на поверхности и в объеме будет таким:

$$K_S = \frac{\theta_B}{\theta_A} = \frac{b_B \cdot P_B}{b_A \cdot P_A} = \frac{b_B}{b_A} K_p = K_p \cdot \prod b_i^{v_i}.$$

Сорбционное равновесие для вещества В дает

$$\theta_B = b_B \cdot P_B \cdot \theta_0.$$

Отсюда имеем

$$\theta_A = \frac{\theta_B}{K_S} = \frac{b_A \cdot b_B \cdot P_B}{b_B \cdot K_p} \cdot \theta_0 = \frac{b_A \cdot P_B}{K_p} \cdot \theta_0,$$

$$\theta_0 = 1 - \sum \theta_i = 1 - \theta_0 \cdot \left(\frac{b_A \cdot P_B}{K_p} + b_B \cdot P_B \right),$$

$$\theta_0 = \frac{1}{\left(1 + \frac{b_A \cdot P_B}{K_p} + b_B \cdot P_B \right)}.$$

Подставляя эти выражения в уравнение скорости, получим

$$r = k_{a,A} \cdot P_A \cdot \theta_0 \cdot k_{d,A} \cdot \theta_A = \frac{k_{a,A} \cdot \left(P_A - \frac{P_B}{K_p} \right)}{\left(1 + \frac{b_A \cdot P_B}{K_p} + b_B \cdot P_B \right)}$$

При другой стехиометрии реакции член P_B / K_p , находящийся и в числителе и в знаменателе, приобретает вид:

$$P_B \cdot P_Z / K_p \quad \text{для реакции} \quad A \rightleftharpoons B + Z,$$

$$P_B / (P_Y \cdot K_p) \quad \text{для реакции} \quad A + Y \rightleftharpoons B,$$

$$P_B \cdot P_Z / (P_Y \cdot K_p) \quad \text{для реакции} \quad A + Y \rightleftharpoons B + Z$$

Соответственно знаменатель дополняется адсорбционными членами для вещества Y или Z (т. е. $b_Y P_Y$, $b_Z P_Z$ или $b_Y P_Y + b_Z P_Z$).

Аналогичным образом выводится кинетическое уравнение для лимитирующей стадии десорбции одного из продуктов реакции. Так, для обратимого превращения $A \leftrightarrow B$ имеем

$$r = \frac{k_{д,В} \cdot (K_p \cdot P_A - P_B)}{1 + b_A \cdot P_A + K_p \cdot b_B \cdot P_A}.$$

Часто встречаются случаи, когда скорости адсорбции или десорбции сравнимы со скоростью химической реакции на поверхности. Тогда

$$\begin{aligned} r_{a,A} &= k_{a,A} \cdot P_A \cdot \theta_0 - k_{д,A} \cdot \theta_A, \\ r_1 &= k_1 \cdot \theta_A - k_{-1} \cdot \theta_B, \\ r_{д,В} &= k_{д,В} \cdot \theta_B - k_{a,В} \cdot P_B \cdot \theta_0. \end{aligned}$$

Из условия стационарности $r_{a,A} = r_1 = r_{д,В}$ можно определить неизвестные θ_0 , θ_A и θ_B и получить кинетические уравнения.

В сорбционных областях гетерогенного катализа энергия активации близка к теплоте хемосорбции и составляет более 80 кДж/моль, что близко к значениям в кинетической области катализа. Она неотличима от последней и по отсутствию влияния на скорость размера зерна катализатора (если в сорбции принимает участие вся поверхность), а различие проявляется в форме кинетических уравнений.

С точки зрения практической работы катализатора сорбционная и кинетическая области также близки друг к другу.

Внешнедиффузионная и переходные с ней области

Наблюдается тогда, когда самой медленной стадией, определяющей общую скорость катализа, является стадия переноса вещества из потока к внешней поверхности зерна катализатора (или переноса продуктов от него в поток). Кинетика процесса в таком случае будет определяться не столько скоростью химической реакции, сколько массопередачей. Последняя, как известно, описывается в стационарных условиях потока уравнением

$$r_D = \beta \cdot (C - C_{II}),$$

где $\beta = D/\delta$ - коэффициент массопередачи; δ - толщина пограничного диффузионного слоя; D - коэффициент диффузии; C и C_{II} - концентрации в потоке и у поверхности твердого тела (рис.).

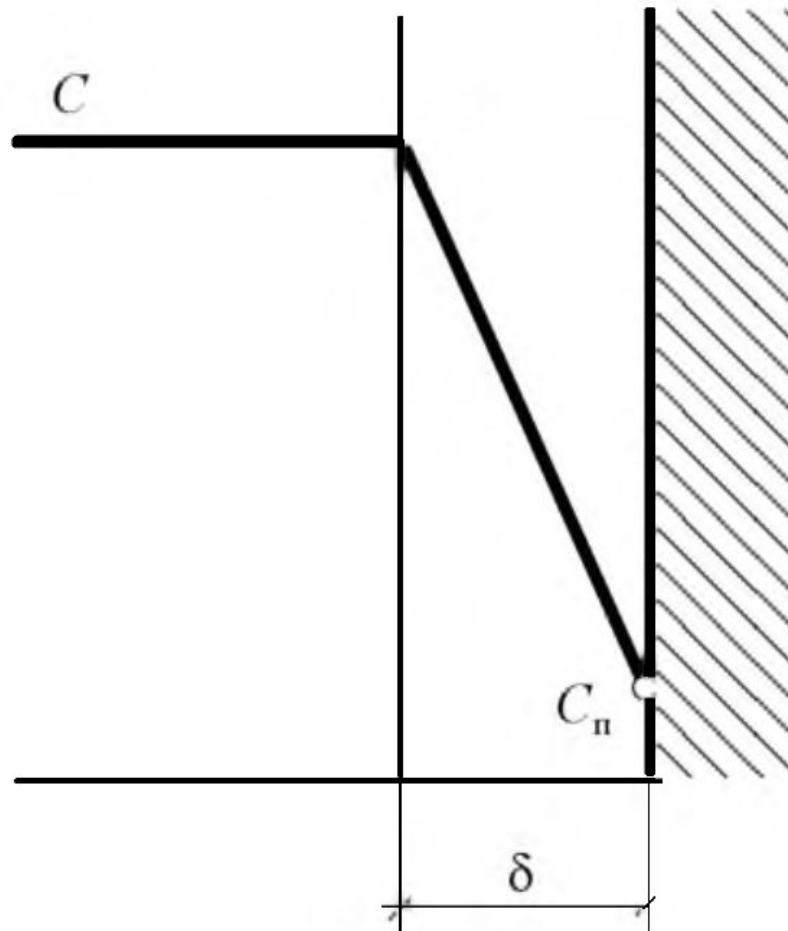


Рис. Изменение концентраций реагента у поверхности катализатора при совместном влиянии химической кинетики и диффузии

При совместном влиянии внешней диффузии и химической кинетики общее уравнение скорости может быть получено исходя из непрерывности потока в стационарных условиях: на поверхности катализатора может прореагировать только то количество вещества, которое будет к ней подведено в результате массопередачи из потока, т.е. $r_D = r_S$. Для реакции первого порядка $A \rightarrow B$ в области небольших заполнений поверхности (область Генри) будем иметь

$$\beta \cdot (C - C_{II}) = k \cdot C_{II},$$

откуда вычисляем экспериментально не определимую приповерхностную концентрацию

$$C_{II} = \frac{\beta}{k + \beta} C.$$

Подставляя ее в уравнение скорости химической реакции, получим

$$r_S = \frac{k \cdot \beta}{k + \beta} C = \frac{1}{1/\beta + 1/k} C = k_{эф} \cdot C,$$

где наблюдаемая константа скорости определяется из суммы диффузионного и химического сопротивлений по ур-ю:

$$1/k_{\text{эф}} = 1/\beta + 1/k.$$

Отсюда следует два частных случая.

1. $\beta \gg k$, что ведет к $k_{\text{эф}} = k$ и $r = kC$.

Скорость процесса определяется скоростью химической реакции на поверхности катализатора. Процесс идет во внешнекинетической области.

$$C_{\text{II}} = \frac{\beta}{k + \beta} C = C.$$

2. $k \gg \beta$, что дает $k_{\text{эф}} = \beta$ и $r_s = \beta C$.

Общая скорость процесса определяется массопередачей реагента из потока к внешней поверхности катализатора. Это и есть внешнедиффузионная область, для которой

$$C_{\text{II}} = \frac{\beta}{k + \beta} C = 0.$$

Когда взаимодействуют два реагента, уравнение обычно остается верным, так как массопередача лимитируется подводом одного из них, имеющего наименьший коэффициент диффузии или концентрацию. Следовательно, наблюдаемый порядок химической реакции всегда остается первым независимо от ее стехиометрии и молекулярности.

Теоретический расчет коэффициента массопередачи, зависящего от гидродинамического состояния системы, возможен лишь для простейших случаев. Поэтому на практике используют различные полуэмпирические соотношения, полученные с помощью теории размерностей и теории подобия.

Для внешнедиффузионной области наиболее характерна (в отличие от кинетических) зависимость скорости процесса от линейной скорости газового потока, омывающего катализатор. Из других отличительных черт нужно отметить низкую энергию активации, характерную для диффузионного течения (4-20 кДж/моль), и независимость наблюдаемой скорости процесса от активности катализатора и его пористости. Все эти признаки используют для того, чтобы отличить внешнедиффузионную область от других.

Для внешнедиффузионной области характерно также сильное влияние теплопередачи, имеющей тот же диффузионный механизм и почти такую же скорость, как массопередача. Вследствие этого, при быстрой химической реакции тепло не успевает отводиться в объем потока и поверхность катализатора при экзотермических или эндотермических реакциях имеет соответственно более высокую или низкую температуру, чем поток реакционной массы.

С практической точки зрения внешнедиффузионная область – самая невыгодная для гетерогенной реакции. Здесь работает только внешняя поверхность и не достигаются те скорости и производительность катализатора, которые следуют из химической кинетики; кроме того, возможно спекание и рекристаллизация контакта из-за его высокой температуры при экзотермическом процессе и т. д. Наиболее вероятна внешнедиффузионная область при малой линейной скорости газа и высокой температуре реакции, когда увеличивается различие в константах скоростей химической реакции и массообмена и начинает выполняться неравенство $k \gg \beta$, справедливое для внешнедиффузионной области.

Снижение температуры и увеличение линейной скорости газа ведет к переводу процесса во внешнекинетическую или переходную область. Катализаторы, работающие во внешнедиффузионной или в близкой к ней области, могут быть непористыми, но их внешняя поверхность должна быть достаточно большой. Наиболее типично применение плавленных катализаторов, контактов в виде проволочных сеток, стружек и т. д.

Внутридиффузионная и переходные с ней области

При постепенном переходе от внешнедиффузионной к внешнекинетической области приповерхностные концентрации реагентов увеличиваются, что создает возможность для их диффузии через устья пор к внутренней поверхности катализатора. Вследствие этого внешнекинетической области в чистом виде не существует, так как на нее накладывается реакция хотя бы в небольшой приповерхностной части пор. Во внутридиффузионной кинетике предполагается, что на внешней поверхности катализатора устанавливается кинетическая область катализа, а, следовательно, концентрации реагентов у внешней поверхности и в устье пор равны концентрациям в объеме. Под влиянием разности концентраций в устье и в порах реагенты проникают в поры, взаимодействуют там и продукты выходят из пор в объем реакционной массы

Массоперенос внутри узких каналов (пор) имеет ряд особенностей по сравнению с молекулярной диффузией, описываемой законами Фика, и может протекать с разными скоростями, в зависимости от природы диффундирующего вещества, свойств твердого пористого тела, стехиометрии и энергетике химической реакции.

Передвижение вещества в порах, которое принято называть «течением», протекает по-разному, прежде всего в силу различного соотношения между длиной свободного пробега молекул X и диаметром поры d . В очень узких порах, когда $X > d$, велика вероятность удара молекул о стенки поры, при этом оказывается, что коэффициент диффузии пропорционален диаметру поры. В достаточно широких порах, когда $d > X$, перенос вещества практически не зависит от ударов молекул о стенки и описывается известными законами Фика для молекулярной диффузии. Напомним, что в таком случае коэффициент диффузии пропорционален длине свободного пробега молекул X .

В реальном образце катализатора, имеющем определенное распределение пор по диаметрам, в зависимости от протекающей реакции устанавливается усредненное течение вещества в порах, которое можно охарактеризовать эффективным коэффициентом диффузии D^* , в большей или меньшей степени зависящим от указанных выше факторов. Очевидно, однако, что при использовании носителей с очень малым средним диаметром пор (например, оксида алюминия) эффективный коэффициент диффузии в заметной степени зависит от радиуса пор, тогда как для других носителей более выражено влияние иных факторов.

Диффузия вещества А внутрь поры вызывается разностью концентраций в устье и внутри поры и описывается уравнением, аналогичным закону Фика, с эффективным коэффициентом диффузии:

$$r_D = -D^* \cdot dC_A/dx,$$

где r_D - скорость диффузии на единицу площади сечения поры; x - расстояние от устья поры. Химическое превращение вещества А в поре происходит вследствие каталитических свойств ее внутренней поверхности и протекает тем быстрее, чем выше концентрация C_A у поверхности.

Диффузионный поток вещества А внутри поры будет поэтому постоянно убывать при движении от устья внутрь поры, поскольку часть вещества адсорбируется на поверхности поры и превращается в продукты. Это означает, что уменьшение диффузионного потока между любыми двумя сечениями поры должно равняться скорости химической реакции на поверхности поры, заключенной между этими сечениями.

Собственно внутридиффузионной называют область, в которой концентрация вещества в середине сквозной поры равна нулю. В этом случае скорость процесса для реакций любого порядка описывается уравнением

$$r = \frac{2V_{\text{уд}}}{L} \sqrt{\frac{k_S \cdot D^*}{(n+1) \cdot R}} \cdot C_0^{0,5 \cdot (n+1)} = k_{\text{эф}} \cdot C_0^{0,5 \cdot (n+1)}.$$

Подставляя вместо радиуса величину $2V_{\text{уд}} / S_{\text{уд}}$, получим

$$r = \frac{2 \cdot V_{\text{уд}}}{L} \cdot \sqrt{\frac{S_{\text{уд}} \cdot k_S \cdot D^*}{2 \cdot (n+1) \cdot V_{\text{уд}}}} \cdot C_0^{0,5 \cdot (n+1)} = \frac{1}{L} \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot k \cdot D^*}{n+1}} \cdot V_{\text{уд}} \cdot C_0^{0,5 \cdot (n+1)}.$$

В этих уравнениях k_s - константа скорости на единицу поверхности поры; k - константа скорости, отнесённая к единице массы катализатора; $V_{уд}$ - удельный объем пор; $S_{уд}$ - удельная поверхность катализатора; R - средний радиус пор; L - полудлина поры; n - порядок реакции по диффундирующему в поре реагенту; C_0 - концентрация реагента в потоке и в устьях поры.

Из приведённых уравнений видно, что наблюдаемый порядок реакции по реагенту, лимитирующему внутреннюю диффузию, становится средним арифметическим между истинным и первым, т. е. 0,5 – для нулевого, 1,0 - для первого и 1,5 - для второго порядка реакций (при наличии других реагентов порядок по ним равен половине истинного). Наблюдаемая константа скорости оказывается пропорциональной среднему геометрическому между константами скорости химической реакции и внутренней диффузии. Поскольку последняя мало зависит от температуры, то эффективная энергия активации в собственно внутридиффузионной области равна примерно половине энергии активации химической реакции.

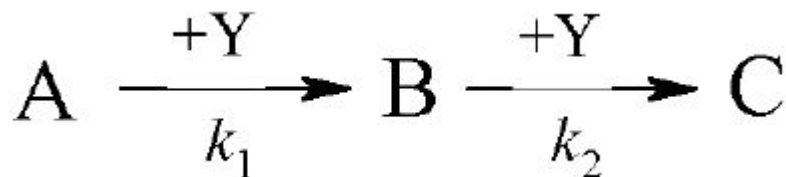
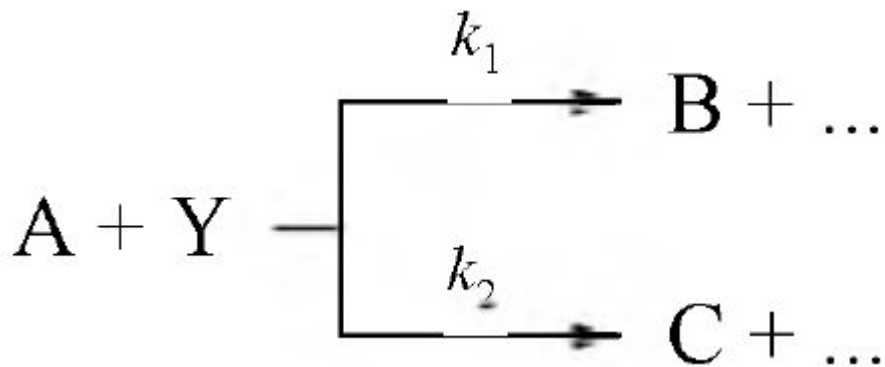
В отличие от внутрикинетической области скорость реакции во внутридиффузионной области обратно пропорциональна гидравлическому радиусу зерна катализатора, на чем основана экспериментальная проверка наличия или отсутствия диффузионного торможения. При постоянстве гидравлического радиуса зерен скорость реакции пропорциональна квадратному корню из удельного объема пор.

При уменьшении размера зерен катализатора, увеличении радиуса пор или снижении константы скорости по сравнению с коэффициентом диффузии концентрация вещества в глубине зерна становится не равной нулю и реакция переходит в область, промежуточную между внутридиффузионной и внутрикинетической. В такой области работают многие промышленные катализаторы. Таким образом, переходу реакции из внутридиффузионной области во внутрикинетическую способствуют уменьшение размера зерна катализатора и повышение радиуса пор.

При снижении радиуса пор и увеличении размера зерна катализатора все более вероятен переход процесса во внешнекинетическую область, которая (при $k_s \approx \beta$) переходит в промежуточную между внешнекинетической и внешнедиффузионной и затем во внешнедиффузионную область.

Селективность при гетерогенно-каталитических реакциях

Селективность сложных реакций при гетерогенном катализе определяется очень многими факторами, и в первую очередь природой Кат или его активных центров. В этом отношении уже найден ряд корреляций, часть которых рассматривалась выше, но более общей теории подбора оптимальных катализаторов пока не существует. Здесь мы ограничимся рассмотрением влияния на селективность областей протекания гетерогенно-каталитических процессов для следующих сложных реакций:



Внешне- и внутрикинетическая области. При одинаковых знаменателях кинетических уравнений соответствующих простых реакций получим для системы параллельных реакций

$$\frac{dn_B}{dn_C} = \frac{k_1 \cdot (b_A \cdot P_A)^{n_{A,1}} \cdot (b_Y \cdot P_Y)^{n_{Y,1}}}{k_2 \cdot (b_A \cdot P_A)^{n_{A,2}} \cdot (b_Y \cdot P_Y)^{n_{Y,2}}}$$

Следовательно, при одинаковом порядке параллельных реакций соотношение образующихся продуктов будет равно соотношению истинных констант скорости на поверхности катализатора, от которого и зависит селективность. Однако может быть такой случай, когда молекула вещества А сорбируется на поверхности по разным функциональным группам с соответствующими коэффициентами адсорбции b'_A , b''_A . Тогда при первом порядке параллельных реакций получим

$$\frac{dn_B}{dn_C} = \frac{k_1 \cdot b'_A}{k_2 \cdot b''_A}$$

Такая ситуация реализуется, например, при гидрировании ненасыщенных альдегидов, кетонов или карбоновых кислот, когда целевыми могут быть продукты их гидрирования по ненасыщенной связи или, наоборот, по С=О или СООН-группам. Очевидно, в первом случае надо выбрать катализаторы с более высокой сорбционной способностью к ненасыщенным С-С-связям (металлы), а во втором - к кислородсодержащим группам (оксиды металлов), что и делают на практике. Для последовательных реакций первого порядка по всем реагентам имеем

$$\varphi_B = \frac{-dn_B}{dn_A} = 1 - \frac{k_2 \cdot b_B \cdot P_B}{k_1 \cdot b_A \cdot P_A},$$

т. е. в отличие от гомогенных реакций селективность определяется не только соотношением констант скорости и концентраций (парциальных давлений) веществ, но и соотношением адсорбционных коэффициентов промежуточного продукта и исходного реагента. Выгодно для селективности выбрать Кат, обладающий малой сорбционной способностью по отношению к целевому продукту по сравнению с исходным реагентом. Такое положение обычно для реакций гидрирования, когда более насыщенный продукт легко десорбируется с поверхности. При дегидрировании и окислении ситуация обратная: для лучшей десорбции целевого продукта и повышения селективности в реакционную смесь часто добавляют вещества, способствующие десорбции, например водяной пар.

Внешнедиффузионная область. В этой области гетерогенного катализа скорость зависит от коэффициента массопереноса v , причем приповерхностная концентрация веществ близка к нулю и реакция на поверхности идет при низких концентрациях реагентов. Тогда для параллельных реакций получим

$$\frac{dn_B}{dn_C} = \frac{k_1}{k_2} \cdot \frac{\theta_A^{n_{A,1}} \cdot \theta_Y^{n_{Y,1}}}{\theta_A^{n_{A,2}} \cdot \theta_Y^{n_{Y,2}}}$$

При малых значениях θ_i селективность изменится по сравнению с кинетической областью, где θ_i достаточно велики, в пользу продукта, образующегося по реакции более низкого порядка (например, при $k_1 = k_2$, $n_Y = 0$, $n_{A1} = 1$, $n_{A2} = 2$ снижение θ_A с 0,1 до 0,01 приводит к изменению dn_B/dn_C с 10 до 100).

Для последовательных реакций удаление с поверхности целевого промежуточного продукта лимитируется его медленной диффузией в объем. Вследствие этого он может подвергнуться последующему превращению на поверхности со значительным снижением селективности. Следовательно, внешнедиффузионная область не выгодна для проведения последовательных реакций.

Переходная от внешнедиффузионной к внешнекинетической области дает результаты, промежуточные между кинетической и внешнедиффузионной.

Внутридиффузионная область. В собственно внутридиффузионной области, когда концентрация веществ снижается к середине сквозной поры до нуля, соотношение продуктов параллельных реакций будет равно

$$\frac{dn_B}{dn_C} = \sqrt{\frac{k_1 D^*}{k_2 D^*}} \cdot \frac{C_0^{0,5 \cdot (n_1 + 1)}}{C_0^{0,5 \cdot (n_2 + 1)}} = \sqrt{\frac{k_1}{k_2}} \cdot C_0^{0,5 \cdot (n_1 - n_2)}.$$

При разных порядках по веществу, лимитирующему внутреннюю диффузию, соотношение продуктов параллельных реакций изменится по сравнению с кинетической областью, поскольку в последней показатель степени при C_0 в аналогичном уравнении равен $(n_1 - n_2)$. Для параллельных реакций с $k_1/k_2 > 1$ селективность во внутридиффузионной области понизится, а с $k_1/k_2 < 1$ повысится по сравнению с кинетической областью.

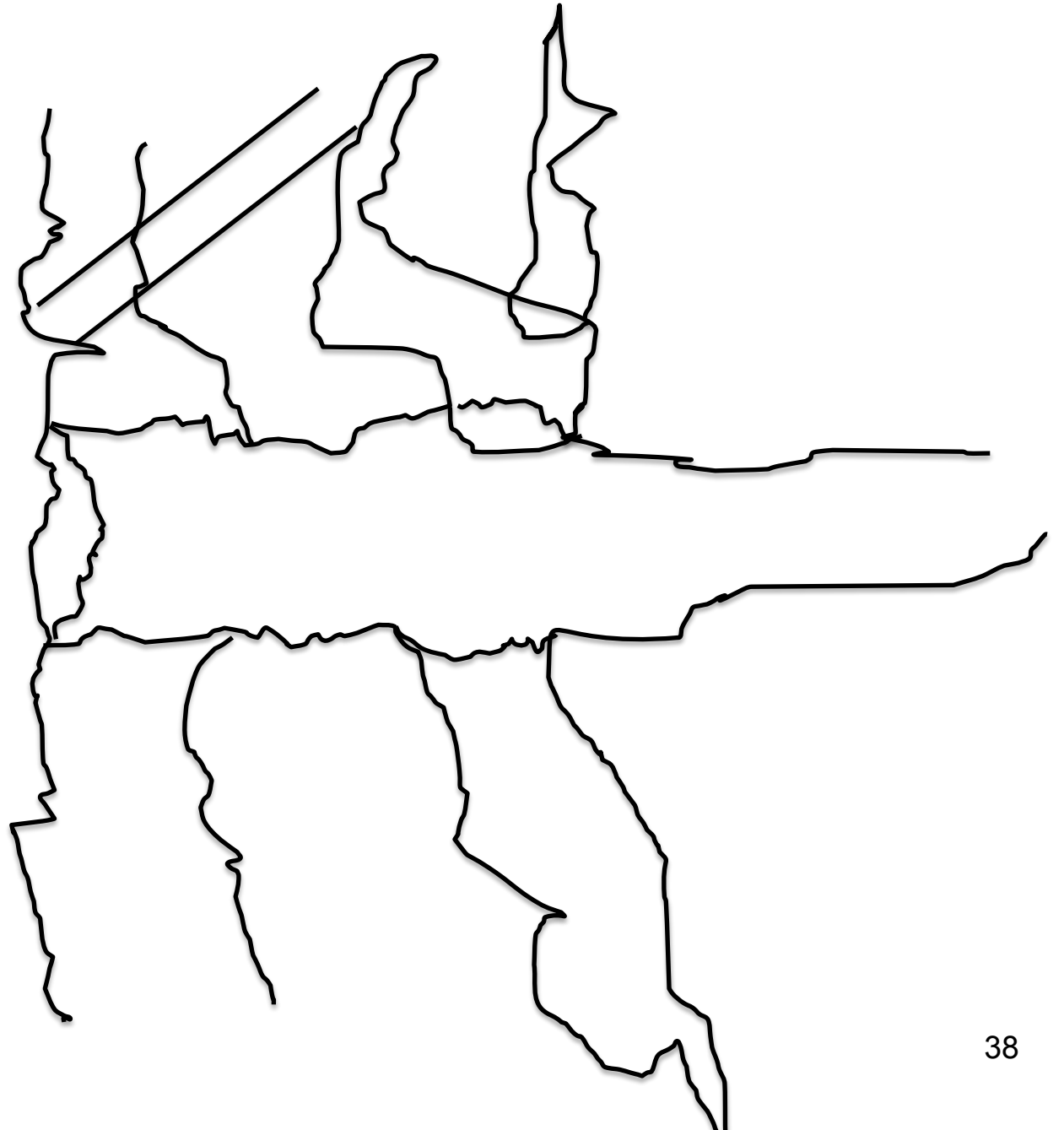
При последовательных реакциях образовавшийся промежуточный продукт должен выйти из поры в объем, но в тоже время он может вновь сорбироваться на поверхности поры и вступить в последующее превращение. Следовательно, для селективности последовательных реакций внутридиффузионная область не выгодна.

Очевидно, что области, переходные от внутридиффузионной к внутри- и внешнекинетической, по своему влиянию на селективность занимают промежуточное положение.



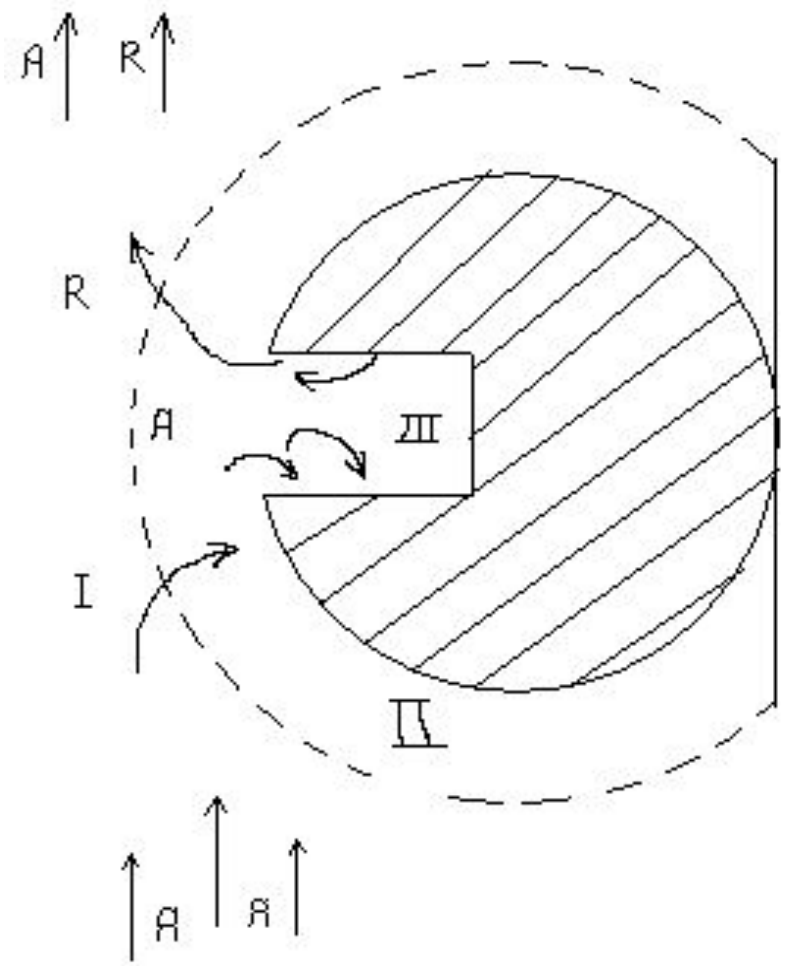
e
e
e

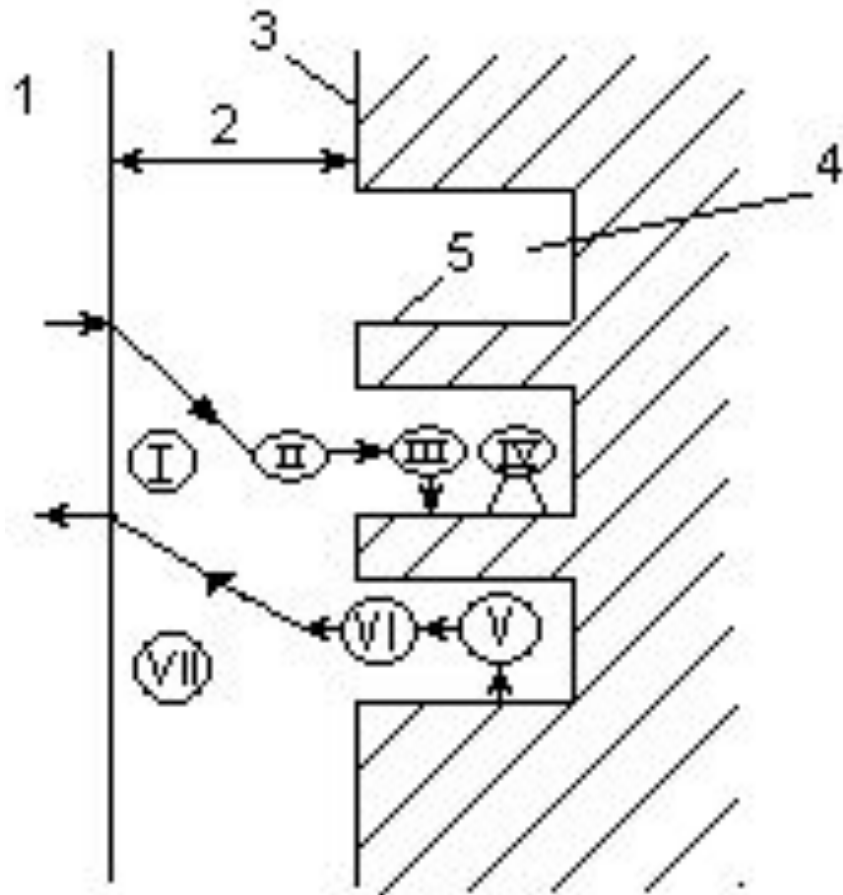
e
e
e



e
e
e

e
e
e





e
e
e