ХИМИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ В ПОТОКЕ В ОДНОМЕРНОМ СЛУЧАЕ. УРАВНЕНИЕ НЕРАЗРЫВНОСТИ

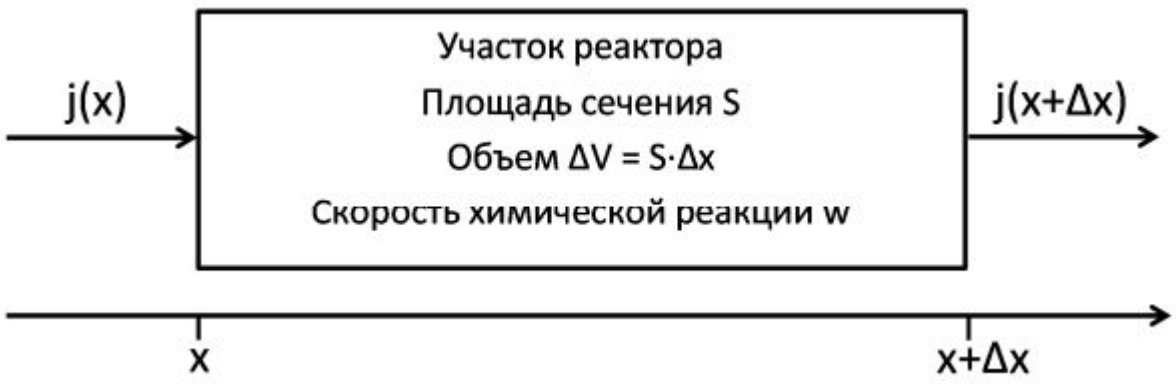


Схема участка трубчатого реактора для вывода уравнения неразрывности.

Запишем уравнение баланса количества вещества:

$$\begin{pmatrix}\text{Суммарное}\\ \text{изменение}\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}\text{Изменение за}\\ \text{счет хим. реакции}\end{pmatrix} + \begin{pmatrix}\text{Вошло с}\\ \text{потоком}\end{pmatrix} - \begin{pmatrix}\text{Вышло с}\\ \text{потоком}\end{pmatrix}.$$

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

Произведем переход к бесконечно малым величинам:

$$\Delta x \to dx, \qquad \Delta V \to dV = Sdx, \qquad \Delta t \to dt,$$

$$C(\tilde{x}, t+\Delta t) - C(\tilde{x}, t) \to \frac{\partial C}{\partial t}dt, \qquad j(x,t) - j(x+\Delta x,t) \to -\frac{\partial j}{\partial x}dx.$$

Уравнение неразрывности – основное уравнение диффузионной кинетики

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

стационарный случай $\left(\frac{\partial C}{\partial t} = 0\right)$,

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

ВЛИЯНИЕ ВНЕШНЕГО ДИФФУЗИОННОГО МАССОПЕРЕНОСА НА СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

МЕТОД РАВНОДОСТУПНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

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

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

	Быстрая поверхностная реакция, $C_S \approx 0$ ДИФФУЗИОННАЯ ОБЛАСТЬ	**Медленная поверхностная реакция**, $C_S \approx C_V$ КИНЕТИЧЕСКАЯ 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

Модель распределения концентрации реагента около гладкой реакционной поверхности.

ВЫРАЖЕНИЕ СКОРОСТИ ПОВЕРХНОСТНОЙ РЕАКЦИИ

скорость поверхностной химической реакции $\omega = \kappa(C_S)^n$

I) A (в газовой фазе) + Ω (центр адсорбции) ⇄ AΩ (адсорбированный реагент)

объемная концентрация C_S, *моль/м*^{3} — *поверхностная концентрация* $(a_m - a)$, *моль/м*^{2} — *поверхностная концентрация* a, *моль/м*^{2}

II) AΩ → Продукты (в газовой фазе) + Ω.

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

уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра

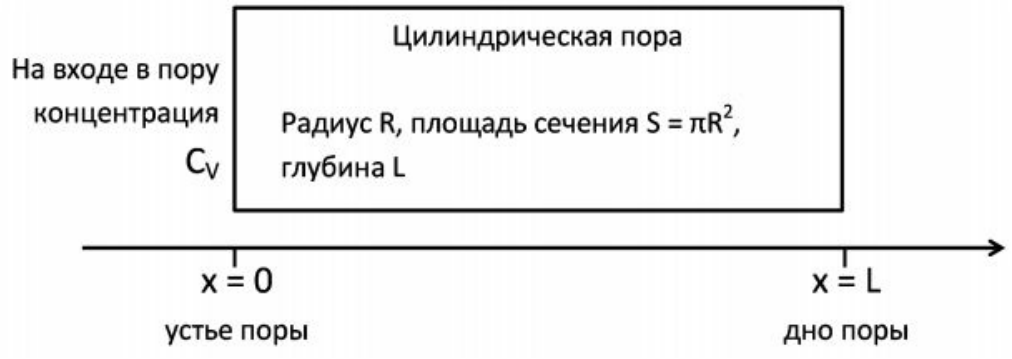
$$a = \frac{K_I a_m C_S}{1 + K_I C_S}.$$

Скорость мономолекулярной поверхностной реакции

$$\omega = \kappa_{II} a, \qquad \omega = \frac{k_{II} K_I a_m C_S}{1 + K_I C_S}.$$

ДИФФУЗИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ В ПОРИСТОМ КАТАЛИЗАТОРЕ. ВНУТРИДИФФУЗИОННАЯ ОБЛАСТЬ

РЕАКЦИЯ В ПОРЕ КАТАЛИЗАТОРА



уравнение стационарной диффузионной кинетики

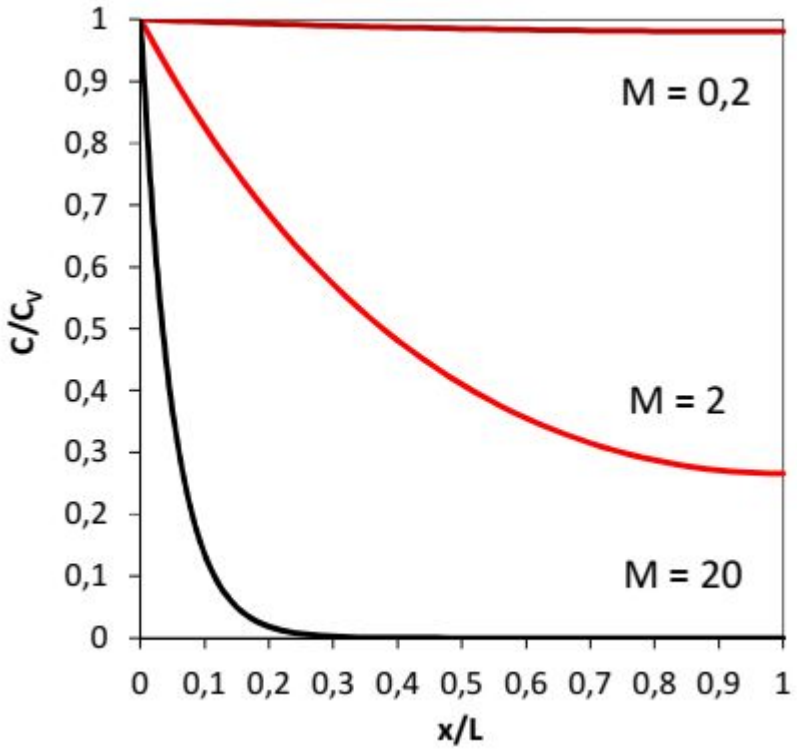
$$D\frac{d^2C}{dx^2} = \frac{2\kappa}{R}C^n.$$

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

параметр Тиле (*модуль Тиле*)

$$M = \sqrt{\frac{2\kappa}{RD}}\,L.$$

ФАКТОР ДИФФУЗИОННОГО ТОРМОЖЕНИЯ

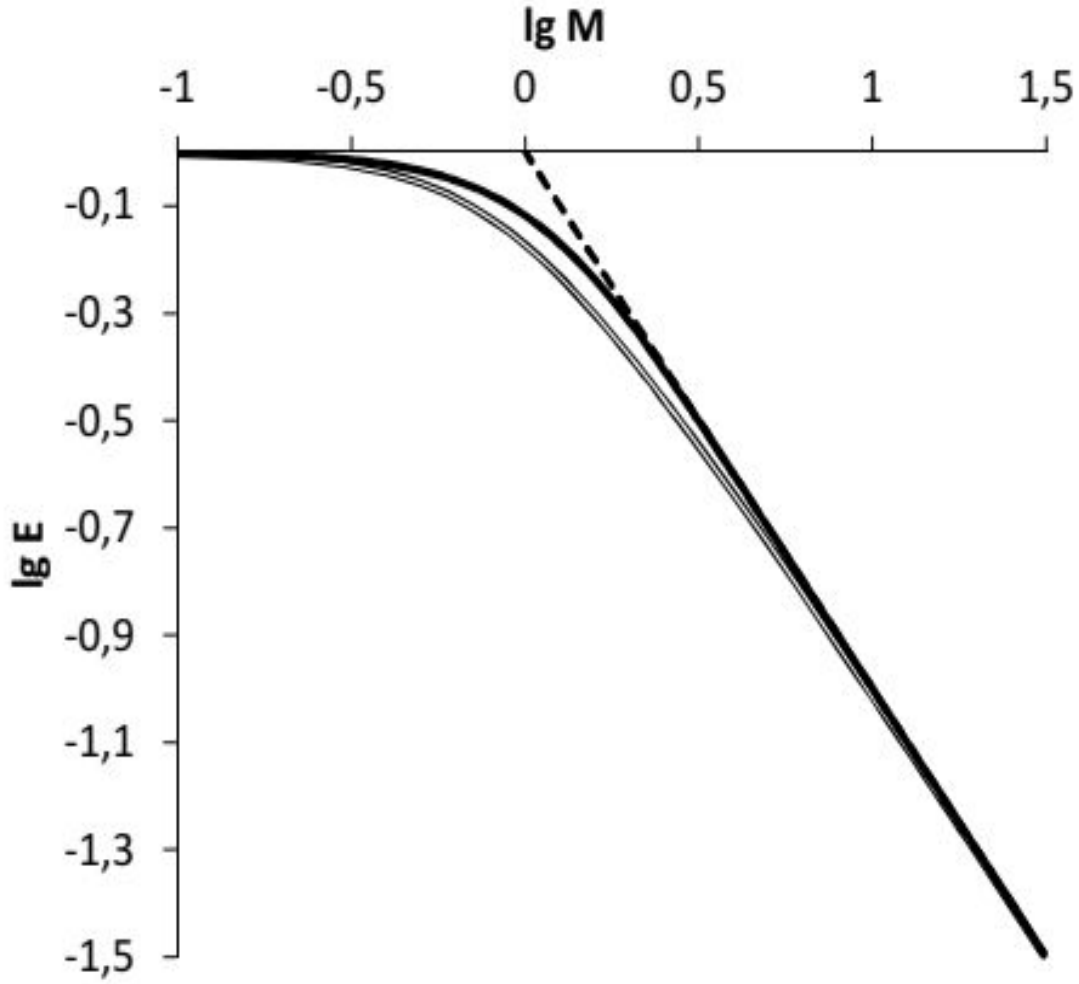


Зависимости концентрации реагента внутри поры от расстояния от устья при разных значениях параметра Тиле М.

ФАКТОР ДИФФУЗИОННОГО ТОРМОЖЕНИЯ (фактор эффективности)

$$E = \frac{\text{действительная скорость}}{\text{гипотетическая максимальная скорость в отсутствии диффузии}} = \frac{\int_0^L \kappa C(x) 2\pi R dx}{\kappa C_V 2\pi R L} = \frac{\int_0^L C(x) dx}{C_V L}.$$

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



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; пунктир – зависимость *E = 1/M*.

НАБЛЮДАЕМАЯ СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

два подхода к расчету величины W

1. Если известно распределение *C(x)* концентрации реагента вдоль поры, то скорость можно найти согласно выражению

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

2. В установившемся стационарном режиме, скорость *W* с точностью до переводного множителя равна диффузионному потоку *jD* через устье поры,

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

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

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