第14卷 第1期 郑州工学院学报 Vol.14 No.1
1993年 3月 Journal of Zhengzhou Institute of Technology Mar. 1993

气体反应物在催化剂微孔中的容积扩散和努森扩散

张英侠

(郑州工学院化工系)

摘　要：本文用气体分子运动论讨论了气体反应物在催化剂微孔中的容积扩散系数和努森扩散系数.

关键词：催化剂，扩散系数

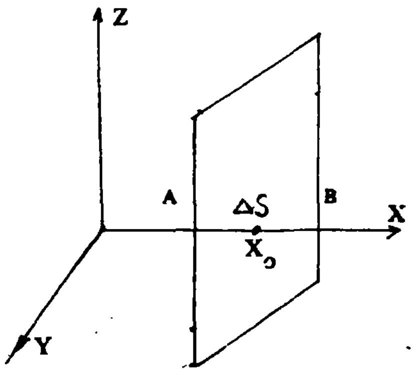
中图分类号：TQO32

对于多孔性催化剂，作为反应场所的表面积几乎全在微孔内. 反应物必须进入孔中，才能与催化剂表面接触，进行反应. 物质进入微孔的主要形式是扩散. 在微孔内的扩散阻力不仅来自分子间的互相碰撞，还有分子与孔壁的碰撞. 当孔径小于分子的平均自由程(1000Å) 时，后者起主导作用，这种扩散称为努森 (Kundsen) 扩散. 当孔径大于分子的平均自由程时，前者起主导作用，这种扩散，称为容积扩散.

1 容积扩散

对于容积扩散来说，分子间的碰撞频率将远大于分子和孔壁的碰撞. 此与气体在容器中的自由扩散行为相同.

在无主体流动或静止流体中，若混合物各组分存在着浓度梯度时，则发生分子的扩散. 设想在混合物扩散系统中截出一个微体积元，只考虑两组分系统，即组分 A 在组分 B 中的 x 方向扩散，如图所示.



在 $x=x_0$ 处取一面积元 $\triangle S$，将气体分为 A、B 两部分. A 部分的气体密度大于 B

部分，$(\frac{dp}{dx})x_0$ 表示在 x_0 附近沿 x 轴方向前进单位距离时气体密度的增量，$\frac{dp}{dx}$ 称为气体的密度梯度．实验表明，在时间 Δt 内沿 x 轴方向穿过 $\triangle S$ 的气体质量 $\triangle M$，与该处的密度梯度、$\triangle S$、$\triangle t$ 成正比，其表示式[1] 为

$$\triangle M = -D(\frac{dp}{dx})_{x_0}\triangle S\triangle t \tag{1}$$

其中比例系数D称为扩散系数，单位为米^2／秒．

从分子运动论的观点来看，扩散现象是气体分子无规则热运动的结果．分子从密度较高的气层向密度较低气层迁移的分子数显然大于其相反方向迁移的分子数，宏观上就表现为气体质量的迁移．

首先，计算在时间△t内由B部通过△s移到A部的分子数．实际上，B部的分子是沿着一切可能的方向朝A部移到的．为计算方便，依分子热运动的无规则性，设想将分子分为三队，其中一队平行于x轴运动，另两队分别平行于y轴和z轴运动．显然在所论问题中，有意义的只是第一队中向左运动的那一半．即包含在任一体积元内的分子总数中，平行于x轴向左运动的分子只占总分子数的1／6．具体地说，向上、下、左、右、前、后运动的分子数都分别为分子总数的1／6．由于分子热运动的平均速率 $\bar{u}$ 远大于气流流速v（分子热运动的平均速率约为几万米／秒，而气流流速一般不过几十米／秒），因而近似认为向各个方向运动的分子的平均速率都为 $\bar{u}$．设想以△s为底面，$\bar{u}\triangle t$ 为高作一柱体，柱体体积等于 $\bar{u}\triangle s\triangle t$．在此柱体内凡是沿x轴向左运动的分子，在时间△t内都将穿过△s而进入A部．显然进入A部的分子数目为:

$$1/6n_2u\triangle s\triangle t \tag{2}$$

n——单位体积内的分子数．

由于气体内各处的分子密度不同，所以在时间△t内由A部通过面元△s移向B部的分子数应为

$$(1/6)n_1u\triangle s\triangle t \tag{3}$$

在 A 部，位于 $x<x_0-\bar{l}$（l 是分子的平均自由程），以左的分子经过一次碰撞就通过 $\triangle s$ 的机会很少，而位于 $x_0-\bar{l}\sim x_0$ 之间的分子则可能不经过碰撞就直接通过 $\triangle s$ 进入 B 部．因此，平均来看，可以认为从 $A\rightarrow B$ 的分子通过 $\triangle s$ 之前的最后一次碰撞都发生在 $x_0-\bar{l}$ 处，因而都具有 $x_0-\bar{l}$ 处的分子所具有的特点．同样，从 $B\rightarrow A$ 的分子通过 Δs 之前的最后一次碰撞都发生在 $x_0+\bar{l}$ 因而也都具有 $x_0+\bar{l}$ 处的分子所具有的特点．

在（2）、（3）两式中 n_1、n_2 分别为 $x_0-\bar{l}$ 和 $x_0+\bar{l}$ 处分子数．A、B 两部分通过 $\triangle s$ 进行分子交换的结果，使得在时间 $\triangle t$ 内 A 部净增分子数为

$$\triangle n=\frac{1}{6}n_2\bar{u}\triangle s\triangle t-\frac{1}{6}n_1\bar{u}\triangle s\triangle t=\frac{1}{6}(n_2-n_1)\bar{u}\triangle s\triangle t$$

将上式两端同乘以分子质量m，就得到A部气体的净增量为

$$\triangle M_A=\frac{1}{6}(n_2m-n_1m)\bar{u}\triangle s\triangle t$$

$$=\frac{1}{6}(p_2-p_1)\bar{u}\triangle s\triangle t$$

$$=\frac{1}{6}\left\{\left[p+\bar{l}\left(\frac{dp}{dx}\right)_{x_0}\right]-\left[p-\bar{l}\left(\frac{dp}{dx}\right)_{x_0}\right]\right\}\bar{u}\triangle s\triangle t$$

$$=\frac{1}{3}\bar{l}\bar{u}(dp/dx)_{x_0}\triangle s\triangle t$$

而穿过Δs从$A\to B$的气体质量

$$\Delta M=-\Delta M_A=-\frac{1}{3}\bar{l}\bar{u}\left(\frac{dp}{dx}\right)_{x_0}\Delta s\Delta t \tag{4}$$

比较(1)、(4)两式可以得到扩散系数(即催化剂中的容积扩散系数)

$$D=\frac{1}{3}\bar{l}\bar{u} \tag{5}$$

由气体分子运动论的基本方程[2]知

$$\bar{l}=\frac{1}{\sqrt{2}\,\bar{N}\pi d^2}\qquad\qquad \bar{u}=\sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

$\bar{N}$——单位体积内的分子个数

d——分子碰撞的有效直径

k——玻兹曼常数

因此，由$\bar{l}$、$\bar{u}$值可直接计算出D。

2　努森扩散

在努森扩散中，孔径小于分子的平均自由程l，扩散的阻力主要来自分子与孔壁的碰撞。因此，可认为分子的平均自由程近似等于分子的孔径$2\bar{\gamma}$，与容积扩散的动力学分析相同，只需将$\bar{l}=2\bar{\gamma}$代入(5)式即得努森扩散系数D_K。即

$$D_K=\frac{1}{3}\times 2\bar{r}\bar{u}=\frac{2}{3}\bar{r}\bar{u}=\frac{2}{3}\bar{r}\sqrt{\frac{8kT}{\pi M}}$$

$$=\frac{2}{3}\bar{r}\sqrt{\frac{8k\tilde{N}T}{\pi M\tilde{N}}}=\frac{2}{3}\bar{r}\sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

m——单个分子的质量

M——分子的mol质量。

参　考　文　献

〔1〕　上海市高等工业学校物理学编写组编，程守洙，江之永等改编．普通物理学．第一册，人民教育出版社，1977，183.

〔2〕　傅献彩，陈瑞华编，物理化学．上册，人民教育出版社，1981，36，44.