

УДК 541.127

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ю. М. ГЕРШЕНЗОН, В. Б. РОЗЕНШТЕЙН, А. И. СПАСКИЙ,
А. М. КОГАН

ГОМОГЕННЫЕ РЕАКЦИИ ПЕРВОГО ПОРЯДКА В УСЛОВИЯХ ЛАМИНАРНОГО ТЕЧЕНИЯ

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 6 VII 1971)

Струевой метод занимает важное место в изучении кинетики химических реакций ⁽¹⁾.

Протекание объемных реакций первого порядка в струе обычно описывают упрощенным уравнением материального баланса в виде

$$v \, dn / dx = D \, d^2 n / dx^2 - kn, \quad (1)$$

где v — средняя по сечению реактора линейная скорость потока, D — коэффициент диффузии, k — эффективная константа скорости, n — средняя по сечению концентрация реагента. Параметры v , D , k не зависят от концентрации n .

Решение уравнения (1), представляющее падение концентрации исходного реагента, имеет вид

$$n = n_0 \exp(-\eta x), \quad \eta = \sqrt{\left(\frac{v}{2D}\right)^2 + \frac{k}{D}} - \frac{v}{2D}. \quad (2)$$

Приведенная выше математическая модель предполагает постоянство линейной скорости и концентрации по сечению реактора («пistonный» поток).

В настоящей работе рассматривается протекание гомогенной реакции первого порядка в цилиндрическом реакторе в условиях ламинарного течения с учетом профиля скорости и радиальной и продольной диффузии. Нас будут главным образом интересовать значения концентраций при достаточно больших удалениях от места начала реакции.

Считая профиль скорости установившимся, введем в уравнение материального баланса ⁽⁴⁾

$$v(r) = 2v(1 - r^2/R^2),$$

R — радиус цилиндрического реактора, r — радиальная координата.

Полное уравнение материального баланса в этом случае в цилиндрических координатах имеет вид

$$D \left(\frac{\partial^2 n}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial n}{\partial r} + \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} \right) = 2v \left(1 - \frac{r^2}{R^2} \right) \frac{\partial n}{\partial x} + kn, \quad (3)$$

где $n \equiv n(x, r)$ — концентрация реагента в точке с координатами x, r .

При отсутствии гетерогенных процессов на стенке реактора граничными условиями уравнения (3) будет отсутствие потока частиц в стенку

$$(dn/dr)_{r=R} = 0 \quad (3')$$

и условие симметрии

$$(dn/dr)_{r=0} = 0.$$

Краевые условия по x принимаются следующими:

$$n(x=0, r) = n_0(r) \quad n(x \rightarrow \infty, r) = 0. \quad (3'')$$

Для решения уравнения (3) при условиях (3', 3'') введем безразмерные переменные $\rho = r/R$, $z = x/R$. Тогда задача (3) — (3'') переписы-

дается как

$$\frac{\partial^2 n}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial n}{\partial \rho} = V(1 - \rho^2) \frac{\partial n}{\partial z} + Kn, \quad (4)$$

$$(dn/d\rho)_{\rho=1} = 0, \quad (4')$$

$$n(z=0, \rho) = n'_0(\rho), \quad n(z \rightarrow \infty, \rho) = 0, \quad (4'')$$

где $V = 2vR/D$, $K = kR^2/D$ — безразмерные скорость потока и константа скорости реакции.

Решение уравнения (4) ищем в виде

$$\sum n_0 \alpha(z) \cdot \beta(\rho). \quad (5)$$

Подставив (5) в (4), для каждого из членов суммы (5) получим

$$V(1 - \rho^2) \frac{\alpha'(z)}{\alpha(z)} = \frac{\alpha''(z)}{\alpha(z)} + \left[\beta''(\rho) + \frac{1}{\rho} \beta'(\rho) \right] / \beta(\rho) - K. \quad (6)$$

Дифференцирование этого выражения по ρ дает

$$\frac{\alpha'(z)}{\alpha(z)} = - \left[\beta''(\rho) + \frac{1}{\rho} \beta'(\rho) / \beta(\rho) - K \right]'_{\rho} \frac{1}{4V\rho}. \quad (6')$$

Так как левая и правая части соотношения (6') зависят от разных независимых переменных, то $\alpha'(z)/\alpha(z) = -\mu = \text{const}$ или

$$\alpha(z) = e^{-\mu z} \quad \text{и} \quad \alpha''/\alpha = \mu^2. \quad (7)$$

Уравнение для $\beta(\rho)$ может быть получено из (6') после подстановки $\alpha'/\alpha = -\mu$; $\alpha''/\alpha = \mu^2$:

$$\beta'' + \frac{1}{\rho} \beta' + [\lambda^2(1 - \rho^2) + \mu^2 - K] \beta = 0, \quad (8)$$

где $\lambda^2 = \mu V$.

Граничные условия для (8)

$$\beta'(\rho=0) = 0, \quad \beta'(\rho=1) = 0. \quad (8')$$

Для решения (8, 8') проведем замену переменной и функции

$$\rho^2 = \xi/\lambda, \quad \beta(\rho) = e^{-\xi/2} w(\xi).$$

Тогда для $w(\xi)$ получим

$$\xi w'' + (1 - \xi) w' - (1/2 - 1/4\lambda + (K - \mu^2)/(4\lambda)) w = 0, \quad (9)$$

$$(w'/w)_{\xi=\lambda} = 1/2, \quad (9')$$

$$[\sqrt{\xi}(w' - 1/2w)]_{\xi=0} = 0. \quad (9'')$$

Уравнение (9) представляет вырожденное гипергеометрическое уравнение⁽²⁾. Его решение

$$w(\xi) = C_1 \Phi(a, b; \xi) + C_2 \Psi(a, b; \xi),$$

где $a = 1/2 - 1/4\lambda + (K - \mu^2)/(4\lambda)$, $b = 1$.

Функция $\Psi(a, b; \xi)$ при $\xi = 0$ имеет логарифмическую расходимость, что не удовлетворяет симметрии задачи (9''), поэтому $C_2 = 0$. C_1 можно положить равным 1 без ограничения общности. Тогда

$$w(\xi) = \Phi(1/2 - 1/4\lambda + (K - \mu^2)/(4\lambda), 1; \xi), \quad (10)$$

$$\Phi(a, b; \xi) = 1 + \frac{a}{b} \frac{\xi}{1!} + \frac{a(a+1)}{b(b+1)} \frac{\xi^2}{2!} + \dots, \quad (10')$$

называется функцией Куммера.

Подставив (10) в (9') и учитывая, что

$$\frac{d\Phi(a, b; \xi)}{d\xi} = \frac{\Gamma(a+1)\Gamma(b)}{\Gamma(b+1)\Gamma(a)} \Phi(a+1, b+1; \xi) \quad \text{и}$$

$$\Gamma(m+1) = m\Gamma(m),$$

где $\Gamma(m)$ — гамма-функция ⁽³⁾, получим граничное условие в виде

$$\frac{\{1 - \frac{1}{2}(\lambda - (K - \mu^2)/\lambda)\} \Phi[\frac{3}{2} - \frac{1}{4}(\lambda - (K - \mu^2)/\lambda), 2; \lambda]}{\Phi[\frac{1}{2} - \frac{1}{4}(\lambda - (K - \mu^2)/\lambda), 1; \lambda]} \quad (11)$$

Трансцендентное уравнение (11) дает возможность определить набор собственных значений μ_i для каждого заданного K . Из всего набора затухающих решений $\alpha_i \beta_i$ оставим главный член, соответствующий наименьшему положительному корню μ уравнения (11). Иначе говоря, из рассмотрения будет выброшена зона установления концентрации, размер которой $x_0 < R/\mu$. Решение запишется в виде

$$n(x, r) = n_0 \exp(-\mu x/R) \cdot \exp(-\lambda r^2/(2R^2)) \Phi(\frac{1}{2} - \lambda/4 + (K - \mu^2)/(4\lambda); 1; \lambda r^2/R^2), \quad \lambda^2 = \mu V. \quad (12)$$

Уравнение (11) определяет связь между параметрами K и V и показателем затухания μ в виде $K - \mu^2 = f(\mu V)$.

На рис. 1 представлена эта зависимость, построенная с использованием таблиц вырожденных гипергеометрических функций ⁽³⁾. Используя график рис. 1, можно определить константу скорости реакции K , если известно затухание концентрации вдоль струи μ . График рис. 1 позволяет решить и обратную задачу: по известным значениям K и V определить показатель затухания μ .

Для малых затуханий зависимость $K - \mu^2$ от λ^2 может быть представлена в виде

$$\lambda^2 = 2(K - \mu^2) - \frac{1}{48}(K - \mu^2)^2 + \frac{1}{960}(K - \mu^2)^3 + O[(K - \mu^2)^4]. \quad (13)$$

При условии $2(K - \mu^2) \gg \frac{1}{48}(K - \mu^2)^2 - \frac{1}{960}(K - \mu^2)^3$

$$\mu V = \lambda^2 = 2(K - \mu^2). \quad (14)$$

Формула (14) при введении размерных параметров совпадает с формулой (2) для пистонного потока. Как видно из (13) и графика рис. 1, вплоть до $\lambda^2 = 2(K - \mu^2) = 2$ или $K - 4/V^2 \leq 1$ формула (14) справедлива с точностью до 1%, т. е. в этих условиях радиальная и продольная диффузия сводят протекание реакции первого порядка в условиях течения Пуазейля к реакции в пистонном потоке. Зависимость $K - \mu^2$ от λ^2 заключена между прямыми $\lambda^2 = 2(K - \mu^2)$ и $\lambda^2 = 4(K - \mu^2)$. Первая из них соответствует пистонному течению со средней скоростью v , вторая условиям полного вытеснения, т. е. протеканию реакции на «острие» профиля скорости потока (пистонный поток со скоростью $2v$). Условия полного вытеснения реализуются лишь для очень быстрых реакций и больших скоростей, когда $\lambda^2 = \mu V \gg 1$.

Легко проверить, что исходное уравнение (4) и его решение (12) переходят в уравнение без учета продольной диффузии и его решение, если во все формулы вместо $K - \mu^2$ подставить K . Условие малости μ^2 и есть условие пренебрежения продольной диффузией. Можно показать, что это пренебрежение справедливо, если $4K \ll V^2$ или для размерных параметров $kD \ll v^2$. В этом случае график рис. 1 можно рассматривать как зависимость $K(\lambda^2)$, а условия пистонного потока становятся жестче, чем при учете продольной диффузии: $K \leq 1$, так как выравнивание профиля концентрации в этом случае осуществляется лишь радиальной диффузией.

На рис. 2 дана плоскость безразмерных параметров K, V . В области a , лежащей ниже кривой 1 $K - 4/V^2 = 1$, поток Пуазейля может быть заменен пистонным течением со средней скоростью v . В области b , лежащей ниже кривой 2 $K = \frac{1}{100}V^2$, продольной диффузией можно пренебречь. При этом допускаемая в определении K ошибка не превосходит 1%. Усло-

вия полного вытеснения реализуются в правой верхней части плоскости параметров.

Радиальный профиль концентрации может быть построен из формулы (12) с использованием графика рис. 1 и таблиц⁽³⁾ при любых значениях параметров K и V . В условиях пистонного потока профиль концентрации квазипостоянен. (Отношение $n(x, R)/n(x, 0)$ на кривой 1 рис. 2 равно 0,9.) При заданном значении K отношение $n(x, R)/n(x, 0)$ уменьшается по мере увеличения скорости, достигая предельного значения в области, когда продольной диффузией можно пренебречь. С ростом K отношение

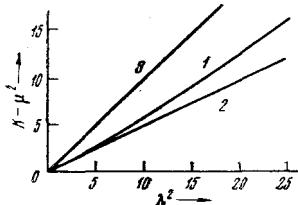


Рис. 1

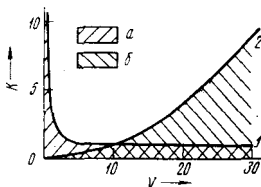


Рис. 2

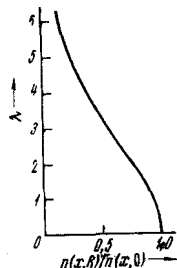


Рис. 3

Рис. 1. 1 — связь безразмерной константы скорости K с показателем затухания μ в виде $K - \mu^2 = f(\lambda^2 = \mu V)$, 2 — $\lambda^2 = 2(K - \mu^2)$, 3 — $\lambda^2 = 4(K - \mu^2)$

Рис. 2. Разбиение плоскости параметров K, V : 1 — $K - 4/V^2 = 1$, 2 — $K = 1/100 V^2$; а — пистонный поток, б — продольная диффузия незначительна

Рис. 3. Кривая для определения показателя затухания $\mu = \lambda^2 / V$ по отношению концентраций $n(x, R) / n(x, 0)$

$n(x, R) / n(x, 0)$ падает. Профиль концентрации становится существенно зависящим от радиуса при $K - \mu^2 > 1$. Это обстоятельство может быть использовано для определения констант скоростей реакций распада и изомеризации методом отбора проб по оси и у стенки реактора.

Отношение концентраций

$$n(x, R) / n(x, 0) = \exp(-1/2\lambda) \Phi(1/2 - (\lambda^2 - K + \mu^2) / (4\lambda); 1; \lambda). \quad (15)$$

На рис. 3 отложена зависимость $\lambda(n(x, R) / n(x, 0))$, построенная по формулам (15), (11).

Зная λ , по графику рис. 1 определяем

$$K = f(\lambda^2) + \lambda^4 / V^2. \quad (16)$$

Для проверки предлагаемого метода следует проводить измерение $n(x, R) / n(x, 0)$ при скоростях потока $V \sim \sqrt{K}$, когда это отношение зависит от скорости. В данном методе нет необходимости поддерживать постоянство температуры вдоль оси реактора.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
20 V 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Н. Кондратьев, Константы скорости газовых реакций, Изд. АН СССР, 1958. ² Е. Янке, Ф. Эмде, Ф. Лёш, Специальные функции, «Наука», 1968. ³ Люси Дж. Слейтер, Выврожденные гипергеометрические функции, Изд. АН СССР, 1966.