

УДК 541.127 + 542.943 + 547.281.4

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

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

РЕАКЦИИ ГИБЕЛИ АКТИВНЫХ ЧАСТИЦ НА СТЕНКЕ В СТРУЕВЫХ УСЛОВИЯХ

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

В большинстве химических реакций, протекающих с участием активных центров (а.ц.) — атомы, радикалы, возбужденные молекулы — существенным оказывается взаимодействие этих центров со стенкой. Для изучения взаимодействия короткоживущих частиц с поверхностью часто применяют струевой метод ^(1, 2), причем практически всегда поток ламинарный, а скорость струи непостоянна по сечению реактора. Как нами показано в ⁽³⁾, влияние профиля скорости потока на кинетику реакции оказывается существенным для быстрых гомогенных реакций.

В настоящей работе рассмотрена кинетика реакций гибели активных центров на поверхности цилиндрического реактора в условиях потока Пуазейля $v = v_0(1 - r^2/R^2)$ и проведено сравнение с кинетикой реакций для «пistonного» потока $v = v_{cp} = 1/2 v_0$. Характеристическая длина установления профиля скорости потока $l = 0,24R \cdot Re$ (R — радиус реактора, Re — число Рейнольдса) обычно мала ⁽⁴⁾. Поэтому для описания гибели а.ц. на поверхности будем рассматривать обычное уравнение переноса в виде

$$v_0 \left(1 - \frac{r^2}{R^2}\right) \frac{\partial n}{\partial x} = D \left(\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial n}{\partial r} \right). \quad (1)$$

Здесь x, r — цилиндрические координаты, v_0 — максимальная скорость струи, D — коэффициент диффузии, n — концентрация а.ц. Граничное условие детально разобрано в ⁽⁵⁾ и обычно имеет вид

$$\left(D \frac{\partial n}{\partial r} \right)_{r=R} = - \left(\frac{ec}{4} n \right)_{r=R}, \quad (1')$$

где e — вероятность гибели а.ц. на стенке, c — средняя тепловая скорость а.ц. Кроме того, в силу симметрии задачи

$$\left(\partial n / \partial r \right)_{r=0} = 0. \quad (1'')$$

Нас будет интересовать затухающее при больших x решение, удовлетворяющее граничному условию $n(x \rightarrow \infty) = 0$. Введя безразмерные переменные и параметры $\rho = r/R$, $z = x/R$, $v = v_0 R/D$, $G = ecR/(4D)$, перейдем к уравнению

$$v(1 - \rho^2) \frac{\partial n}{\partial z} = \frac{\partial^2 n}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial n}{\partial \rho} + \frac{\partial^2 n}{\partial z^2} \quad (2)$$

и граничным условиям

$$\left(\frac{1}{n} \frac{\partial n}{\partial \rho} \right)_{\rho=1} = -G, \quad \left(\frac{\partial n}{\partial \rho} \right)_{\rho=0} = 0, \quad (2')$$

$$n(z \rightarrow \infty, \rho) = 0. \quad (2'')$$

Краевая задача (2) — (2'') решается тем же способом, как решалась задача о гомогенной реакции первого порядка в отсутствие гетерогенных

процессов ⁽³⁾. Проведя выкладки, аналогичные ⁽³⁾, получим

$$n(x, r) = n_0 \exp(-\mu x/R) \cdot \exp(-\lambda r^2/(2R^2)) \Phi(1/2 - \lambda/4 - \mu^2/(4\lambda); 1; (\lambda r^2/R^2)), \quad (3)$$

где $\Phi(1/2 - \lambda/4 - \mu^2/4\lambda, 1, \lambda r^2/R^2)$ — функция Куммера; $\lambda^2 = \mu\nu = \tau_{\text{диф}}/\tau_{\text{зат}}$, где $\tau_{\text{диф}} = R^2/D$ — характерное время диффузии в стенке, $\tau_{\text{зат}} = \frac{\mu}{R} v_0$ — характерное время спада концентрации, а λ находится из трансцендентного уравнения

$$\frac{(\frac{1}{2} - \lambda/4 - \mu^2/(4\lambda)) \Phi(\frac{3}{2} - \lambda/4 - \mu^2/(4\lambda), 2, \lambda)}{\Phi(\frac{1}{2} - \lambda/4 - \mu^2/(4\lambda), 1, \lambda)} = \frac{\lambda - G}{2\lambda}. \quad (4)$$

Из всего множества корней уравнения (4) будем выбирать наименьший положительный корень μ , отвечающий самому медленному спаду концентрации вдоль струи. Зона установления профиля концентрации имеет размер порядка R/μ . Решение (3) справедливо при $x > R/\mu$. Формула (4) может быть использована для нахождения вероятности гибели ε , поскольку она дает аналитическую зависимость величины $G = \varepsilon c R / (4D)$ от измеряемого показателя затухания μ .

Если не учитывать продольную диффузию, т. е. пренебречь членом $D \partial^2 n / \partial x^2$ в уравнении (1) по сравнению с конвективным переносом вещества, то решение (1) — (1'') примет вид

$$n(x, r) = n_0 \exp\left(-\mu \frac{x}{R}\right) \cdot \exp\left(-\lambda \frac{r^2}{2R^2}\right) \Phi\left(\frac{1}{2} - \lambda/4, 1, \lambda \frac{r^2}{R^2}\right), \quad (5)$$

$$\frac{(\frac{1}{2} - \lambda/4) \Phi(\frac{3}{2} - \lambda/4, 2, \lambda)}{\Phi(\frac{1}{2} - \lambda/4, 1, \lambda)} = \frac{\lambda - G}{2\lambda}. \quad (6)$$

Из сравнения решений видно, что пренебрежение продольной диффузией допустимо, когда

$$\mu^2 / (4\lambda) \ll 1/\lambda, \text{ т. е. } \mu \ll v_0 R / D = \tau_{\text{диф}} / \tau_{\text{пр}}, \quad (7)$$

где $\tau_{\text{пр}} = v_0 / R$ — время пролета расстояния R , $\tau_{\text{диф}} = R^2 / D$.

На рис. 1 на основе формулы (6) построен график $\lambda^2(G)$ для случая, когда продольной диффузией можно пренебречь (кривая 1).

Разлагая обе части (6) в ряд по λ и оставляя только члены порядка λ^2 , получаем $\lambda^2 = 4G$, или в размерных единицах

$$k_r = \varepsilon c / 2R, \quad (8)$$

где $k_r = \mu v_{\text{ср}} / R$ — эффективная константа скорости гетерогенной гибели, $v_{\text{ср}} = 1/2 v_0$ — средняя скорость потока. Формула (8) справедлива для $G = \frac{\varepsilon c R}{4D} = \frac{3}{4} \frac{\varepsilon R}{L} < 0,2$, где L — длина свободного пробега. Формула (8) совпадает с обычно используемым выражением для константы гетерогенной гибели в кинетической области, т. е. в случае медленной гибели а.ц. на стенке поперечная диффузия сглаживает профиль концентрации и затухание концентрации вдоль струи при наличии профиля Пуазейля происходит также, если бы поток двигался с постоянной по сечению средней скоростью. В диффузионной области $C \gg 1$ можно считать, что $n(x, r = R) = 0$ или, учитывая (5),

$$\Phi(1/2 - \lambda/4, 1, \lambda) = 0.$$

Наименьший корень этого уравнения, найденный с помощью таблиц функций Куммера есть $\lambda^2 = 7,425$, поэтому в диффузионной области

$$k_{\text{диф}} = \mu v_{\text{ср}} / R = 14,85 D / (4R^2). \quad (9)$$

Обычно для пистонного потока используется выражение

$$k_{\text{диф}} = 23,2 D / (4D^2). \quad (10)$$

Таким образом, в том случае, когда гибель лимитируется поперечной диффузией, существенным становится «выдувание» а.д. вдоль потока. На рис. 1 (кривая 2) для сравнения отложена зависимость $\lambda^2(G)$ для случая «пistonного» потока. Эта зависимость получена из решения задачи:

$$v_{\text{ср}} \frac{\partial n}{\partial x} = D \left(\frac{\partial^2 n}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial n}{\partial r} \right), \quad \left(\frac{1}{n} \frac{\partial n}{\partial r} \right)_{r=R} = -G/R. \quad (11)$$

На рис. 1 пунктиром показаны горизонтальные асимптоты, соответствующие диффузионной гибели.

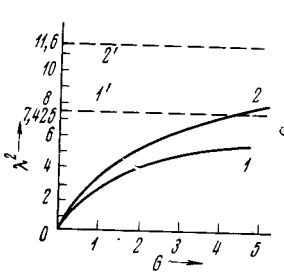


Рис. 1

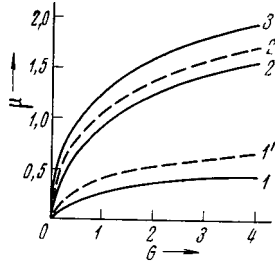


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость $\lambda^2 = \tau_{\text{диф}} / \tau_{\text{зат}}$ от $G = \varepsilon c R / (4D)$: 1 — для потока Пуазейля, 1' — асимптота; 2 — для pistonного потока, 2' — асимптота

Рис. 2. Зависимость показателя затухания μ от G для различных безразмерных значений скорости v : 1 — $v = 10$, 2 — $v = 1$, 3 — $v \ll 1$. Сплошные линии — для потока Пуазейля, пунктир — для pistonного потока

Прежде чем переходить к анализу кинетики гибели в условиях потока Пуазейля при учете продольной диффузии разберем аналогичный случай для pistonного потока:

$$v_{\text{ср}} \frac{\partial n}{\partial x} = D \left(\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial n}{\partial r} + \frac{\partial^2 n}{\partial r^2} \right) \quad (12)$$

с тем же граничным условием (1').

Нас по-прежнему интересует установившийся режим для больших z :

$$n = n_0 \exp \left(-\mu \frac{x}{R} \right) \cdot J_0 \left(\sqrt{\mu^2 + \frac{1}{2} v \mu} \frac{r}{R} \right), \quad (13)$$

$$\frac{\sqrt{\mu^2 + \frac{1}{2} v \mu} J_1 \sqrt{\mu^2 + \frac{1}{2} v \mu}}{J_0 \left(\sqrt{\mu^2 + \frac{1}{2} v \mu} \right)} = G. \quad (14)$$

Здесь J_0 и J_1 — функции Бесселя. Показатель затухания μ находится из трансцендентного уравнения (14). При пренебрежении продольной диффузии (14) переходит в

$$\frac{\lambda}{\sqrt{2}} J_1 \left(\frac{\lambda}{\sqrt{2}} \right) / J_0 \left(\frac{\lambda}{\sqrt{2}} \right) = G. \quad (15)$$

Вводимая обычно константа гетерогенной гибели получается из решения уравнения (15):

$$\frac{1}{2} \lambda^2 = R^2 k_r / D.$$

Из сравнения с (14) видно, что при учете продольной диффузии в случае pistonного потока

$$\mu^2 + \frac{1}{2} v \mu = R^2 k_r / D,$$

откуда

$$\frac{\mu}{R} = \sqrt{\left(\frac{v_{\text{ср}}}{2D} \right)^2 + \frac{k_2}{D} - \frac{v_{\text{ср}}}{2D}}. \quad (16)$$

Такой показатель затухания может быть получен для гибели а.ц. в объеме, описываемой уравнением

$$D d^2 n / dx^2 = v_{\text{ср}} dn / dx + k_r n.$$

Таким образом, для «пistonного» потока гетерогенная гибель и при наличии продольной диффузии может быть сведена к гибели в объеме эффективной константой, определяемой, как обычно, из уравнения (15).

Строгое решение для потока Пуазейля дается формулами (3), (4). Для $G \ll 1$ (кинетическая область) (4) можно представить в виде

$$(\lambda/2 - \lambda/4 - \mu^2/(4\lambda))(1 + \lambda/4) = \lambda/2 - G/(2\lambda),$$

что дает $\lambda^2 + 2\mu^2 = 4G$, или для размерных величин

$$\frac{\mu}{R} = \sqrt{\left(\frac{v_{\text{ср}}}{2D}\right)^2 + \frac{k_{\text{кин}}}{D}} - \frac{v_{\text{ср}}}{2D}, \quad k_{\text{кин}} = \frac{\varepsilon c}{2R},$$

что совпадает с (16).

Таким образом, применяемая формула (16) в случае потока Пуазейля справедлива лишь в кинетической области гибели активных центров, в то время как для «пistonного» потока она применима всегда. Легко получить условие пренебрежения продольной диффузией для гибели а.ц. в кинетической области через исходные параметры:

$$4 \frac{\varepsilon c}{2R} D \ll v_{\text{ср}}^2.$$

Для диффузионной области гибели активных центров пренебрежение продольной диффузией возможно при $v_0 R / D \gg \lambda_{\text{диф}} = 2,7$. На рис. 2 отложена зависимость показателя затухания $\mu(G)$ для потока Пуазейля при различных значениях безразмерной скорости v , которые сравниваются с теми же зависимостями для случая «пistonного» потока. Видно, что наибольшее расхождение получается в диффузионной области гибели а.ц. в случае, когда продольной диффузией можно пренебречь (см. формулы (9), (10)). Для случая $v \ll 1$ решение (4) совпадает с решением трансцендентного уравнения для «пistonного» потока: $\mu J_1(\mu) / J_0(\mu) = G$. В случае либо медленной гибели а.ц. (кинетическая область), либо малых скоростей потока соответственно поперечная или продольная диффузия сводят кинетику реакции в струе с пуазейлевым профилем к кинетике реакции в «пistonном» потоке.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
20 V 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. Abouaf, F. Legay, J. chim. phys., 63, 10, 1393 (1966). ² I. E. Morgan, H. I. Schiff, Canad. J. Chem., 41, 903 (1963). ³ Ю. М. Гершензон, В. Б. Розентейн и др., ДАН, 205, № 3 (1972). ⁴ С. М. Тарг, Основные задачи теории ламинарных течений, М.—Л., 1951. ⁵ Т. Н. Хазанович, Кинетика и катализ, 5, 1, 28 (1964).