

УДК 541

К. В. Шайтан
О. М. Полторак
А. Н. Пряхин

ВЫЧИСЛЕНИЕ ФАКТОРА ЭФФЕКТИВНОСТИ РЕАКЦИИ НА ПОВЕРХНОСТИ ЦИЛИНДРИЧЕСКОЙ ПОРЫ ДЛЯ ПЕРЕХОДНОЙ ОБЛАСТИ

Вычисление фактора эффективности для гетерогенных реакций представляет интерес по крайней мере с двух точек зрения. Во-первых, это позволяет прогнозировать скорость реакции на поверхностях пористых тел, если известна скорость реакции на единице поверхности и пористость катализатора [1]. Во-вторых, изучение кинетики каталитических реакций часто сопровождается диффузионными эффектами, затрудняющими определение кинетических параметров. Поэтому желательно уметь разделять диффузионные и чисто кинетические эффекты.

Удобной и достаточно правдоподобной моделью для теоретического исследования диффузионных ограничений может служить цилиндрическая пора [2, 3]. Из первого закона Фика следует, что наблюдаемая скорость реакции для половины открытой с обеих концов поры пропорциональна градиенту концентрации в устье поры:

$$v_n = -\pi r^2 D \left(\frac{\partial C}{\partial y} \right)_0, \quad (1)$$

где r — радиус поры, D — коэффициент диффузии реагента в поре.

Градиент концентрации в устье поры $(\partial C / \partial y)_0$ может быть найден из решения уравнения [3, 4]:

$$\frac{\partial^2 C}{\partial y^2} = \frac{2}{rD} v(C) \quad (2)$$

с граничными условиями

$$C = C_0 \text{ при } y = 0; \quad \frac{\partial C}{\partial y} = 0 \text{ при } y = L,$$

где C_0 — концентрация в устье поры, L — половина длины поры, $v(c)$ — скорость реакции на единице поверхности.

Отношение наблюдаемой скорости $v_n(C_0)$ к максимально возможной скорости $2\pi r L v(C_0)$ называется фактором эффективности

$$f = -Dr \left(\frac{\partial C}{\partial y} \right)_0 / 2Lv(c_0). \quad (3)$$

Отклонение f от 1 характеризует степень диффузионного торможения скорости реакции.

Фактор f точно вычислен для реакций нулевого и первого порядков Тиле [2] и Я. Б. Зельдовичем [3]. Трудность вычисления f в случае произвольных $v(c)$ обусловлена тем, что решения уравнения (2) не могут быть выражены через элементарные функции. Поэтому в послед-

нее время появились работы по вычислению фактора эффективности путем численного решения уравнения (2), на ЭВМ [5, 6]. Однако использование численных расчетов [5, 6] неудобно при решении обратной задачи: определении параметров $v(c)$ по известной зависимости $v_n(C_0)$. Предложенные рядом авторов решения задачи во внутренней диффузионной области (т. е. при $f \ll 1$) [4, 6, 7] решают этот вопрос лишь отчасти, так как при этом из рассмотрения выпадает практически важная переходная область.

Ниже рассмотрены приближенные решения двух типов. Во-первых, при $f \sim 1$ исследуется разложение фактора эффективности по степеням параметра Тиле, что позволяет для реакций произвольного порядка исследовать кинетическую и начало переходной области. Во-вторых, исследуется поправочный член к решению во внутренней диффузионной области, что позволяет определить пределы применимости этого решения и захватить часть переходной области. На конкретном примере $v(c)$ — функции Михаэлиса (или Ленгмюра) показано, что этих приближений практически достаточно, чтобы с необходимой точностью описать диффузионное торможение при любых значениях параметра Тиле.

Перейдем в уравнении (2) к удобным безразмерным переменным:

$$s = \frac{C}{C_0}; \quad z = y/L \quad w(s) = v(C)/v(C_0).$$

При этом получим

$$\frac{d^2s}{dz^2} = \lambda^2 w(s); \quad \begin{cases} s = 1, & z = 0 \\ \frac{ds}{dz} = 0; & z = 1, \end{cases} \quad (2')$$

где

$$\lambda^2 = 2v(C_0)L^2/rDC_0, \quad (4)$$

λ — безразмерный параметр, аналогичный параметру Тиле [3]. Величина f в этих переменных имеет вид:

$$f = -\frac{1}{\lambda^2} \left(\frac{ds}{dz} \right)_{z=0}. \quad (3')$$

При малых λ (т. е. незначительных диффузионных ограничениях) решение уравнения (2) естественно разложить в ряд по степеням λ^2 :

$$s(\lambda) = 1 + \gamma \left(\frac{ds}{d\gamma} \right)_{\lambda=0} + \frac{1}{2!} \gamma^2 \left(\frac{d^2s}{d\gamma^2} \right)_{\lambda=0} + \dots, \quad (5)$$

где $\gamma \equiv \lambda^2$. Разложив правую часть (2) по степеням λ^2

$$w(s) = 1 + \left(\frac{dw}{ds} \right)_{s=1} (s-1) + \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2w}{ds^2} \right)_{s=1} (s-1)^2 + \dots \quad (6)$$

и подставив (5) в (6), получим после группировки членов по степеням λ^2 уравнение (2) в виде:

$$\begin{aligned} \frac{d^2s}{dz^2} = & \lambda^2 + \lambda^4 \left(\frac{dw}{ds} \right)_{s=1} \left(\frac{ds}{d\gamma} \right)_{\lambda=0} + \lambda^6 \left\{ \frac{1}{2} \left(\frac{dw}{ds} \right)_{s=1} \left(\frac{d^2s}{d\gamma^2} \right)_{\lambda=0} + \right. \\ & \left. + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2w}{ds^2} \right)_{s=1} \left(\frac{ds}{d\gamma} \right)_{\lambda=0}^2 \right\} + \lambda^8 \left\{ \frac{1}{6} \left(\frac{dw}{ds} \right)_{s=1} \left(\frac{d^3s}{d\gamma^3} \right)_{\lambda=0} + \right. \\ & \left. + \frac{1}{6} \left(\frac{d^3w}{ds^3} \right)_{s=1} \left(\frac{ds}{d\gamma} \right)_{\lambda=0}^3 + \left(\frac{d^2w}{ds^2} \right)_{s=1} \left(\frac{d^2s}{d\gamma^2} \right)_{\lambda=0} \left(\frac{ds}{d\gamma} \right)_{\lambda=0} \right\} + \dots \quad (2'') \end{aligned}$$

Далее это уравнение решается методом итераций. В нулевом приближении $d^2s/dz^2=0$ или $s^{(0)}=1$. В этом приближении в уравнении (3) имеем неопределенность типа $0 \times \infty$, которая раскрывается следующим приближением:

$$\frac{d^2s}{dz^2} = \lambda^2 \text{ или } s^{(1)} = 1 - \lambda^2 z \left(1 - \frac{z}{2}\right).$$

Фактор f при этом равен 1: $f^{(1)}=1$.

Дифференцируя $s^{(1)}$ по λ^2 и подставляя в уравнение (2'), получим второе приближение

$$s^{(2)} = 1 - \lambda^2 z \left(1 - \frac{z}{2}\right) - \lambda^4 \left(\frac{dw}{ds}\right)_{s=1} \left(\frac{z^6}{6} - \frac{z^4}{24} - \frac{z}{3}\right).$$

Это дает поправку порядка λ^2 к фактору f :

$$f^{(2)} = 1 - \frac{1}{3} \lambda^2 \left(\frac{dw}{ds}\right)_{s=1}. \quad (7')$$

Продолжая итерации по четвертую включительно, получим еще два члена разложения f по степеням λ^2 :

$$f \approx 1 - \frac{1}{3} \lambda^2 \left(\frac{dw}{ds}\right)_{s=1} + \frac{2}{15} \lambda^4 \left[\left(\frac{dw}{ds}\right)_{s=1}^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2w}{ds^2}\right)_{s=1} \right] - \frac{1}{105} \lambda^6 \left[\frac{17}{3} \left(\frac{dw}{ds}\right)_{s=1}^3 - \frac{8}{3} \left(\frac{dw}{ds}\right)_{s=1} \left(\frac{d^2w}{ds^2}\right)_{s=1} - \left(\frac{d^3w}{ds^3}\right)_{s=1} \right]. \quad (7)$$

(Два первых поправочных члена аналогичного разложения для сферического зерна были получены недавно М. И. Темкиным [8].)

В случае реакций первого порядка формула (7) совпадает с разложением в ряд известной формулы Тиле:

$$f = \frac{th\lambda}{\lambda}.$$

Так как формула (7) описывает переход из кинетической области в переходную область, то из нее можно получить общий критерий протекания реакции в кинетической области (т. е. указать область значений параметров, при которых диффузионными эффектами можно пренебречь). При точности эксперимента $\sim 100\delta\%$ получаем в качестве критерия соотношение

$$\frac{1}{3} \lambda^2 \left(\frac{dw}{ds}\right)_{s=1} < \delta \quad (8)$$

при условии

$$\left| \left(\frac{dw}{ds}\right)^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2w}{ds^2}\right) \right|_{s=1} \ll \frac{5}{2} \frac{1}{\lambda^2} \left| \frac{dw}{ds} \right|_{s=1}, \quad (8')$$

которое указывает на быструю сходимость ряда (7). Второй и третий поправочные члены в (7) могут быть использованы для оценки точности первых двух членов разложения в переходной области.

В качестве примера, проясняющего возможности формулы (7), рассмотрим случай кинетики Михаэлиса — Ментена (или с точностью до смысла параметров — Ленгмюра — Хиншельвуда):

$$v_m(C) = \frac{V_m C}{K_m + C},$$

$$\omega_m(s) = \frac{(1+x_0)s}{1+x_0s}, \quad (9)$$

где $x_0 = \frac{C_0}{K_m}$. Параметр λ имеет вид:

$$\lambda_m = L \sqrt{\frac{2V_m}{rDK_m(1+x_0)}}$$

и

$$f_m \approx 1 - \frac{1}{3} \frac{h_1^2}{(1+x_0)^2} + \frac{2}{15} h_1^4 \frac{1-x_0}{(1+x_0)^4} - \frac{1}{105} \frac{h_1^6}{(1+x_0)^6} \left(\frac{17}{3} + \frac{16}{3} x_0 - 6x_0^2 \right), \quad (10)$$

где $h_1 = L \sqrt{2V_m/rDK_m}$ параметр Тиле для реакции первого порядка:

$$v(C) = \frac{V_m}{K_m} C.$$

При точности эксперимента 10% критерий кинетической области (8) переходит в

$$h_1 < 0,55(1+x_0) \quad (11)$$

и при $x_0 \rightarrow 0$ (11) совпадает с критерием Тиле для реакций первого порядка [3].

Как отмечалось выше, формула (11) справедлива при условии сходимости ряда (10). При больших x_0 ряд (10) переходит в

$$f_m \underset{x_0 \gg 1}{\approx} 1 - \frac{1}{x_0} \left(\frac{1}{3} h_0^2 + \frac{2}{15} h_0^4 - \frac{2}{35} h_0^6 + \dots \right), \quad (10')$$

где h_0 — параметр Тиле для реакций нулевого порядка:

$$h_0 = h_1/\sqrt{x_0} = L \sqrt{\frac{2V_m}{rDC_0}}. \quad (12)$$

Из формулы (10) видно, что при $h_0 > \sim \sqrt{2}$ члены ряда (10) становятся одного порядка и сходимость нарушается. Из сравнения формул (11) и (12) следует, что при точности 10%, начиная с $x_0 \sim 7$, необходимо пользоваться не критерием (11), а критерием:

$$h_0 < \sim \sqrt{2}, \quad (13)$$

совпадающим с аналогичным критерием для реакций нулевого порядка.

Рассмотрим далее поведение фактора f при больших λ . Известно, что градиент концентраций из уравнения (2) может быть выражен в виде:

$$\frac{ds}{dz} = -\lambda [\varphi(s) - \varphi(s_L)]^{1/2}, \quad (14)$$

где

$$\varphi(s) = 2 \int_0^s \omega(s) ds,$$

s_L — безразмерная концентрация в центре поры. Таким образом, вычисление градиента концентрации в устье поры (т. е. при $s=1$) сводит-

ся к вычислению концентрации в центре поры s_L . Чтобы найти s_L нужно решить дифференциальное уравнение (14) с соответствующим граничным условием $s(z=0)=1$. Однако во внутренней диффузионной области $s_L \ll 1$ и вторым слагаемым в (14) в первом приближении можно пренебречь. Отсюда сразу получаем [4—7]:

$$\left(\frac{ds}{dz}\right)_{z=0} \approx -\lambda \sqrt{\varphi(1)},$$

или

$$f \approx f_\infty = \frac{1}{\lambda} \sqrt{\varphi(1)}, \quad (15)$$

где f_∞ — внутридиффузионная асимптотика f . Отметим, что $f_\infty(\lambda) \geq f(\lambda)$. И может случиться так, что вычисленное значение f_∞ будет больше 1. В этом случае формула (15) неприменима, так как система не находится во внутренней диффузионной области.

Получим далее поправку к формуле (15), так как это, с одной стороны, позволит судить о точности данного приближения, а с другой стороны, даст возможность описать переход из внутренней диффузионной области в переходную область. Как видно из (14), искомая поправка связана с оценкой величины s_L . Из формулы (14) и граничного условия следует, что s_L удовлетворяет уравнению:

$$\int_{s_L}^1 \frac{ds}{\sqrt{\varphi(s) - \varphi(s_L)}} = \lambda. \quad (16)$$

В грубом приближении s_L может быть найдено из уравнения:

$$\int_{s_L}^1 \frac{ds}{\sqrt{\varphi(s)}} = \lambda.$$

При этом для кинетики первого порядка мы получили бы $s_L \sim e^{-\lambda}$, тогда как правильный результат — $s_L \sim 2e^{-\lambda}$. Эта разница обусловлена тем, что в указанном расчете мы пренебрегли вкладом корневой особенности в интеграл (16). Чтобы учесть этот вклад, разобьем область интегрирования на две и аппроксимируем в каждой из них подынтегральное выражение его асимптотикой при $s \sim s_L$ и $s \sim 1$ соответственно. Границу между областями интегрирования выберем так, чтобы точность определения интеграла по одной области не превосходила точности определения интеграла по другой области. В результате получим следующее приближенное уравнение для s_L :

$$\int_{s_L}^1 \frac{ds}{\sqrt{\varphi(s)}} + \frac{0,7}{\sqrt{\varphi(s_L)/s_L}} = \lambda. \quad (17)$$

Решая приближенное уравнение (17) относительно s_L и подставляя это значение в уравнение

$$f = f_\infty \sqrt{1 - \Delta}, \quad (18)$$

где $\Delta = \frac{\varphi(s_L)}{\varphi(1)}$, получим искомую поправку к формуле (15).

В случае кинетики Михаэлиса — Ментена имеем

$$\varphi_M(s) = \frac{2(1+x_0)}{x_0^2} [x_0 s - \ln(1+x_0 s)]$$

и

$$f_{\infty} = \frac{\sqrt{2}}{h_1} \frac{1+x_0}{x_0} \sqrt{x_0 - \ln(1+x_0)}. \quad (19)$$

Для оценки величины s_L из уравнения (17) воспользуемся аппроксимацией

$$\sqrt{x_0 - \ln(1+x_0)} \approx \frac{\frac{x_0}{\sqrt{2}}}{\sqrt{1 + \frac{2}{3} x_0}} \quad (x_0 < 10). \quad (20)$$

(Аналогичная численная аппроксимация с несколько иным коэффициентом предлагалась А. Я. Розовским в [9]. Однако коэффициент $2/3$

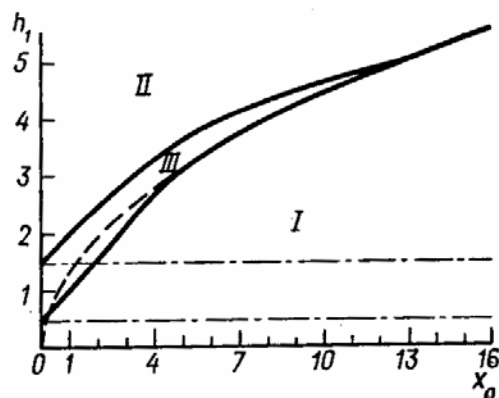


Рис. 1. Границы кинетической (I), внутренней диффузионной (II) и переходной (III) областей в случае кинетики Михаэлиса (Ленгмюра). — — — — $h_1 = \sqrt{2x_0}$ — граница кинетической и внутридиффузионной областей в случае кинетики нулевого порядка; — — — — — то же в случае кинетики первого порядка

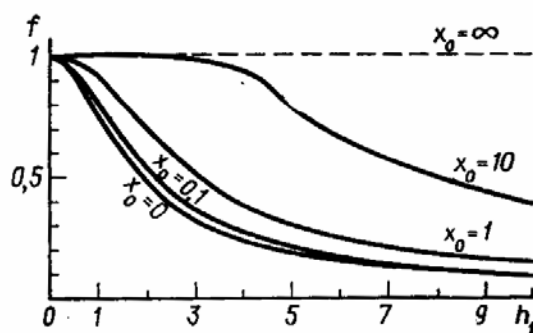


Рис. 2. Зависимость фактора эффективности для кинетики Михаэлиса (Ленгмюра) от параметра Тиле h_1 при различных значениях концентрации в устье поры. $x_0 = C_0/K_m$

более оправдан, так как при этом достигается большее соответствие рядов в правой и левой части (20)). Численная аппроксимация (20) вполне удовлетворительна до $x_0 \sim 10$. Из дальнейшего анализа будет видно, что при больших значениях x_0 искомая поправка не понадобится.

Проводя вычисления с помощью формулы (17), получим приближенную формулу для s_L при больших λ :

$$s_L \approx \frac{1,6}{x_0} \frac{\sqrt{1 + \frac{2}{3} x_0} - 1}{\sqrt{1 + \frac{2}{3} x_0} + 1} e^2 \sqrt{1 + \frac{2}{3} x_0} e^{-h_1}. \quad (2)$$

При $x_0 \rightarrow 0$ формула (21) переходит в $s_L \approx 2e^{-h_1}$, что соответствует значению s_L для кинетики первого порядка (таблица).

x_0	0	0,33	0,55	1	1,7	2,5	5	6,7	10
$s_L e^{h_1}$	2	2,12	2,3	2,7	3,3	4,2	7	10,6	18,2

Используя формулу (21), определим поправку Δ (18):

$$\Delta_m \approx_{s_L < 1} s_L^2 \left(1 + \frac{2}{3} x_0 \right). \quad (22)$$

При $\Delta_m < 0,2$, формула (19) работает с точностью 10%. Этот критерий совместно с формулами (11) и (13) позволяет определить границы кинетической, внутренней диффузионной и переходной областей (рис. 1).

На рис. 2 приведена зависимость фактора эффективности от параметра Тиле h_1 , рассчитанная по формулам (10) и (18)—(21). Эти результаты хорошо согласуются с результатами численных расчетов на ЭВМ [5, 6].

Применение полученных формул к решению обратной задачи: определению h_1 и K_m по зависимости $v_n(C_0)$ проведено в следующей статье [10].

ЛИТЕРАТУРА

1. Томас Дж., Томас У. Гетерогенный катализ. М., 1969.
2. Thiele F. W. «Ind. Eng. Chem.», 1939, 31, 916.
3. Зельдович Я. Б. ЖФХ, 1939, 13, 163.
4. Полтораков О. М., Прякин А. Н., Шайтан К. В. «Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия», 1975, 16, № 5, 536.
5. Santaram P. V., Tweedale A., Laidler K. I. «Canad. J. Chem.», 1970, 48, 1498.
6. Hamilton B. K., Gardner C. R., Colton C. K. «AIChE J.», 1974, 20, 503.
7. Розовский А. Я. «Кинетика и катализ», 1962, 3, 572.
8. Темкин М. И. «Кинетика и катализ», 1975, 16, 504.
9. Розовский А. Я., Щекин В. В. «Кинетика и катализ», 1960, 1, 313.
10. Шайтан В. К., Полтораков О. М. «Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия», 1978, 19, № 4, 489.

Поступила в редакцию
8.4 1977 г.
Кафедра
физической химии

К. В. Shaitan
О. М. Poltorak
А. Н. Pryakhin

CALCULATION OF THE EFFICIENCY FACTOR OF
REACTION ON THE CYLINDRIC PORE SURFACE
IN TRANSITION REGION

Summary

The asymptotic equations for the efficiency factor have been derived. The corresponding calculations were performed in the case of Michaelis—Menten kinetics.