

УДК 541.

О. М. ПОЛТОРАК, А. Н. ПРЯХИН, К. В. ШАЙТАН

ОБ ОДНОМ ОБЩЕМ ПОДХОДЕ К РЕШЕНИЮ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАДАЧ ВО ВНУТРЕННЕЙ ДИФФУЗИОННОЙ ОБЛАСТИ

Стационарная скорость односубстратной каталитической реакции v , которая в кинетической области зависит от концентрации реагента c по некоторому закону

$$v_{\text{кин}} = v(c), \quad (1)$$

при наличии диффузионных ограничений может быть найдена из решения дифференциального уравнения

$$D_{\text{эф}} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = v(c),$$

где $D_{\text{эф}}$ — эффективный коэффициент диффузии реагирующего вещества внутри катализатора, а x — расстояние по нормали от поверхности катализатора. При соответствующих граничных условиях решение этого уравнения дает распределение концентрации реагента в пространстве, а следовательно и скорости реакции в каждой точке катализатора. Для единичной поры катализатора диаметром $2r$ и длиной $2L$ приведенное уравнение приобретает вид [1]

$$\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = \frac{2}{rD} v(c) \quad (2)$$

с естественными граничными условиями, предложенными Тиле [1]:

$$\begin{aligned} c &= c_0 & \text{при } x &= 0 \text{ (устье поры),} \\ \frac{\partial c}{\partial x} &= 0 & \text{при } x &= L \text{ (центр поры).} \end{aligned} \quad (3)$$

Во внутренней диффузионной области концентрация реагента быстро уменьшается до пренебрежимо малых значений, что отвечает граничным условиям, рассмотренным Зельдовичем [2]:

$$\begin{aligned} c &= c_0 & \text{при } x &= 0, \\ c &= 0 & \text{при } x &= L. \end{aligned} \quad (4)$$

(Несущественным отличием работы [2] было рассмотрение катализатора как квазинепрерывной среды с коэффициентом диффузии реагента $D_{эфф}$, зависящим от размера пор и текстуры образца.)

Краевые задачи Тиле и Зельдовича удается решить в элементарных функциях только для простейших кинетических уравнений $v(c)$, что сильно ограничивает возможности кинетического анализа каталитических реакций [3].

Вместе с тем во внутренней диффузионной области нет необходимости решать уравнения второго порядка (2), и сравнительно нетрудно получить приближенное аналитическое решение практически для любого вида применяемых в катализе функций $v(c)$. Это обусловлено тем, что практически трудно достижимое общее решение уравнения (2), определяющее функцию $c(x)$ для данной краевой задачи, в действительности используется в очень ограниченной степени. Реально необходимо определить градиент концентрации в устье поры

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0},$$

поскольку наблюдаемая скорость реакции для половины поры всегда равна диффузионному потоку через ее устье:

$$v_{набл} = -\pi r^2 D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0},$$

а градиент концентрации можно найти из решения дифференциального уравнения первого порядка.

Покажем, как для широкого класса функций $v(c)$ определить искомую величину $\left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0}$. Если использовать соотношение

$$2 \frac{dc}{dx} \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = \frac{d}{dx} \left[\left(\frac{dc}{dx} \right)^2 \right],$$

то исходное дифференциальное уравнение (2) легко преобразовать к виду

$$\frac{d}{dx} \left[\left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)^2 \right] = \frac{4}{rD} v_{кин}(c) \frac{dc}{dx}. \quad (5)$$

Это позволяет определить градиент концентрации как функцию величины x с использованием уравнения

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)^2 = \frac{4}{rD} \int_{c_L}^{c(x)} v_{кин}(c) dc. \quad (6)$$

Для устья поры, $x=0$ и градиент концентрации (поскольку он отрицателен) равен

$$-\left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) \Big|_{x=0} = \frac{2}{\sqrt{rD}} \sqrt{\int_{c_L}^{c_0} v(c) dc}.$$

При отсутствии общего решения уравнения (2) величина c_L в общем виде определяется для двух областей:

$$c_L \simeq c_0 \quad (\text{переходная область}),$$

$$c_L \ll c_0 \quad (\text{внутренняя диффузионная область}).$$

Для внутренней диффузионной области, представляющей большой интерес в катализе, концентрация реагента быстро убывает при продвижении вдоль поры. Правую часть уравнения (6) тогда можно разложить в ряд по степеням малого параметра $\frac{c_L}{c_0}$ и ограничиться первым членом разложения. Это дает искомое решение в виде

$$-\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)\Big|_{x=0} \approx \frac{2}{\sqrt{rD}} \sqrt{\int_0^{c_0} v_{\text{кин}}(c) dc}, \quad (7)$$

откуда для скорости реакции получаем (для половины поры)

$$v_{\text{набл}} = -\pi r^2 D \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)\Big|_{x=0} = 2\pi r \sqrt{rD \int_0^{c_0} v_{\text{кин}}(c) dc}.$$

Интеграл в правой части уравнения сравнительно просто вычислить для большинства применяемых в катализе функций $v_{\text{кин}}(c)$, что и определяет практическую ценность полученного уравнения (7). Таким образом, для решения кинетических задач во внутренней диффузионной области нет необходимости искать часто отсутствующее в элементарных функциях решение уравнения (2) или решать его численными методами [4], определяя распределение концентрации по элементарной поре катализатора. Здесь достаточно ограничиться нахождением градиента концентрации с помощью уравнения (5) и воспользоваться общим решением (7).

Для конкретности рассмотрим выражение для скорости реакции, отвечающее уравнению Михаэлиса — Ментен

$$v_{\text{кин}} = \frac{V_{\text{max}}^0 c}{K_m + c}. \quad (8)$$

Здесь V_{max}^0 — максимальная скорость реакции на единицу поверхности катализатора при насыщающих концентрациях субстрата, а K_m — константа Михаэлиса. Это уравнение с эффективными значениями V_{max} и K_m описывает многие случаи ферментативного катализа. С точностью до небольших различий в трактовке физического смысла кинетических постоянных V_{max} и K_m , уравнение (8) совпадает с кинетическим уравнением схемы Ленгмюра—Гиншельвуда для однокомпонентной каталитической реакции на однородной поверхности. Подставляя выражение $v_{\text{кин}}$ из (8) в (7) после интегрирования находим градиент концентрации в устье поры

$$-\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)\Big|_{x=0} = 2 \sqrt{\frac{V_{\text{max}}^0 K_m}{rD} \left[\frac{c_0}{K_m} - \ln \left(1 + \frac{c_0}{K_m} \right) \right]}. \quad (9)$$

Скорость реакции во внутренней диффузионной области (для половины поры) составляет

$$v_{\text{набл}} = 2\pi r \sqrt{rD V_{\text{max}}^0 K_m [x - \ln(1+x)]}, \quad (10)$$

где

$$x \equiv \frac{c_0}{K_m}.$$

Для разбираемой задачи эффективность катализатора, как обычно, можно определить с помощью фактора

$$f_M = \frac{v_{\text{набл}}}{v_{\text{кин}}} = \frac{2\pi r \sqrt{r D V_{\text{max}}^0 K_m [x - \ln(1+x)]}}{2\pi r L V_{\text{max}}^0 \frac{x}{1+x}}, \quad (11)$$

так как согласно (8) для половины поры с площадью поверхности $2\pi r L$

$$v_{\text{кин}} = 2\pi r L V_{\text{max}}^0 \frac{x}{1+x}.$$

Здесь, как и прежде, через x обозначена безразмерная величина концентрации c/K_m .

Параметр Тиле h , численное значение которого позволяет указать на протекание реакции в кинетической, переходной или внутренней диффузионной области для степенных функций $v_{\text{кин}}(c)$, может быть записан с точностью до небольшой постоянной порядка 1 (без решения уравнения (2)), исходя только из вида дифференциального уравнения (2), путем его приведения к безразмерному виду

$$h_n \equiv L \sqrt{\frac{2k_{\text{кин}}}{rD} c_0^{n-1}} \quad (12)$$

при

$$v_{\text{кин}} = k_{\text{кин}} c^n.$$

Для произвольной функции $v(c)$ в переходной области (вблизи кинетической) это сделано в [5]. Для уравнения Михаэлиса (8), описывающего в кинетической области скорость реакции переменного порядка, для определения h_n можно использовать полученное решение, определив h_n с помощью соотношения

$$h_M \equiv f^{-1} = L \sqrt{\frac{V_{\text{max}}}{2DrK_m} \left\{ \left(1 + \frac{1}{x_0} \right) \sqrt{x_0 - \ln(1+x_0)} \right\}^{-1}}, \quad (13)$$

где $x_0 = \frac{c_0}{K_m}$.

Уравнения (10) и (13) в предельных случаях переходят в известные простые выражения для макрокинетической скорости и величин h_n для реакций первого, нулевого и дробного порядков. При $x_0 \ll 1$ $h_M = h_1$, а (10) после замены $\ln(1+x)$ на $x - \frac{x^2}{2}$ переходит в известное уравнение Тиле—Зельдовича (для $h_1 > 2$)

$$v_{\text{набл}}^{(1)} = \pi r c_0 \sqrt{\frac{2r V_{\text{max}}^0 D}{K_m}} = \pi r c_0 \sqrt{2r k_1 D},$$

так как согласно (8) в области первого порядка константа скорости k_1 равна

$$k_1 = \frac{V_{\text{max}}^0}{K_m}.$$

При $x_0 \gg 1$ $h_M = h_0$, а (10), если пренебречь $\ln x$ по сравнению с x , переходит в уравнение Тиле для реакции нулевого порядка (при $h_0 > \sqrt{2}$)

$$v_{\text{набл}}^{(0)} = 2\pi r \sqrt{rDV_{\text{max}}^0 c_0} = 2\pi r \sqrt{rDk_0 c_0},$$

поскольку величина V_{max}^0 в уравнении Михаэлиса является константой скорости реакции в области нулевого порядка.

В области $x_0 \sim 1$ уравнение Михаэлиса можно аппроксимировать степенной функцией порядка $x^{\frac{1}{2}}$, так как при $x \approx 1$

$$\frac{x}{1+x} \approx \frac{x^{\frac{1}{2}}}{2}.$$

Согласно (8) скорость реакции половинного порядка запишется через кинетические константы уравнения Михаэлиса в виде

$$v_{\text{кин}}(c) \simeq \frac{V_{\text{max}}}{2K_m^{1/2}} c^{1/2} \quad \text{при } c_0 \approx K_m. \quad (14)$$

Используя (14) и общее уравнение (7), получаем для градиента в устье поры и общей скорости реакции во внутренней диффузионной области следующее выражение:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0} = - \frac{2}{\sqrt{3}} \sqrt{\frac{V_{\text{max}}}{rDK_m^{1/2}}} \cdot c_0^{3/4} \quad (15)$$

и

$$v_{\text{набл}} = \frac{2\pi r}{\sqrt{3}} \sqrt{\frac{rDV_{\text{max}}}{K_m^{1/2}}} \cdot c_0^{3/4}. \quad (16)$$

Деля (16) на скорость реакции в кинетической области, равную

$$v_{\text{кин}} = 2\pi rL \frac{V_{\text{max}}}{2K_m^{1/2}} \cdot c_0^{1/2},$$

находим значение доли эффективной поверхности

$$f_{1/2} = \frac{2}{\sqrt{3}} \cdot \frac{1}{L \sqrt{\frac{2k_{1/2}}{rDc_0^{1/2}}}} = \frac{2}{\sqrt{3}} \cdot \frac{1}{h_{1/2}}, \quad (17)$$

где величина $\frac{V_{\text{max}}}{2K_m^{1/2}}$ заменена на $k_{1/2}$, общее выражение для константы скорости половинного порядка.

Параметр Тиле для реакции половинного порядка $h_{1/2}$ здесь определен по общему для степенных функций выражению (12). Если в уравнениях (10) и (13) положить $x_0=1$, мы получим выражения довольно близкие, но несколько отличающиеся от (16) и (17). На этом расхождении необходимо остановиться, так как оно носит принципиальный характер.

Согласно общему решению (7) значение градиента концентрации в устье поры определяется величиной интеграла

$$\int_0^c v_{\text{кин}}(c) dc,$$

где c изменяется во всем интервале от 0 до c . Хотя сама функция $v_{\text{кин}}(c)$ в области, близкой $c=K_m$, и может быть аппроксимирована степенной функцией

$$V(c) = \frac{V_{\text{max}}}{2K_m^{1/2}} \cdot c^{1/2},$$

значение интегралов

$$\int_0^{c_0} \frac{V_{\text{max}}}{2K_m} \cdot c^{1/2} dc \quad \text{и} \quad \int_0^{c_0} \frac{V_{\text{max}} c dc}{K_m + c} \quad \text{при} \quad c_0 \approx K_m$$

будут различными, так как при продвижении в глубь поры величина c падает практически до 0 и условие аппроксимации функции (8) функцией (14) нарушается. Это приводит к некоторому изменению величины градиента концентрации в устье поры. Различным окажется даже эффективный порядок реакции, протекающей при концентрациях $c_0 \approx K_m$, когда используются точные выражения (8) и его аппроксимация (14). Действительно, из (16) вытекает, что для реакции половинного порядка в кинетической области

$$v = k_{1/2} c^{1/2},$$

во внутридиффузионной области он равен $3/4$, что отвечает уравнению Тиле—Зельдовича

$$n_{\text{эфф}} = \frac{n_{\text{кин}} + 1}{2},$$

что справедливо только для степенных выражений вида

$$v_{\text{кин}} = k_n c^n,$$

но не для произвольных $v(c)$. В этом можно убедиться следующим образом. Раскладывая $\ln v_{\text{набл}}$, где $v_{\text{набл}}$ определено уравнением (10), в ряд по степеням $\ln x$ около точки $x=1$ получаем

$$x \approx 1; \quad \ln v_{\text{набл}} \simeq \text{const} + \frac{1}{4(1 - \ln 2)} \ln x = \text{const} + 0,813 \ln x,$$

а для скорости реакции

$$x \approx 1; \quad v_{\text{набл}} = 4\pi r^{\frac{3}{2}} D^{\frac{1}{2}} V_{\text{max}}^{\frac{1}{2}} K_m^{\frac{1}{2}} \sqrt{(1 - \ln 2) \left(\frac{c_0}{K_m} \right)^{\frac{1}{2(1 - \ln 2)}}}. \quad (18)$$

Таким образом, если скорость каталитической реакции в кинетической области описывается уравнением Михаэлиса, то в области половинного порядка (14) во внутренней диффузионной области порядок реакции окажется равным 0,813, а не 0,75. Как мы вскоре убедимся, это расхождение является весьма существенным.

Отметим, что проведенный анализ справедлив только при

$$\frac{c_L}{c_0} \ll 1.$$

Это накладывает некоторые ограничения на решение, получаемое при $c_0 \gg K_m$, так как при всех c_0 реакция должна протекать во внутренней диффузионной области, а согласно (8) скорость с ростом c_0 стремится

к пределу. Подробнее эти вопросы разбираются в следующей работе, но отметим только, что неограниченно возрастающая согласно (10) скорость реакции достигает своей предельной величины при

$$c_0 \approx \frac{V_{\max}^0}{rD} L^2,$$

т. е. (10) может применяться только при концентрациях, заметно меньших этой величины.

В связи с определением постоянной Михаэлиса в диффузионной области возникает вопрос о точности аппроксимации функций $v_{\text{кин}}(c)$ и $v_{\text{набл}}(c)$ теми или иными степенными функциями в соответствующих интервалах изменения $\frac{c}{K_m}$. Уравнение Михаэлиса (8) является уравнением непрерывно изменяющегося порядка. Порядки реакции 1, $1/2$ и 0 отвечают только трем «точкам»:

$$x = \frac{c}{K_m} = 0; \quad x = 1 \quad \text{и} \quad x = \infty.$$

При конечной погрешности эксперимента $\delta = \frac{|\Delta v|}{v}$ эти точки расширяются в некоторые области, величины которых описываются уравнениями: для 1-го порядка

$$x = \frac{c_0}{K_m} < \delta \quad \text{или} \quad c_0 < \delta K_m, \quad (19)$$

для $1/2$ -го порядка

$$1 + 4\delta - 2\sqrt{2\delta} < \frac{c_0}{K_m} < 1 + 4\delta + 2\sqrt{2\delta} \quad (\delta \ll 1), \quad (20)$$

для 0-го порядка

$$x > \delta^{-1} \quad \text{или} \quad c_0 > \frac{K_m}{\delta}. \quad (21)$$

Соответствие функции $v_{\text{набл}}(c)$ различным порядкам во внутренней диффузионной области определяется свойствами $\sqrt{x - \ln(1+x)}$. Получаемые при этом довольно громоздкие выражения приводят к следующим результатам. Если в виде верхнего индекса при c_0 указать порядок реакции во внутренней диффузионной области, то при погрешности измерения $v_{\text{набл}}$ равной $\delta = 0,02$

$$c_0^{(1)} \leq 0,1K_m, \quad 0,5K_m \leq c_0^{(0,813)} \leq 2K_m, \quad c_0^{(0,5)} \geq 100K_m;$$

при $\delta = 0,05$

$$c_0^{(1)} < 0,2K_m, \quad 0,4K_m \leq c_0^{(0,813)} \leq 3K_m, \quad c_0^{(0,5)} \geq 35K_m;$$

при $\delta = 0,1$

$$c_0^{(1)} \leq 0,35K_m, \quad 0,25K_m \leq c_0^{(0,813)} \leq 4K_m, \quad c_0^{(0,5)} \geq 15K_m.$$

Наиболее важным в данном аспекте отличием функции $\sqrt{x - \ln(1+x)}$ от функции Михаэлиса явилось то, что сравнительно узкие для кинетического уравнения (8) интервалы порядков реакции 1, $1/2$ и 0 во внутренней диффузионной области растягиваются при $\delta \sim 0,05$ в более протяженные интервалы, допускающие надежную экстраполяцию (10) тремя степенными функциями порядков 1, 0,813

и 0,5. Это значительно облегчает определение кинетических параметров уравнения Михаэлиса из данных по кинетике реакций, протекающих во внутренней диффузионной области.

ЛИТЕРАТУРА

1. Thiele E. W. Ind. Eng. Chem., 31, 916, 1939.
2. Зельдович Я. Б. ЖФХ, 13, 163, 1939.
3. Розовский А. Я. Кинетика и катализ, 11, 357, 1970.
4. Sandaram P. V., Tweedale A., Laidler K. I. Canad. J. Chem. 48, 1498, 1970.
5. Темкин М. И. Кинетика и катализ, 16, 504, 1975.

Поступила в редакцию
12.2 1975 г.

Кафедра
физической химии

O. M. Poltorak, A. N. Pryakhin, K. V. Shaitan

ON THE GENERAL APPROACH TO SOLUTION OF KINETIC EQUATIONS IN THE INTERNAL DIFFUSION REGION

Summary

The proposed method for the solution of kinetic equations in the internal diffusion region is based on the determination of concentration gradient of substrate from the first order differential equation [6]. The obtained solution [7] was applied to the Michaelis or Langmuir-Hinshelwood kinetic equations in the form [10].

The problem of the approximation of these functions by the C^n expressions was examined. The approximation with the use of $C^{1/2}$ was shown to be incorrect in the important region of concentrations near $C \simeq K_m$.