

Член-корреспондент АН СССР В. Г. ЛЕВИЧ, А. М. БРОДСКИЙ

**ТЕОРИЯ ГОМОГЕННО-ГЕТЕРОГЕННЫХ РАДИКАЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ
В ТУРБУЛЕНТНОМ ПОТОКЕ**

В статье (1) была развита общая теория гомогенно-гетерогенных реакций в движущихся средах. Однако для получения более конкретных результатов необходимо положить в основу теории достаточно детальную схему химических превращений.

Одним из весьма интересных случаев гомогенно-гетерогенных реакций является случай радикально-цепных реакций с зарождением и (или) гибелью радикалов на поверхностях реакционного сосуда*. Как известно, в некоторых практически интересных реакциях этого типа при проведении лабораторных опытов обнаружено существенное влияние отношения поверхность — объем реактора, а также зависимость суммарной скорости от природы стенки. В качестве одного из наиболее важных примеров можно указать реакции жидкофазного окисления углеводородов (2). Необходимо подчеркнуть, что в действительности на ход подобных реакций должно влиять не только значение указанного отношения, но также и движение

Таблица 1

Модельная схема радикальных реакций

| Реакция | Закон скорости реакции | |
|--|------------------------|---------------------|
| | в объеме | на поверхности |
| Зарождение $a \rightarrow 2r$ | $k_I a$ | $\kappa_I a_s$ |
| Разветвление $r + a \rightarrow 3r$ | $k_{II} ar$ | — |
| Основная реакция в объеме $r \rightarrow b + r$ | $k_{III} r$ | — |
| Побочная реакция на стенке $r \rightarrow b' + r$ | — | $\kappa_{III} r_s$ |
| Обрыв цепей $2r \rightarrow a'$ | $k_{IV} r^2$ | $\kappa_{IV} r_s^2$ |

жидкости (3), определяющее при достаточно быстрых потоках скорость поставки и увода радикалов к поверхности. Это обстоятельство должно быть особенно существенным при переходе к проведению процессов в больших технических масштабах.

Мы рассмотрим здесь соответствующий процесс в условиях одномерного протяженного (трубчатого) реактора при очень больших значениях среднего по сечению числа Пекле $\bar{u}R/D_r$, где \bar{u} — средняя скорость жидкости, R — радиус трубы, D_r — коэффициент диффузии радикалов. Выбор такой системы отвечает реальной ситуации при технической реализации большинства крупномасштабных процессов.

Для сохранения основных черт рассматриваемых явлений в этом случае можно при общем обсуждении не различать отдельных радикалов, считая, что реакции замещения идут достаточно быстро, и обозначить со-

* Задача о влиянии диффузии активных центров на скорость реакции в покоящейся среде и в ламинарном потоке рассматривалась в работах ряда авторов (4-6), начиная с первых исследований Н. Н. Семенова (7).

вокупность радикалов через g . Модельную схему реакций, включающую разветвление, можно соответственно взять в виде, представленном в табл. 1.

При этом можно ограничиться случаем постоянной по сечению температуры и считать коэффициенты диффузии всех рассматриваемых веществ равными по порядку величины. Буквами a и b , b' обозначены соответственно исходный и конечные продукты. Вещества и их концентрации обозначены одинаковыми буквами. На основании результатов работы (1) можно разбить всю внутренность трубчатого реактора на основную область и диффузионный пограничный слой толщиной δ_r . В последнем можно пренебречь объемными реакциями и записать осредненное уравнение сохранения для основной области (вне пограничного слоя) в виде

$$\bar{u} \frac{\partial b_v}{\partial x} = k_{III} r_v, \quad (1)$$

$$\bar{u} \frac{\partial b'_v}{\partial x} = \frac{1}{R} j'_b, \quad (1')$$

$$\bar{u} \frac{\partial r_v}{\partial x} = 2k_I a_v + 2k_{II} a_v r_v - k_{IV} r_v^2 - \frac{1}{R} D_r \frac{r_v - r_s}{\delta_r}. \quad (2)$$

Индексы v и s в (1) — (2) обозначают, что величины взяты соответственно в основной области и у поверхности. Концентрациям радикалов и продукта реакции b' у поверхности определяются граничными условиями рассмотренного в (1) вида:

$$D_r \frac{r_v - r_s}{\delta_r} = -\kappa_I a_v + \kappa_{IV} r_s^2, \quad (3)$$

$$D_{b'} \frac{b'_v - b'_s}{\delta_{b'}} = \kappa_{III} r_s,$$

где δ_r и $\delta_{b'}$ — толщины диффузионных слоев радикалов и продукта b' .

В случае * турбулентного режима течения в трубе для δ_i можно написать (3)

$$\delta_i \sim \text{Pr}^{3/4} D_i / \sqrt{k_f} \quad \bar{u} \text{ — гладкая поверхность,} \quad (4)^*$$

$$\delta_i \sim \frac{(v_i D_i)^{1/4} h^{1/2}}{\sqrt{k_{\text{шер}} \bar{u}^{1/2}}} \lesssim h \text{ — шероховатая поверхность с масштабом } h. \quad (4a)$$

В ламинарном потоке, но при больших числах Пекле соответственно

$$\delta_i \sim \frac{1}{(\text{Re Pr})^{1/3}} \sqrt{R^2 x} \text{ при } x > \text{Re Pr} R, \quad (5)$$

$$\delta_i \sim \frac{1}{(\text{Pr})^{1/2}} \sqrt{\frac{v_i x}{u}} \text{ — входной участок, } x < \text{Re Pr} R. \quad (5')$$

Для реакций радикалов, ввиду их большой реакционной способности, во многих случаях величина $\partial r_v / \partial x$ в уравнении (2) может быть положена приблизительно равной нулю (метод квазистационарных концентраций промежуточных продуктов). Таким образом мы приходим к системе уравнений (1), (1') и (2), эквивалентной уравнению реактора идеального вытеснения с конкретным законом образования конечных продуктов b и b' , зависящим от гидродинамики реактора. Опуская в (2) производную и под-

* Все рассуждения ведутся для трубы настолько большого диаметра, что можно пренебречь кривизной. Однако формулы по-существу до конкретизации δ_i сохраняют свой вид для протяженного реактора произвольной формы.

ставляя значение r_s из первого из уравнений (3), находим уравнение баланса радикалов:

$$2k_{\text{I}}a_v + 4k_{\text{II}}a_v r_v + \frac{1}{R} \kappa_{\text{I}} a_v = k_{\text{IV}} r_v^2 + \frac{1}{R} \kappa_{\text{IV}} \left[-\frac{D_{\text{r}}}{2\delta_{\text{r}} \kappa_{\text{IV}}} + \sqrt{\left(\frac{D_{\text{r}}}{2\delta_{\text{r}} \kappa_{\text{IV}}}\right)^2 + \frac{\kappa_{\text{I}} a_v}{\kappa_{\text{IV}}} + \frac{D_{\text{r}} r_v}{\delta_{\text{r}} \kappa_{\text{IV}}}} \right]^2. \quad (6)$$

Получающиеся простые, но несколько громоздкие формулы могут быть упрощены в различных предельных случаях. Рассмотрим прежде всего взаимоотношение между рекомбинацией в объеме и на поверхности. Из (6) ясно, что реакцией поверхностной рекомбинации всегда можно пренебречь, если радиус R трубы удовлетворяет условию

$$R \gg \frac{\kappa_{\text{IV}}}{k_{\text{IV}}} \frac{[-D_{\text{r}} / 2\delta_{\text{r}} \kappa_{\text{IV}} + \sqrt{(D_{\text{r}} / 2\delta_{\text{r}} \kappa_{\text{IV}})^2 + \kappa_{\text{I}} a_v / \kappa_{\text{IV}} + D_{\text{r}} r_v / \delta_{\text{r}} \kappa_{\text{IV}}}]^2}{r_v^2}. \quad (7)$$

Это условие выполнено, если выполнено неравенство

$$\frac{R\delta_{\text{r}}}{D_{\text{r}}} \gg \frac{1}{k_{\text{I}} a_v / r + k_{\text{II}} a_v}. \quad (8)$$

Неравенство (8) имеет очевидный смысл: отношение среднего времени диффузионного прохождения расстояния R к среднему времени генерации радикалов в объеме должно быть велико. При выполнении неравенства, обратного (7), можно пренебречь рекомбинацией радикалов в объеме.

Аналогично зарождением и разветвлением в объеме можно пренебречь только если

$$R < \kappa_{\text{I}} / (k_{\text{I}} + k_{\text{II}} r_v). \quad (9)$$

В случае выполнения обратного неравенства можно, наоборот, пренебречь зарождением радикалов на стенке.

В качестве примера рассмотрим предельный случай, когда радикалы не образуются на стенке ($\kappa_{\text{I}} = 0$) и в то же время константа скорости гибели радикалов на стенке κ_{IV} очень велика. Из (3) находим в этом случае

$$r_s \cong -\left(\frac{D_{\text{r}}}{2\kappa_{\text{IV}}\delta_{\text{r}}}\right) \left[-1 + \sqrt{1 - \frac{4\kappa_{\text{IV}} - \delta_{\text{r}} r_v}{D_{\text{r}}}}\right] \cong \left(\frac{D_{\text{r}} r_v}{\kappa_{\text{IV}}\delta_{\text{r}}}\right)^{1/2} \ll r_v. \quad (10)$$

При этом предполагается, что R достаточно велико и

$$r_v > D_{\text{r}} / \delta_{\text{r}} \kappa_{\text{IV}}.$$

Формула (6) в рассматриваемом случае при дополнительном предположении сильного разветвления (второе слагаемое правой части (6) много больше первого) дает

$$r_v = \left(2k_{\text{II}}a_v - \frac{1}{R} \frac{D_{\text{r}}}{\delta_{\text{r}}}\right) / k_{\text{IV}}. \quad (11)$$

При этом из (1), (1') и (3) имеем (см. также (1))

$$\bar{u} \frac{\partial b_v}{\partial x} = 2k_{\text{III}} \left(k_{\text{II}}a_v - \frac{1}{2R} \frac{D_{\text{r}}}{\delta_{\text{r}}}\right) / k_{\text{IV}}, \quad (12)$$

$$\bar{u} \frac{\partial b'_v}{\partial x} = \frac{1}{R} \kappa_{\text{III}} \left(\frac{D_{\text{r}} r_v}{\kappa_{\text{IV}}\delta_{\text{r}}}\right)^{1/2}. \quad (13)$$

Поскольку a_v связано с b_v и b'_v стехиометрическими соотношениями, скорость расхода a_v выражается через скорость образования b_v и b'_v . Раз-

делив (12) на (13), с учетом (11) находим для нашего предельного случая соотношение между скоростями образования b_v и b_v'

$$\frac{\partial b_v}{\partial b_v'} = \frac{R}{2} \frac{k_{III}}{k_{IV}} \left(\frac{\delta_r k_{IV}}{D_r} \right)^{1/2} \sqrt{\left(2k_{II} a_v - \frac{1}{R} \frac{D_r}{\delta_r} \right) / k_{IV}} \quad (14)$$

Указанный выше предельный случай весьма близок, по-видимому, к реализующемуся в достаточно больших аппаратах при окислении.

Мы не будем здесь рассматривать другие частные случаи, когда общая формула (6) допускает упрощения. Соответствующие вычисления не представляют никакого труда. Мы лишь подчеркнем, что из общих соотношений можно сделать следующие выводы.

Соотношение между основным и побочным продуктами, соотношение между обрывом (зарождением) в объеме реактора и на стенках и, следовательно, суммарная скорость превращения исходного вещества существенно зависят не только от констант реакций, но также от факторов гидродинамического подобия, характера стенки, в частности ее шероховатости (через толщину диффузионного пограничного слоя δ) и геометрии сосуда (через радиус R). При масштабном переходе может реализоваться самое разнообразное взаимоотношение между объемными и поверхностными реакциями, размером реактора и скоростью течения. Это обстоятельство делает особенно необходимым проведение в каждом случае, когда наблюдается влияние стенок на радикальную реакцию, следующих измерений: 1) скоростей реакций в зависимости от скорости потока жидкости; 2) скоростей реакций в зависимости от радиуса трубы при заданном значении параметров переноса.

Знание полученных при этом необходимых комбинаций химических констант позволит проводить количественный расчет проточных реакторов и обеспечит правильное проведение масштабных переходов. Приведенное рассмотрение должно быть обобщено на случай неоднородных потоков: реакций в смешивающихся струях, при барботаже и т. п.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
16 VII 1965

Институт электрохимии
Академии наук СССР

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Г. Левич, А. М. Бродский, ДАН, 165, № 3 (1965). ² Э. А. Блюмберг, Г. Е. Заиков, Н. М. Эмануэль, Нефтехимия, 1, № 2 235 (1961); Э. А. Блюмберг, Ю. Д. Нориков, Н. М. Эмануэль, ДАН, 151, № 5, 1127 (1963); Ю. Д. Нориков, А. В. Боболев, Э. А. Блюмберг, Изв. АН СССР, сер. хим., 1964, № 5, 826. ³ В. Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика, М., 1959. ⁴ А. С. Компанец, В. И. Мошкина, ДАН, 160, № 5, 1117 (1965). ⁵ H. Wise, C. M. Ablow, J. Chem. Phys., 25, 634 (1958); 35, 10 (1961); 42, 2063 (1963). ⁶ J. Katz, Chem. Eng. Sci., 10, 202 (1959). ⁷ N. N. Semenov, Acta physicochim. URSS, 18, 93 (1943).