

РАЗМЕРНЫЕ КИНЕТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ В СПРЕЕ

¹Федосеев В.Б.*, ²Федосеева Е.Н.

¹*Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук*

²*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского*

*vbfedoseev@yandex.ru

Размерные кинетические эффекты представляют интерес для технологий, в которых химический синтез происходит непосредственно в спрее. В рамках формальной химической кинетики получены уравнения, связывающие концентрации реагентов, объём капель, состав газовой среды и скорость процессов. На их основе создана компьютерная модель и построены кинетические кривые, демонстрирующие размерные эффекты, для ряда реакций второго порядка (соединения, обмена, конденсации, полимеризации, поликонденсации).

Ключевые слова: химическая кинетика, размерный эффект, спрей, компьютерное моделирование, кинетическая кривая, полимеризация.

SIZE EFFECTS ON THE KINETICS OF CHEMICAL TRANSFORMATIONS IN A SPRAY

¹Fedoseev V.B., ²Fedoseeva E.N.

¹*G.A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry, Russian Academy of Sciences*

²*N.I. Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod*

Size effects in chemical kinetics are of interest for technologies in which chemical synthesis occurs directly in a spray. The equations are obtained in the framework of formal chemical kinetics that relate the concentrations of reagents, the volume of drops, the initial composition of the solution, the composition of the gaseous medium, and the rate of processes. The computer model was created on their basis. Kinetic curves are constructed for a number of second-order reactions (compounds, exchanges, condensations, polymerizations, polycondensations) that demonstrate size effects.

Keywords: chemical kinetics, size effect, spray, computer simulation, kinetic curve, polymerization.

Размерные кинетические эффекты в условиях аэрозоля актуальны для спрей-технологий, в которых химический синтез проводится непосредственно в каплях спрея. Примером является спрей пиролиз [1]. Возрастает количество приложений и для менее энергоёмких методов, таких как аэрозольный проточный реактор [2], аэрозольная фотополимеризация [3], реактивная распылительная сушка [4] и других. В условиях спрея возникают невоспроизводимые в макросистемах состояния, могут идти реакции, которые в макросистемах протекают в более жестких условиях [5, 6], формируются материалы с особой структурой [1, 7, 8], составом [3, 9] или свойствами [10].

Целью работы является интерпретация размерных кинетических эффектов в условиях аэрозоля на основе представлений формальной химической кинетики.

Важной особенностью протекающих в спрее процессов является взаимосвязь между концентрацией летучих компонентов (растворителей, реагентов и продуктов) и составом газовой фазы. Она определяется фазовым равновесием между конденсированной и газовой фазами. При равновесии концентрации для летучих компонентов определены равенством их химических потенциалов в сосуществоую-

щих фазах, представленном в законах Рауля, уравнениях Кельвина (и Оствальда – Фрейндлиха [11]). Равновесная концентрация (мольная доля) летучих компонентов в капле идеального раствора определена уравнением Кельвина

$$x_k(r) = \frac{P_k}{P_{\infty,k}} \exp\left(-\frac{2\sigma V_k}{rRT}\right), \quad (1)$$

где $P_{\infty,k}$ и P_k – давление насыщенного пара над чистым компонентом и давление растворителя в газовой фазе, σ – поверхностное натяжение, V_k – мольный объём компонента k , r – радиус, R – газовая постоянная, T – температура. Для реальных растворов в знаменателе появляется коэффициент активности. Если раствор содержит нелетучие компоненты, уравнение (1) определяет размеры и распределение по размерам равновесных с газовой средой капель [12, 13].

Химические превращения могут сопровождаться испарением или конденсацией летучих компонентов, представляя собой совокупность кинетических и тепло-, массообменных процессов внутри и вне капель [14, 15]. Это становится причиной возникновения различных кинетических эффектов. Например, в атмосферных аэрозолях обнаружена нелинейная зависимость времени жизни продуктов озонлиза от концентрации воды [16]. Ускорение фотохимических реакций описано в [17]. Быстрый синтез полипептидных частиц полимеризацией в процессе распылительной сушки описан в [18]. В этой же работе обсуждается влияние на кинетику процесса выбора растворителя и отмечено снижение требований к чистоте реакционной смеси.

Очевидно, что изменение объёма капель меняет концентрацию всех реагентов, поэтому, в соответствии с формальной химической кинетикой, уменьшение размера капель должно вызвать ускорение, а увеличение – замедление химических процессов (размерный эффект). Зависимость констант химического равновесия от размера капель [6] также предполагает изменение скорости прямой и обратной химических реакций.

Рассмотрим размерный кинетический эффект на примере реакций второго порядка в капле раствора радиусом r скорость реакции v равна:

$$v = -k c_A c_B = -k \frac{n_A}{V(r)} \frac{n_B}{V(r)}, \quad (2)$$

где k – константа скорости реакции, $c_K = \frac{n_K}{V(r)}$ и n_K – концентрация (моль/литр) и число молей компонента K в капле, $V(r) = \frac{4}{3}\pi r^3 = \sum n_K V_K$ – объём капли, V_K – мольные объёмы. Индексами A, B обозначены нелетучие реагенты. Далее используются индексы C, D для нелетучих продуктов реакции и S для летучего растворителя.

Количество летучего растворителя в капле, находящейся в равновесии с газовой фазой (1), равно $n_S = n_{nv} \frac{x_S(r)}{1 - x_S(r)}$. Объём капли при этом равен

$$V(r) = V_{nv} + n_{nv} \frac{x_S(r)}{1 - x_S(r)} V_S, \quad (3)$$

где n_{nv} и V_{nv} – суммарные числа молей и объём нелетучих компонентов.

Равновесный радиус капли раствора определяется составом нелетучих компонентов (n_{nv}) и составом газовой среды (P_S). Выражения (1)–(3) позволяют утверждать, что в общем случае при равном P_S скорость реакций в каплях выше, чем в макросистеме. Это следует из отношения скоростей в макросистеме и капле

$$\frac{v(r)}{v(\infty)} = \left(\frac{C + \frac{x_S(\infty)}{1-x_S(\infty)}}{C + \frac{x_S(r)}{1-x_S(r)}} \right)^p > 1, \quad x_S(\infty) = \frac{P_S}{P_{\infty,S}} > x_S(r) = \frac{P_S}{P_{\infty,S}} \exp\left(-\frac{2\sigma V_S}{rRT}\right),$$

где $P_{\infty,S}$ – давление насыщенного пара над чистым растворителем, $x_S(\infty)$ – мольная доля растворителя в макросистеме, в слагаемом C собраны величины, независимые от x_S , а величина n_{nv} сокращается при подстановке $V(r)$ в $v(r)$.

Продемонстрируем основные кинетические закономерности, обусловленные размерными кинетическими эффектами, на типичных реакциях второго порядка.

Реакция соединения $A+B \rightleftharpoons C$. Количества реагентов связаны условием сохранения $n_{ini} = n_A + n_B + 2n_C = const$, где n_{ini} – исходное количество молей реагентов. Для стехиометрической смеси ($n_A = n_B$) степень превращения и количества компонентов смеси равны $\alpha = 2n_C / n_{ini}$, $n_A = n_B = 0,5(1-\alpha)n_{ini}$, $n_C = 0,5\alpha n_{ini}$, $n_S = (1-0,5\alpha) \frac{x_S}{1-x_S} n_{ini}$. Они определяют равновесный объём капли:

$$V(r) = \frac{4}{3} \pi r^3 = n_{ini} \left(\frac{V_A + V_B + \alpha \Delta_r V}{2} + \left(1 - \frac{\alpha}{2}\right) \frac{x_S(r)}{1-x_S(r)} V_S \right), \quad (4)$$

где $\Delta_r V = V_C - V_A - V_B$ – изменение объёма при реакции. Для идеальных растворов трансцендентное уравнение (4) имеет одно решение, определяющее радиус.

Объём (радиус) капель является функцией степени превращения, количества реагентов и состава газовой среды $r = r(n_{ini}, \alpha, P_S)$. Величину размерного эффекта определяет вклад летучего компонента $x_S(r)$.

Реакции обмена $A+B \rightleftharpoons C+D$. В стехиометрической смеси $\alpha = 2n_C / n_{ini}$ количество продуктов реакции и растворителя равно $n_A = n_B = 0,5(1-\alpha)n_{ini}$, $n_C = n_D = 0,5\alpha n_{ini}$, $n_S = \frac{x_S(r)}{1-x_S(r)} n_{ini}$. В этом случае

$$\frac{4}{3} \pi r^3 = n_{ini} \left(\frac{V_A + V_B + \alpha \Delta_r V}{2} + \frac{x_S(r)}{1-x_S(r)} V_S \right),$$

здесь $\Delta_r V = V_C + V_D - V_A - V_B$. При $\Delta_r V = 0$ скорость реакции не зависит от степени превращения. Но размерный эффект проявляется на стадии формирования спрея при испарении или конденсации растворителя, когда устанавливается равновесие между раствором и газовой средой [12, 19], либо если со степенью превращения меняется поверхностное натяжение.

Реакция обмена $A+B \rightleftharpoons C+S$ с участием растворителя (нейтрализация, конденсация, этерификация). При $n_A = n_B$ состав реакционной смеси такой же, как при реакции соединения, но равновесный объём капли

$$V(r) = \frac{4}{3} \pi r^3 = n_{ini} \left(\frac{V_A + V_B + \alpha (\Delta_r V)}{2} + (1-\alpha) \frac{x_S(r)}{1-x_S(r)} V_S \right)$$

сильнее зависит от степени превращения.

Смоделировать зависимость скорости реакций от степени превращения можно подстановкой состава реагентов $n_K(\alpha)$ ($K = A, B, C, D, S$) и $V(r)$ в уравнение скорости реакции (2). При этом размерные кинетические эффекты следует ожидать для реакций, идущих с уменьшением объёма, уменьшением суммарного числа молей и выделением летучих продуктов. Как и образование летучих продуктов, появление новых фаз в капле повлияет на концентрацию растворителя $x_S(r)$. Тогда очевидно, что размерные эффекты возникнут и при образовании малорастворимых компонентов. Следовательно, процессы полимеризации и поликонденсации, которые идут с заметным уменьшением числа молей и объёма нелетучих компонентов, будут наиболее чувствительны к размерным кинетическим эффектам. Рассмотрим эти реакции.

Полимеризация $M + P_n \rightarrow P_{n+1}$. Степень превращения мономера (конверсия) и состав реакционной смеси равны $\alpha = (n_{ini} - n_M) n_{ini}^{-1}$, $n_M = (1 - \alpha) n_{ini}$, $n_P = \alpha \beta^{-1} n_{ini}$ и $n_S = n_{ini} (1 - \alpha + \alpha \beta^{-1}) \frac{x_S(r)}{1 - x_S(r)}$,

здесь n_{ini} – исходное число молей мономера, β – средняя степень полимеризации, символами M и P обозначены мономер и полимер. Равновесный с газовой фазой объём капли равен

$$V(r) = \frac{4}{3} \pi r^3 = n_{ini} \left(V_M + \alpha \Delta_r V + \left(1 - \alpha + \frac{\alpha}{\beta} \right) \frac{x_S(r)}{1 - x_S(r)} V_S \right). \quad (5)$$

Конверсия влияет на радиус капель сильнее, чем в реакциях обмена или соединения, соответственно растёт роль размерных эффектов.

Поликонденсация $M + P_n \rightleftharpoons P_{n+1} + S$ с образованием летучего низкомолекулярного продукта, являющегося растворителем. При тех же α , n_M , n_P и n_S объём капли равен

$$V(r) = \frac{4}{3} \pi r^3 = n_{ini} \left(V_M + \alpha (\Delta_r V - V_S) + \left(1 - \alpha + \frac{\alpha}{\beta} \right) \frac{x_S(r)}{1 - x_S(r)} V_S \right) \quad (6)$$

и влияние конверсии на скорость реакции дополнительно возрастает.

Таким образом, характер размерных кинетических эффектов определяется влиянием степени превращения на объём капли. Эта зависимость показана на рис. 1 для рассмотренных выше химических реакций, протекающих в каплях водного раствора.

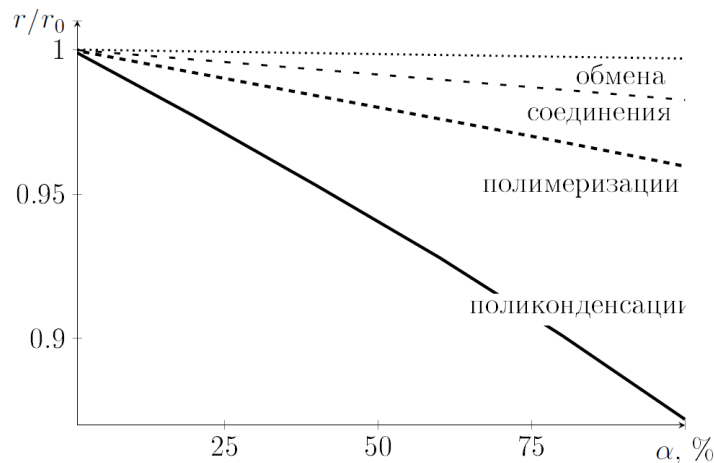


Рис. 1. Изменение объёма капли водного раствора с ростом степени превращения для химических реакций второго порядка (при $\Delta_r V = -0,03\%$)

Если изменение объёма в процессе велико, химические превращения могут идти с ускорением. Подобный эффект был зафиксирован нами для реакции поликонденсации водно-спиртовых растворов молочной кислоты [20].

Скорость полимеризации и поликонденсации $v_1(\alpha) = -k_1 (1 - \alpha) \alpha \beta^{-1} V(r)^{-2}$, где v_1 – скорость реакции, k_1 – константа скорости реакции, при любой степени полимеризации и конверсии имеет экстремальный характер. При малой конверсии мономера скорость полимеризации возрастает, с увеличением конверсии концентрация мономера и скорость процесса понижаются. Распределение молекул полимера по размерам, полученное на основе теории разбиений [21, 22], связывает среднюю степень полимеризации с конверсией мономера соотношением $\beta \approx \sqrt{\alpha n_{ini} N_{Av}}$, где N_{Av} – число Авогадро. Из зависимости $\beta \sim n_{ini}^{1/2} \sim r^{3/2}$ следует, что при равной конверсии скорость должна быть выше в мелких каплях. Размерные кинетические эффекты придают процессам полимеризации дополнительное ускорение. Из уравнений (5) и (6) следует, что в сопоставимых условиях при поликонденсации достигаются более высокие скорости процесса.

В качестве примера на *рис. 2* сопоставлены экспериментальные результаты, полученные для поликонденсации молочной кислоты в каплях разного размера [20] (*рис. 2а*), и оценка скорости поликонденсации с использованием кинетической модели, использующей уравнение (6) (*рис. 2б*).

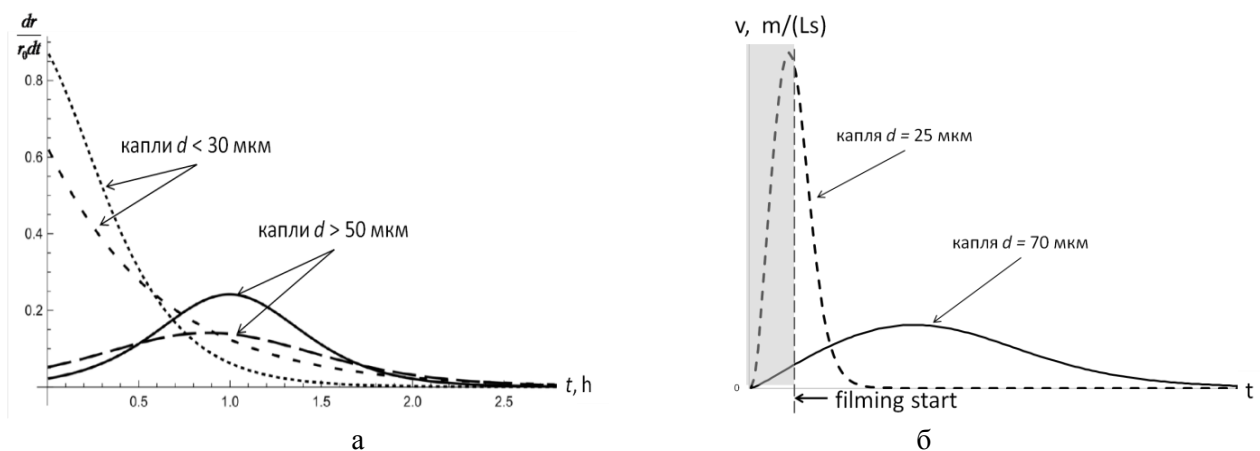


Рис. 2. Скорость поликонденсации молочной кислоты в каплях разного размера а) расчёт по контракции капель водного и водно-спиртового раствора [20], б) согласно кинетической модели. Закрашенная область «скрывает» время от создания спрея до начала фотофиксации состояния капель

В эксперименте и в расчёте положение экстремума и максимальное значение скорости процесса зависят от размера капель. С уменьшением диаметра капель максимальная скорость растёт, максимум скорости обостряется, смещаясь к моменту образования спрея, а время процесса сокращается. В макро-системе при тех же условиях поликонденсация не происходит.

В общем случае формальная химическая кинетика позволяет утверждать, что размерные кинетические эффекты могут играть фундаментальную роль при химических и фазовых превращениях в аэрозолях и, в частности, для спрей-технологий, в которых химический синтез проводится непосредственно в каплях.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием ИМХ РАН с использованием оборудования центра коллективного пользования «Аналитический центр ИМХ РАН» при поддержке гранта «Обеспечение развития материально-технической инфраструктуры центров коллективного пользования научным оборудованием» (Уникальный идентификатор RF-2296.61321X0017, Номер Соглашения 075-15-2021-670).

Библиография

1. Leng J. et al. Advances in nanostructures fabricated: Via spray pyrolysis and their applications in energy storage and conversion // Chem. Soc. Rev. Royal Society of Chemistry. 2019. V. 48, N 11. P. 3015–3072.
2. Bernard F. et al. Thresholds of secondary organic aerosol formation by ozonolysis of monoterpenes measured in a laminar flow aerosol reactor // J. Aerosol Sci. 2012. V. 43, N 1. P. 14–30.
3. Suvarli N. et al. Thiol-Functional Polymer Nanoparticles via Aerosol Photopolymerization // Polymers (Basel). 2021. V. 13, N 24. P. 4363.
4. Reinhold M., Horst C., Hoffmann U. Experimental and theoretical investigations of a spray dryer with simultaneous chemical reaction // Chem. Eng. Sci. 2001. V. 56, N 4. P. 1657–1665.
5. Lee J.K. et al. Spontaneous generation of hydrogen peroxide from aqueous microdroplets // Proc. Natl. Acad. Sci. 2019. V. 116, N 39. P. 19294–19298.
6. Федосеев В.Б., Федосеева Е.Н. Поликонденсация в условиях спрея водно-спиртового раствора молочной кислоты // Конденсированные среды и межфазные границы. 2022. № 24 (1). С. 101–108.
7. Chen P. et al. Preparation of Polyacrylate Hollow Microspheres via Facile Spray Drying // Appl. Sci. 2019. V. 9, N 2. P. 228.

8. Łatka L. et al. Review of functionally graded thermal sprayed coatings // *Appl. Sci.* 2020. V. 10, N 15. P. 358.
9. Partch R.E. et al. Preparation of polymer colloids by chemical reactions in aerosols. III. Polyurea and mixed polyurea-metal oxide particles // *J. Colloid Interface Sci.* 1985. V. 105, N 2. P. 560–569.
10. Arias V., Odelius K., Albertsson A.C. Nano-stereocomplexation of polylactide (PLA) spheres by spray droplet atomization // *Macromol. Rapid Commun.* 2014. V. 35, N 22. P. 1949–1953.
11. Русанов А.И. Развитие фундаментальных положений термодинамики поверхностей // *Коллоидный журнал.* 2012. Т. 74, № 2. С. 148–166.
12. Федосеев В.Б., Федосеева Е.Н. Формирование моно- и узкодисперсных ансамблей капель водно-органических растворов в парах летучих компонентов // *Инженерно-физический журнал.* 2020. Т. 93, № 5. С. 1154–1161.
13. Федосеев В.Б., Федосеева Е.Н. Формирование би- и полимодальных распределений и неоствальдовское поведение дисперсных систем // *Инженерно-физический журнал.* 2019. Т. 92, № 5. С. 2229–2238.
14. Fisenko S.P. et al. Evaporative cooling of micron-sized droplets in a low-pressure aerosol reactor // *Chem. Eng. Sci.* 2006. V. 61, N 18. P. 6029–6034.
15. Zaveri R.A. et al. Modeling kinetic partitioning of secondary organic aerosol and size distribution dynamics: Representing effects of volatility, phase state, and particle-phase reaction // *Atmos. Chem. Phys.* 2014. V. 14, N 10. P. 5153–5181.
16. Qiu J. et al. Water Dramatically Accelerates the Decomposition of α -Hydroxyalkyl-Hydroperoxides in Aerosol Particles // *J. Phys. Chem. Lett.* 2019. V. 10, N 19. P. 5748–5755.
17. Corral Arroyo P. et al. Amplification of light within aerosol particles accelerates in-particle photochemistry // *Science.* 2022. V. 376, N 6590. P. 293–296.
18. Glavas L., Odelius K., Albertsson A.C. Simultaneous Polymerization and Polypeptide Particle Production via Reactive Spray-Drying // *Biomacromolecules.* American Chemical Society. 2016. V. 17, N 9. P. 2930–2936.
19. Федосеев В.Б. Ускорение химических процессов в аэрозоле // *Письма в журнал технической физики.* 2023. Т. 49, № 8. С. 32.
20. Федосеева Е.Н., Федосеев В.Б. Динамика контракции микронных капель растворов молочной кислоты при поликонденсации // *Известия Кабардино-Балкарского государственного университета.* 2022. Т. 12, № 3. С. 99–104.
21. Федосеев В.Б. Теория разбиений и распределение по размерам дисперсных частиц // *Вестник ННГУ.* 2000. № 1. С. 146–150.
22. Эндрюс Г. Теория разбиений. М.: Наука, 1982. 256 с.