

06.1;08

Ускорение химических процессов в аэрозоле

© В.Б. Федосеев

Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия

E-mail: vbfedoseev@yandex.ru

Поступило в Редакцию 22 декабря 2022 г.

В окончательной редакции 17 февраля 2023 г.

Принято к публикации 21 февраля 2023 г.

Эволюция состояния капель аэрозоля, содержащих реакционную смесь с летучими компонентами, сопровождается изменением размера и состава капель, меняет концентрации реагентов и скорости химических реакций. В рамках формальной химической кинетики и равновесной термодинамики описаны размерные эффекты, приводящие к существенному ускорению химических процессов в аэрозолях. Описана зависимость скорости химических процессов от исходного размера и состава капель, а также от состава газовой фазы. Основные закономерности смоделированы на примере реакции конденсации глицина с глюкозой (Maillard reaction).

Ключевые слова: аэрозоль, размерный эффект, химическая кинетика, спрей-технологии.

DOI: 10.21883/PJTF.2023.08.55135.19469

Одним из направлений развития спрей-технологий является химический синтез в каплях аэрозоля [1–3]. Это дает возможность проводить реакции, которые в макросистемах идут при более жестких условиях (катализаторы, высокие температуры) [4,5], а также создавать состояния и материалы с особой структурой [6] или составом [7,8].

Термодинамический аспект влияния размера капель аэрозоля на химическое равновесие рассмотрен в [5]. Не менее важен кинетический аспект размерных эффектов, который может проявляться в изменении скорости химических процессов [8,9].

Эволюция капель аэрозоля, содержащего реакционную смесь, определяется совокупностью взаимосвязанных тепло- и массообменных процессов, протекающих внутри и вне капель. Участие в этих процессах летучих компонентов (растворители, реагенты, продукты и др.) может существенно менять объем [10], химический состав капель и кинетику химических процессов [5,8].

Размерные эффекты в аэрозолях основаны на фазовом равновесии между конденсированной и газовой фазой. Равновесные концентрации летучих компонентов определены равенством химических потенциалов в сосуществующих фазах, которое отображается в виде закона Рауля (либо Генри), уравнений Кельвина и Оствальда–Фрейндлиха [11]. Зависимость концентрации летучих компонентов от состава газовой фазы является причиной изменения радиуса капли, концентрации нелетучих компонентов и сдвига химического равновесия [3–5,10]. Влияние радиуса капли на константу химического равновесия предполагает соответствующие изменения скоростей прямой и обратной реакций.

Покажем это на примере обратимой реакции типа $A + B \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} C$ (соединения-разложения) с участием нелетучих компонентов в летучем растворителе. Скорости

прямой и обратной реакции

$$v_1 = -k_1 c_A c_B = -k_1 \frac{n_A}{V(r)} \frac{n_B}{V(r)},$$

$$v_2 = k_2 c_C = k_2 \frac{n_C}{V(r)}, \quad (1)$$

где k_1, k_2 — константы скорости прямой и обратной реакции соответственно, c_i, n_i — концентрация [mol/l] и число молей в капле (индексами A, B, C обозначены реагенты, индексом S — растворитель), r — радиус. Концентрации реагентов связаны условиями сохранения $n_A + n_B + 2n_C = n_{ini} = \text{const}$ с объемом капли $V(r) = \frac{4}{3}\pi r^3 = \sum n_i V_i$, где V_i — мольные объемы компонентов, а равновесное количество растворителя $n_S = x_S(r) \sum n_i$ в капле радиусом r определено уравнением Кельвина

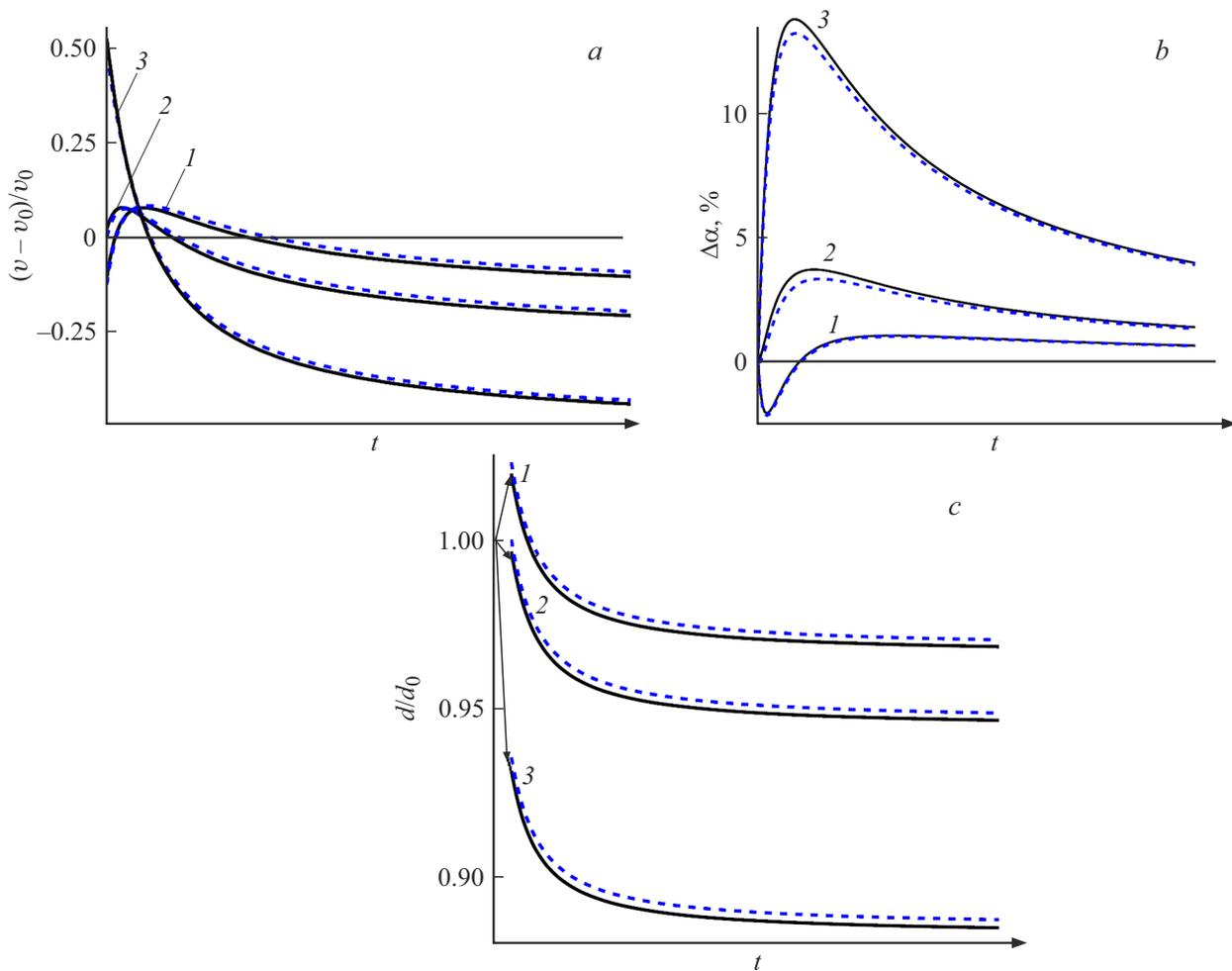
$$x_S(r) = \frac{P_S}{P_{\infty,S}} \exp\left(-\frac{2\sigma V_S}{rRT}\right), \quad (2)$$

где $P_{\infty,S}$ и P_S — давление насыщенного пара над чистым растворителем и давление растворителя в газовой фазе, σ — поверхностное натяжение, R — газовая постоянная, T — температура.

Согласно (1), (2), равновесный радиус капли однозначно определен составом газовой фазы и числом молей нерастворимых компонентов $r = r(n_{ini}, P_S)$. Из этого вытекают некоторые полезные следствия.

1. Приходя в равновесие с газовой средой, капли разбавленного раствора ($x_S > x_S(r)$) будут уменьшать радиус, испаря растворитель и повышая концентрацию реагентов. Это увеличивает скорости прямой и обратной реакций.

2. Приходя в равновесие с газовой средой, капли концентрированного раствора ($x_S < x_S(r)$) будут расти, конденсируя растворитель из газовой фазы. Понижение



Изменение скорости реакции (v_0 — в макросистеме) (а), конверсии $\Delta\alpha = \alpha - \alpha_0$ (α_0 — для макросистемы) (б), диаметра капель (d_0 — начальный диаметр) (с) для аэрозолей с разной исходной концентрацией: 1 — концентрированный ($x_S = 0.1$), 2 — равновесный с газовой фазой ($x_S = 0.3$), 3 — разбавленный ($x_S = 0.6$). Сплошными линиями показаны результаты для капель диаметром $\sim 20\text{--}25\text{ nm}$, штриховыми линиями — для капель диаметром $\sim 1\text{ }\mu\text{m}$.

концентрации реагентов уменьшает скорости прямой и обратной реакций.

Эти закономерности применимы к широкому кругу обратимых и необратимых химических реакций. Оба эффекта возрастают при уменьшении радиуса капель, приводящего к росту множителя $\exp\left(\frac{2\sigma V_S}{rRT}\right)$. Следствием является не только изменение скорости реакций, но и небольшой сдвиг химического равновесия в сторону уменьшения числа молей нелетучих реагентов (образование димеров, комплексных соединений и подавление диссоциации) при уменьшении размеров капель.

Более сложные размерные эффекты можно ожидать для процессов, идущих с образованием летучих компонентов (реакции нейтрализации, конденсации, этерификации, поликонденсации и др.).

Покажем это на примере реакции конденсации типа $A + B \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} C + S$, где одним из продуктов является летучий растворитель S . Скорости прямой и обратной

реакций в этом случае имеют вид

$$v_1 = -k_1 c_A c_B = -k_1 \frac{n_A}{V(r)} \frac{n_B}{V(r)},$$

$$v_2 = k_2 c_C c_S = k_2 \frac{n_C}{V(r)} \frac{x_S(r)}{V_m(r)}$$

$$= k_2 \frac{n_C}{V(r)} \frac{1}{V_m(r)} \frac{P_S}{P_{\infty,S}} \exp\left(-\frac{2\sigma V_S}{rRT}\right), \quad (3)$$

где $V_m(r) = \sum x_i V_i$ — мольный объем раствора.

Примером такой реакции является взаимодействие аминокислот с сахарами (Maillard reaction). Пусть A — глюкоза ($V_A = 115.3\text{ cm}^3/\text{mol}$), B — глицин ($V_B = 46.7\text{ cm}^3/\text{mol}$), C — гликозиламин и продукты его трансформации ($V_C = 143.0\text{ cm}^3/\text{mol}$), S — вода ($V_S = 18\text{ cm}^3/\text{mol}$). Реакция глицина с глюкозой формально описывается уравнением второго порядка [12], имеет очень низкую скорость и практически необратима ($k_2 = 0$).

На рисунке показаны результаты моделирования кинетики реакции глюкозы с глицином для случая $T = 298 \text{ K}$, $P_S = 0.3P_{\infty,S}$. Величина σ равна поверхностному натяжению воды и не зависит от концентрации, так как реагенты (глюкоза и глицин) слабо влияют на поверхностное натяжение раствора. При интегрировании уравнений (3) размерность времени в $dn_A = dn_B \sim k_1 dt$ сокращается. Это позволяет принять $k_1 = 1$, подбирая величину шага dt , обеспечивающую достаточную точность интегрирования.

Концентрация раствора приходит в равновесие с газовой фазой путем испарения или конденсации воды достаточно быстро. Этот этап показан на части *c* рисунка стрелками, выходящими из состояния с исходным размером капли ($d/d_0 = 1$). Наблюдения [13] демонстрируют, что изменение диаметра капель раствора происходит весьма быстро (за доли секунды от 100 до $10 \mu\text{m}$ и обратно). Быстрое испарение или конденсация определяет начальные скорости реакций в капле. Даже если сначала $v < v_0$, скорость реакции конденсации в каплях через некоторое время становится выше, чем в макросистеме (кривая *I* на части *a* рисунка). Конверсия ($\alpha = 2n_C/n_{ini}$) и динамика испарения определяются только текущим составом реагентов в капле. В общем случае существенному ускорению процесса, как и в случае (1), способствует разбавление исходного раствора реагентов. Влияние радиуса на концентрацию растворителя (2) делает скорость реакции в нанометровых каплях выше, чем в микронных (см. рисунок). Равновесие с газовой фазой устанавливается и поддерживается путем межфазного тепло- и массообмена тем эффективнее и быстрее, чем меньше диаметр капли.

Рисунок демонстрирует основное отличие кинетики реакций соединения (1) и конденсации (3). Удаление летучего продукта в реакции (3) увеличивает текущую конверсию и ускоряет реакцию в аэрозоле по сравнению с макросистемой даже для концентрированных растворов (кривая *I* на частях *a* и *b* рисунка), несмотря на то что в первый момент скорость реакции падает из-за поглощения растворителя из газовой фазы.

Размерные эффекты проявятся наиболее сильно в реакциях, сопровождающихся существенным уменьшением числа молей нелетучих компонентов (поликонденсация, полимеризация, выделение продукта в твердую фазу). Эксперименты [14] убедительно подтверждают, что скорость поликонденсации молочной кислоты существенно зависит от размера капель. Более того, при нормальных условиях она сопоставима со скоростью каталитического процесса при высокой температуре в макросистеме.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания 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).

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Y. Lu, C. Kacica, S. Bansal, L.M. Santino, S. Acharya, J. Hu, C. Izima, K. Chrulski, Y. Diao, H. Wang, H. Yang, P. Biswas, J. Schaefer, J.M. D'Arcy, ACS Appl. Mater. Interfaces, **11** (50), 47320 (2019). DOI: 10.1021/acsami.9b15625
- [2] P. Walzel, A. Mescher, J. Kamplade, in *Process-spray*, ed. by U. Fritsching (Springer, Cham, 2016), ch. 22. DOI: 10.1007/978-3-319-32370-1_22
- [3] Е.Н. Федосеева, В.Б. Федосеев, Конденсированные среды и межфазные границы, **22** (3), 397 (2020). [E.N. Fedoseeva, V.B. Fedoseev, Condensed matter and interphases, **22** (3), 397 (2020). DOI: 10.17308/kcmf.2020.22/3001].
- [4] J.K. Lee, K.L. Walker, H.S. Han, J. Kang, F.B. Prinz, R.M. Waymouth, H.G. Nam, R.N. Zare, Proc. Natl. Acad. Sci., **116** (39), 19294 (2019). DOI: 10.1073/pnas.1911883116
- [5] В.Б. Федосеев, Е.Н. Федосеева, Конденсированные среды и межфазные границы, **24** (1), 101 (2022). [V.B. Fedoseev, E.N. Fedoseeva, Condensed matter and interphases, **24** (1), 101 (2022). DOI: 10.17308/kcmf.2022.24/9060].
- [6] J. Leng, Z. Wang, J. Wang, H.H. Wu, G. Yan, X. Li, H. Guo, Y. Liu, Q. Zhang, Z. Guo, Chem. Soc. Rev., **48** (11), 3015 (2019). DOI: 10.1039/c8cs00904j
- [7] N. Suvarli, I. Perner-Nochta, J. Hubbuch, M. Wörner, Polymers, **13** (24), 4363 (2021). DOI: 10.3390/polym13244363
- [8] R.E. Partch, K. Nakamura, K.J. Wolfe, E. Matijević, J. Colloid Interface Sci., **105** (2), 560 (1985). DOI: 10.1016/0021-9797(85)90331-5
- [9] P. Corral Arroyo, G. David, P.A. Alpert, E.A. Parmentier, M. Ammann, R. Signorell, Science, **376** (6590), 293 (2022). DOI: 10.1126/science.abm7915
- [10] В.Б. Федосеев, Е.Н. Федосеева, Инж.-физ. журн., **93** (5), 1154 (2020). [V.B. Fedoseev, E.N. Fedoseeva, J. Eng. Phys. Thermophys., **93** (5), 1116 (2020). DOI: 10.1007/s10891-020-02212-6].
- [11] А.И. Русанов, Коллоид. журн., **74** (2), 148 (2012). [A.I. Rusanov, Colloid J., **74** (2), 136 (2012). DOI: 10.1134/S1061933X1202010X].
- [12] C.G.A. Davies, B.L. Wedzicha, C. Gillard, Food Chem., **60** (3), 323 (1997). DOI: 10.1016/S0308-8146(96)00338-X
- [13] В.Б. Федосеев, М.В. Максимов, Письма в ЖЭТФ, **101** (6), 424 (2015). DOI: 10.7868/S0370274X15060065 [V.B. Fedoseev, M.V. Maksimov, JETP Lett., **101** (6), 390 (2015). DOI: 10.1134/S0021364015060053].
- [14] Е.Н. Федосеева, В.Б. Федосеев, Изв. Кабард.-Балкар. гос. ун-та, **12** (3), 99 (2022). https://izvestija_kbgu_-3-2022.pdf