

5. А. Н. Золотко, Л. А. Клячко и др. ФГВ, 1977, 13, 1, 38.
6. Е. А. Золотарь, Е. С. Озеров. ФГВ, 1973, 9, 4, 515.
7. К. Талли. Исследование ракетных двигателей на твердом топливе. М., ИЛ, 1963.
8. Н. Н. Семенов. Цепные реакции. Л., Госхимтехиздат, 1934; Усп. физ. наук, 1940, 23, 3, 251.
9. А. Г. Мержанов, Ю. М. Григорьев. ФГВ, 1967, 3, 371.
10. Б. И. Хайкин, В. Н. Блошенко, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1970, 6, 4, 474.

РАСПРОСТРАНЕНИЕ ФРОНТА ГОРЕНИЯ ГАЗОВОЙ СМЕСИ В ЗЕРНИСТОМ СЛОЕ КАТАЛИЗАТОРА

О. В. Киселев, Ю. Ш. Матрос
(Новосибирск)

Развитие нестационарной технологии ведения процессов в гетерогенных каталитических реакторах [1, 2] приводит к необходимости исследования их динамических характеристик вдали от положения равновесия. Анализу одной из таких характеристик — скорости распространения стационарного фронта реакции — посвящена данная работа. В отличие от [3], где этот вопрос изучался численными методами, здесь приводятся некоторые аналитические результаты.

Если внутри зерна катализатора имеют место незначительные градиенты температур [4] и процессы на поверхности катализатора квазистационарны, то при протекании одной реакции математическое описание процессов в неподвижном слое можно представить системой дифференциальных уравнений [5]

$$\begin{aligned} \gamma \cdot \partial \Theta / \partial t &= \lambda \cdot \partial^2 \Theta / \partial \xi^2 - \alpha (\Theta - T) + \Delta T_{ад} \cdot W(\Theta, y), \\ \varepsilon \cdot \partial T / \partial t &= - \partial T / \partial \xi + \alpha (\Theta - T), \\ \varepsilon \cdot \partial x / \partial t &= - \partial x / \partial \xi + \beta (y - x), \\ \varepsilon_1 \cdot \partial y / \partial t &= - \beta (y - x) + W(\Theta, y) \end{aligned} \quad (1)$$

с граничными условиями

$$\begin{aligned} \xi = 0: \lambda \cdot \partial \Theta / \partial \xi &= \alpha (\Theta - T_{вх}) \quad T = T_{вх}, \quad x = 0, \\ \xi = \xi_r: \partial \Theta / \partial \xi &= 0, \end{aligned} \quad (2)$$

где

$\gamma = c_{сл} / c_p$; $\alpha = \alpha_0 S_{уд} / c_p$; $\beta = \beta_0 \cdot S_{уд}$; $\lambda = \lambda_{ск} / c_p v^2$; $\varepsilon_1 = (\varepsilon_3 + \nu)(1 - \varepsilon)$; $\xi = l/v$; $\xi_L = L/v$; ε , ε_3 — пористость слоя и зерна соответственно; ν — отношение массемкости поверхности к объему зерна катализатора; l , L — координата длины и общая длина слоя катализатора; v — скорость фильтрации; t — время; $c_{сл}$, c_p — удельная теплоемкость слоя катализатора и реакционной смеси; $S_{уд}$ — наружная поверхность зерен катализатора в единице объема слоя; $\lambda_{ск}$ — коэффициент эффективной продольной теплопроводности скелета слоя [5]; α_0 , β_0 — коэффициент тепло- и массообмена от наружной поверхности зерна катализатора к потоку; T , Θ — температура реакционной смеси и скелета слоя; $\Delta T_{ад}$ — адиабатический разогрев реакционной смеси при полной степени превращения; x , y — степень превращения вещества в потоке и на зерне катализатора; $W(\Theta, y)$ — скорость химической реакции.

Стационарное распространение фронта реакции, протекающего согласно математическому описанию (1), (2), является асимптотической характеристикой динамического процесса, поэтому, строго говоря, она имеет смысл лишь для реактора бесконечной длины ($L = \infty$) при больших значениях времени и координаты. Тогда стационарный фронт реак-

ции определяется как ограниченное решение задачи (1), (2) в виде бегущей со скоростью v_* тепловой и концентрационной волны в системе координат, связанной с движущимся фронтом,

$$\left. \begin{aligned} \lambda \cdot d^2\Theta/dr^2 + \gamma\omega \cdot d\Theta/dr - \alpha(\Theta - T) + \Delta T_{ад} \cdot W(\Theta, y) &= 0, \\ (1 - \varepsilon\omega) \cdot dT/dr &= \alpha(\Theta - T), \\ (1 - \varepsilon\omega) \cdot dx/dr &= \beta(y - x), \\ \varepsilon_1\omega \cdot dy/dr &= \beta(y - x) - W(\Theta, t) \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

($\omega = v_*/v$, а $r = \xi - \omega t$ изменяется от $-\infty$ до $+\infty$). Учитывая граничные условия (2), можно записать:

$$\left. \begin{aligned} r = -\infty: \quad T &= T_{вх}, \quad x = 0, \\ r = +\infty: \quad \Theta &= T = T^* < \infty, \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

где T^* — температура в установившемся фронте, соответствующая равновесной степени превращения y^* . Из (3), (4) вытекают также следующие условия:

$$\left. \begin{aligned} r = -\infty: \quad \Theta &= T_{вх}, \quad y = 0, \\ r = +\infty: \quad x &= y = y^*. \end{aligned} \right\} \quad (4a)$$

Как и в задачах теории горения [6], необходимым условием существования ограниченного решения задачи (3), (4) является следующее требование: $W(\Theta, y) = 0$ в некоторой окрестности $\Theta = T_{вх}$, т. е. фронт формируется лишь тогда, когда температура входа настолько мала, что скоростью химической реакции при этой температуре можно пренебречь. И так же как в задачах горения, это означает, что стационарное распространение фронта реакции описывает процесс приближенно, асимптотически. Будем считать для определенности, что

$$W(\Theta, y) = 0 \quad \text{при} \quad \Theta \leq \bar{\Theta}, \quad (5)$$

где $\bar{\Theta} > T_{вх}$. Всякое решение системы (3) определяется с точностью до сдвига вдоль координаты r , поэтому условия (4) позволяют определить такое решение, зависящее от параметра ω . Для определения последнего необходимо дополнительное независимое условие. Если исключить из системы (3) члены, содержащие скорость химической реакции и коэффициенты обмена, а полученное уравнение проинтегрировать по r от $-\infty$ до $+\infty$, воспользовавшись при этом (4), (4a), то получим недостающее независимое условие

$$T^* = (T_{вх} + \Delta T_{ад}) [1 - (\varepsilon + \varepsilon_1)\omega] / [1 - (\varepsilon + \gamma)\omega] \cdot y^*, \quad (6)$$

где равновесная степень превращения y^* выражается через соответствующую температуру T^* из уравнения $W(T^*, y^*) = 0$.

Для гомогенной системы ($\gamma \approx \varepsilon_1$) значение T^* известно: независимо от величины скорости распространения фронта $T^* = T_{вх} + \Delta T_{ад} \cdot y^*$. Анализ математического описания подобных систем, передающих горение в гомогенной или конденсированной среде посвящены работы [6—8]. Для гетерогенной системы ($\gamma \gg \varepsilon_1$) соотношение (6) представляет собой взаимно-однозначное соответствие между температурой T^* и безразмерной скоростью распространения фронта ω .

Принципиальное отличие распространения фронта реакции в гомогенной и гетерогенной средах состоит в том, что в первом случае инерционность тепловых и концентрационных полей одинакова, а во втором — инерционность теплового поля из-за наличия твердого катализатора гораздо больше инерционности концентрационного поля, что обуславливает возможность быстрой подачи непрореагировавшего компонента — теплового источника — в медленно перемещающееся тепловое поле. Кроме того, в отличие от гомогенных и конденсированных систем, где

единственным фактором, способствующим перемещению фронта, является теплопроводность, в гетерогенных каталитических системах, протекающих в реакционном объеме, появляется второй фактор — теплоотдача от слоя катализатора к потоку реакционной смеси.

Рассмотрим подробнее два предельных случая ($\lambda = 0$ и $\alpha = \infty$) для одной необратимой экзотермической реакции первого порядка: $W(\Theta, y) = (1 - y)K(\Theta)$, где $K(\Theta) = k_0 \exp(-E/R\Theta)$ — константа скорости реакции; E — энергия активации; R — универсальная газовая постоянная; k_0 — предэкспонент. В подавляющем большинстве случаев для гетерогенных систем величина ε_1 настолько мала по сравнению с γ , что ее влиянием можно пренебречь. При $v \leq 10$ см/с влиянием внешнего теплообмена можно пренебречь по сравнению с влиянием продольной теплопроводности слоя, т. е. можно считать $\alpha = \infty$. В этом случае система (3) вырождается:

$$\begin{aligned} \lambda \Theta' &= (1 - \varepsilon \omega) [\delta(\omega)(\Theta - T_{\text{вх}}) - \Delta T_{\text{ад}} x], \\ (1 - \varepsilon \omega) x' &= (1 - x) F(\Theta). \end{aligned} \quad (7)$$

При $v \geq 30$ см/с существенное влияние на характеристики фронта оказывает внешний теплообмен, а продольным переносом тепла можно пренебречь ($\lambda \approx 0$), тогда (3) запишется в виде

$$\begin{aligned} \gamma \omega \Theta' &= \alpha [\delta(\omega)(\Theta - T_{\text{вх}}) - \Delta T_{\text{ад}} x] - \Delta T_{\text{ад}} (1 - x) F(\Theta), \\ (1 - \varepsilon \omega) x' &= (-x) F(\Theta), \end{aligned} \quad (8)$$

где $F(\Theta) = \beta K(\Theta) / [\beta + K(\Theta)]$; $\delta(\omega) = [1 - (\varepsilon + \gamma)\omega] / (1 - \varepsilon\omega)$. Решения систем (7) и (8) ищутся при условиях

$$\begin{aligned} r = 0: & \quad \Theta = \bar{\Theta}, \quad x = 0, \\ r \rightarrow +\infty: & \quad \Theta \rightarrow T^*(\omega), \quad x \rightarrow 1. \end{aligned} \quad (9)$$

Температура $\bar{\Theta}$ определена условием (5), и в силу инвариантности решения относительно сдвига вдоль координаты можно считать $\Theta(0) = \bar{\Theta}$. Для дальнейшего изложения удобно ввести следующие обозначения:

$$\begin{aligned} \Phi_1(\Theta, x, \omega) &= \delta(\omega)(\Theta - T_{\text{вх}}) - \Delta T_{\text{ад}} x, \\ \Phi_2(\Theta, x, \omega) &= \alpha \Phi_1(\Theta, x, \omega) - \Delta T_{\text{ад}} (1 - x) F(\Theta), \\ U_i(\omega) &= \{(\Theta, x) / \Phi_i(\Theta, x, \omega) > 0, x < 1\}, \quad (i = 1, 2). \end{aligned}$$

В области $U_1(\omega)$ для системы (7) $\Theta'(r) > 0$ и $x'(r) > 0$, поэтому в этой области можно исключить координату r и считать x функцией Θ и ω , т. е. $x = x(\Theta, \omega)$, причем эта функция удовлетворяет уравнению

$$dx/d\Theta = \lambda(1 - x)F(\Theta) / (1 - \varepsilon\omega)^2 \Phi_1(\Theta, x, \omega) \quad (10)$$

с условием

$$x(\Theta, \omega) = 0. \quad (11)$$

Требуется найти значение параметра ω , при котором

$$x(T^*(\omega), \omega) = 1. \quad (12)$$

Аналогичным образом переформулируется задача (8), (9), и в области $U_2(\omega)$

$$dx/d\Theta = \gamma \omega (1 - x) F(\Theta) / (1 - \varepsilon \omega) \Phi_2(\Theta, x, \omega). \quad (13)$$

Основной результат состоит в том, что

1) существует единственное значение параметра $\omega < 1/(\varepsilon + \gamma)$, для которого задача (10) — (12) имеет решение;

2) существует единственное значение параметра $\omega \in (0, 1/(\varepsilon + \gamma))$, для которого задача (11) — (13) имеет решение, если $\Phi_2(\Theta, 0, 0) > 0$ при всех $\Theta \in (\bar{\Theta}, T_{\text{вх}} + \Delta T_{\text{ад}})$, т. е., если в этом интервале

$$\alpha(\Theta - T_{\text{вх}}) > \Delta T_{\text{ад}} F(\Theta).$$

Идея доказательства обоих утверждений состоит в вариации параметра ω и основана на свойстве монотонности: $\partial x/\partial \omega(\Theta, \omega) > 0$ и $d/d\omega \Phi_i(\Theta, x(\Theta, \omega), \omega) < 0$ в области $U_i(\omega)$. (На первом условии монотонности основано доказательство существования и единственности в теории горения [6—8].) Можно показать, что существует интервал Ω_1 , обладающий свойством: если $\omega \in \Omega_1$, то фазовая траектория $x(\Theta, \omega)$ пересекает прямую $\Theta = T^*(\omega)$, причем $x(T^*(\omega), \omega) < 1$. Существует интервал Ω_2 такой, что если $\omega \in \Omega_2$, то $x(\Theta, \omega)$ пересекает линию $\Phi_i(\Theta, x, \omega) = 0$ при некотором $\Theta < T^*(\omega)$. Далее показывается, что Ω_1 и Ω_2 — открытые интервалы. Тогда, если $\omega_1 = \sup \Omega_1$, $\omega_2 = \inf \Omega_2$, то $\omega_1 \notin \Omega_1$, $\omega_2 \notin \Omega_2$ и $\omega_1 \leq \omega_2$. Наконец, предположение, что $\omega_1 < \omega_2$, приводит к противоречию с тем, что $x(\Theta, \omega_2)$ — возрастающая по Θ функция в $U_i(\omega_2)$ и, значит, $\omega_1 = \omega_2$, чем и завершается доказательство.

Предложенный метод доказательства имеет то преимущество, что он при соответствующей замене годится для обратимой реакции, а это имеет большое значение в химической технологии. Если не выполняется условие 2, то уравнение $\Phi_2(\Theta, 0, 0) = 0$ имеет решения при $\Theta \in (\bar{\Theta}, T_{\text{вх}} + \Delta T_{\text{ад}})$, а решения последнего уравнения представляют собой значения стационарных температур слоя катализатора на входе в слой (они больше температуры $T_{\text{вх}}$ газа на входе в слой). Таким образом, явление распространения стационарной волны невозможно, если имеет место множественность стационарных состояний. Действительно, через конечный промежуток времени в слое катализатора накапливается достаточное количество тепла для того, чтобы произошел тепловой взрыв, в результате чего устанавливается высокотемпературный стационарный режим, и процесс распространения прекращается.

Этот результат, на первый взгляд, противоречит теории горения, согласно которой волна распространяется между двумя устойчивыми стационарными режимами. Однако в данном случае природа распространения волны совершенно иная. Она обусловлена не продольным переносом, а «поперечным», т. е. межфазным теплообменом, а также фильтрацией холодной реакционной смеси, благодаря которой интенсивность теплового источника в зоне реакции не снижается. Следует отметить, что при $\lambda = 0$ волна может распространяться только в направлении фильтрации газа, а при $\alpha = \infty$ направление распространения волны может быть и противоположным, в частности возможна стоячая волна.

Для получения оценок величины скорости распространения теплового фронта и максимальной температуры надо проинтегрировать уравнения (10) и (13) от $\bar{\Theta}$ до $T^*(\omega)$ и воспользоваться методом узких реакционных зон Я. Б. Зельдовича — Д. А. Франк-Каменецкого [6], согласно которому основная доля химического превращения реализуется при температурах, близких к максимальной. Для этого надо замешить в подынтегральных выражениях $x(\Theta)$ на $1 - x'(T^*)(T^* - \Theta)$, тогда при $\alpha = \beta = \infty$

$$1 > \frac{\lambda}{(1 - \varepsilon\omega)^2} \cdot \frac{x'(T^*)}{\Delta T_{\text{ад}} \left(x'(T^*) - \frac{1}{T^* - T_{\text{вх}}} \right)} \int_{\bar{\Theta}}^{T^*} K(\Theta) d\Theta, \quad (14)$$

а при $\alpha = 0$

$$1 > \frac{\gamma\omega x'(T^*)}{(1 - \varepsilon\omega) \Delta T_{\text{ад}}} \int_{\bar{\Theta}}^{T^*} \frac{F(\Theta) d\Theta}{\alpha \left(x'(T^*) - \frac{1}{T^* - T_{\text{вх}}} \right) - x'(T^*) F(\Theta)}. \quad (15)$$

Здесь следует отметить, что знак неравенства может быть обоснован именно для необратимой реакции первого порядка. Неравенство (14)

можно переписать следующим образом:

$$x'(T^*) \left[1 - \frac{\lambda}{\Delta T_{ад} (1 - \varepsilon \omega)^2} \int_{\Theta}^{T^*} K(\Theta) d\Theta \right] > \frac{1}{T^* - T_{вх}}.$$

Отсюда получается довольно простая оценка

$$\int_{\Theta}^{T^*} K(\Theta) d\Theta < \frac{\Delta T_{ап} (1 - \varepsilon \omega)^2}{\lambda} < \frac{\Delta T_{ап}}{\lambda}. \quad (16)$$

Интеграл приближенно вычисляется методом Д. А. Франк-Каменецкого [9], т. е. делается такое приближение: $K(\Theta) = K(\Theta_{оп}) e^{\tau/(1+b\tau)} < K(\Theta_{оп}) e^{\tau}$, где $\Theta_{оп}$ — некоторая опорная температура; $K(\Theta_{оп}) = k_0 e^{-1/b}$; $b = R\Theta_{оп}/E$; $\tau = (\Theta - \Theta_{оп})/b\Theta_{оп}$. Окончательно оценка величины максимальной температуры при $\alpha = \beta = \infty$ имеет вид

$$T^* < \ln [\Delta T_{ад} (1 - \varepsilon \omega)^2 / \lambda K(\Theta_{оп})] < \ln [\Delta T_{ад} / \lambda K(\Theta_{оп})]. \quad (17)$$

При $\lambda = 0$ и $\alpha = \beta$ (для простоты) после аналогично приближенного интегрирования можно получить следующее неравенство:

$$\Delta T_{ад} > \left(1 - \frac{\Delta T_{ап}}{T^* - T_{вх}} \right) x'(T^*) (T^* - T_{вх}) \times \\ \times \ln \left[1 + \frac{K(\Theta_{оп}) e^{T^*}}{\alpha (x'(T^*) (T^* - T_{вх}) - 1) - K(\Theta_{оп}) e^{T^*}} \right].$$

Если в этом неравенстве воспользоваться разложением $\ln(1+z) \approx z$, то

$$x'(T^*) (T^* - T_{вх}) \left[\alpha \Delta T_{ад} - \left(1 - \frac{\Delta T_{ап}}{T^* - T_{вх}} \right) K(\Theta_{оп}) e^{T^*} \right] > \\ > \Delta T_{ад} (\alpha + K(\Theta_{оп}) e^{T^*}),$$

откуда

$$T^* < \ln \frac{\Delta T_{ап}}{\frac{1}{\alpha} K(\Theta_{оп}) \left(1 - \frac{\Delta T_{ап}}{T^* - T_{вх}} \right)}. \quad (18)$$

Оценка скорости распространения фронта определяется из (17), (18) и баланса (6). Представление о взаимосвязи температуры и степени превращения в установившемся фронте дает следующее неравенство при $\alpha = \infty$:

$$\Theta > [T_{вх} + (T^* - T_{вх}) x] + \frac{(T^* - T_{вх}) (1 - x) K(\Theta)}{K(T^*) + \frac{\Delta T_{ад} (1 - \varepsilon \omega)^2}{\lambda (T^* - T_{вх})}}$$

и при $\lambda = 0$

$$\Theta > [T_{вх} + (T^* - T_{вх}) x] + \frac{1}{\alpha} (T^* - T_{вх}) (1 - x) F(\Theta).$$

В «дореакционной зоне» имеет место михельсоповское распределение температур. При $\alpha = \infty$

$$\Theta = T_{вх} + (\bar{\Theta} - T_{вх}) \exp [1 - (\varepsilon + \gamma) \omega / \lambda \cdot r]$$

и при $\lambda = 0$

$$\Theta = T_{вх} + (\bar{\Theta} - T_{вх}) \exp [\alpha \delta(\omega) / \gamma \omega \cdot r].$$

В общем случае удовлетворительное согласие с численными расчетами

по полной системе дифференциальных уравнений дает следующая оценка величины максимальной температуры:

$$T^* \approx \ln \frac{\Delta T_{ад}}{K(\Theta_{оп}) \left[\lambda + \frac{1}{\alpha} \left(1 - \frac{\Delta T_{эд}}{T^* - T_{вх}} \right) \right]}$$

Ширина зоны химической реакции определяется выражением

$$l_{\phi} \approx \left[\lambda + \frac{1}{\alpha} \left(1 - \frac{\Delta T_{эд}}{T^* - T_{вх}} \right) \right] \frac{T^* - T_{вх}}{\Delta T_{ад}}$$

Из полученных оценок виден характер зависимости основных характеристик фронта от параметров системы. Так, с ростом коэффициента теплоотдачи T^* и v^* растут, а l_{ϕ} уменьшается; с ростом теплопроводности T^* растет v^* убывает, а l_{ϕ} увеличивается; при увеличении адиабатического разогрева T^* увеличивается, v^* уменьшается и l_{ϕ} уменьшается; наконец, с ростом скорости фильтрации T^* и v^* растут и l_{ϕ} уменьшается.

Необходимо отметить, что выбор опорной температуры влияет на точность оценок (17), (18). При больших адиабатических разогревах точность повышается, если в качестве опорной выбрать максимальную температуру, однако оценки при этом усложняются. Рассмотренная задача охватывает и случай однородных газовых систем. Если считать $\gamma = 0$, а $\varepsilon = 1$, то из (6) следует, что $T^* = T_{вх} + T_{ад}$, а из (16) получается известная формула скорости горения однородных газовых смесей Я. Б. Зельдовича.

Поступила в редакцию
2/XI 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. К. Боресков, Ю. Ш. Матрос и др. Докл. АН СССР, 1977, 237, 1, 160.
2. Ю. Ш. Матрос. ВХО им. Менделеева, 1977, 5, 576.
3. H. K. Rhee, R. P. Lewis, N. R. Amundson. Ind. Eng. Chem. Fundam., 1974, 13, 4, 317.
4. Ю. Ш. Матрос, В. А. Чумаченко, В. И. Луговской. ТОХТ, 1974, 8, 1, 110.
5. Ю. Ш. Матрос, В. А. Кириллов, М. Г. Слипко.— В сб.: Моделирование химических процессов и реакторов. Т. 3. Новосибирск, 1972.
6. Я. Б. Зельдович. ЖВХ, 1948, 22, 1, 27.
7. Д. А. Ваганов, С. И. Худяев. ФГВ, 1969, 5, 2, 167.
8. А. П. Алдушин, Т. М. Мартемьянова и др. ФГВ, 1972, 8, 2, 202.
9. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., Наука, 1966.

ОБ УСТОЙЧИВОСТИ ФТОРВОДОРОДНЫХ СМЕСЕЙ К ЦЕПНОМУ САМОВОСПЛАМЕНЕНИЮ

Г. К. Васильев, Е. Ф. Макаров, Ю. А. Чернышев
(Черноголовка)

Совокупность полученных данных о механизме и величинах констант скорости химических реакций и о процессах колебательной релаксации в системе $F_2 + H_2$ позволяет заключить, что малая примесь HF в исходной смеси ($10^{-2} \div 10^{-3}$) может играть определяющую роль в ее стабилизации. Константа скорости процесса колебательной дезактивации молекул HF в соударениях с HF имеет большую величину, поэтому в