

показано лишь качественно: на основании численного анализа и анализа поля направлений в фазовом пространстве.

Для процесса анионной активированной полимеризации ϵ -капролактама с использованием известных активаторов и катализаторов последний режим пронаблюдать в эксперименте достаточно трудно, так как указанные эффекты невелики, методика определения степени кристалличности в зоне реакции не отработана, а для реализации режима необходимо повысить начальную температуру реакционной смеси, что может привести к вырождению волны. Однако не исключено, что для других процессов эти явления можно исследовать и экспериментально.

Поступила в редакцию 28/V 1984

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Б. Зельдович. ЖЭТФ, 1942, 12, 498.
2. Б. И. Хайкин, А. К. Филоненко, С. И. Худяев. ФГВ, 1968, 4, 4, 591.
3. А. Г. Мержанов, Э. Н. Руманов, Б. И. Хайкин. ПМТФ, 1972, 6, 99.
4. Б. И. Хайкин, А. К. Филоненко, С. И. Худяев и др. ФГВ, 1973, 9, 2, 169.
5. В. А. Вольперт, Б. И. Хайкин, С. И. Худяев.— В кн.: Проблемы технологического горения. Т. 1. 1981.
6. В. П. Бегишев, С. А. Болгов, А. Я. Малкин и др. Высокомолек. соед., 1980, 22Б, 2, 124.
7. В. П. Бегишев, И. А. Кипин, З. С. Андрианова и др. Высокомолек. соед., 1983, 25А, 11, 2441.
8. В. А. Вольперт, С. П. Давтян. Существование решений типа бегущей волны для систем, связанных с полимеризацией и кристаллизацией. Препринт ОИХФ, 1982.
9. В. А. Вольперт, И. Н. Меграбова, С. П. Давтян. ФГВ, 1985, 21, 2.

КИНЕТИЧЕСКИЕ И ДИФФУЗИОННЫЕ РЕЖИМЫ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ НА ПЛАСТИНЕ

Н. Н. Смирнов, Г. С. Яблонский, В. И. Елохин

(Новосибирск)

Известны режимы работы катализатора, когда скорость каталитической реакции зависит не только от механизма реакции на поверхности катализатора, но и от газодинамических характеристик потока реагентов, обтекающего катализатор [1, 2]. Эта связь аналогична зависимости скорости реакции от газодинамических параметров при поверхностном диффузионном горении материалов в потоке окислителя [3—5]. Влияние внешней диффузии на скорость каталитической реакции при наиболее простом предположении о плоском пограничном слое с неизменным профилем концентраций по длине исследовано в классической работе [2].

Цель настоящей работы — определение влияния внешних газодинамических параметров — скорости внешнего потока, диффузии, теплопроводности — на режим работы катализатора с учетом изменения профиля скоростей, температур и концентраций по длине каталитической пластины. В работе исследуется протекание каталитической реакции в диффузионном и кинетическом режимах. Задача решается в рамках предположений теории автомодельного пограничного слоя.

Уравнения пограничного слоя в многокомпонентной смеси газов над каталитически активной плоской поверхностью, когда числа Прандтля и Шмидта равны единице, имеют вид [4]

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho u}{\partial x} + \frac{\partial \rho v}{\partial y} &= 0, \\ \rho u \frac{\partial u}{\partial x} + \rho v \frac{\partial u}{\partial y} &= \frac{\partial}{\partial y} \mu^* \frac{\partial u}{\partial y}, \\ \rho u \frac{\partial Y_i}{\partial x} + \rho v \frac{\partial Y_i}{\partial y} &= \frac{\partial}{\partial y} \mu^* \frac{\partial Y_i}{\partial y}, \quad i = 1, \dots, N-1, \end{aligned} \quad (1)$$

$$\rho u \frac{\partial H}{\partial x} + \rho v \frac{\partial H}{\partial y} - \frac{\partial}{\partial y} \mu^* \frac{\partial H}{\partial y},$$

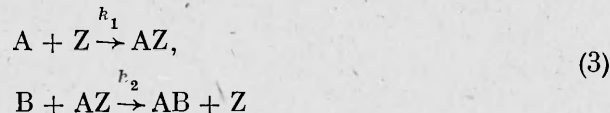
$$p = \rho RT \sum_{i=1}^N \frac{Y_i}{m_i}.$$

Здесь p, ρ, T — давление, плотность, температура газа; u, v — компоненты скорости по осям x и y соответственно; Y_i, m_i — массовая концентрация и молекулярная масса i -го компонента; R — универсальная газовая постоянная; μ^* — коэффициент вязкости (ламинарный или турбулентный в зависимости от режима обтекания); $H = \sum_{i=1}^N Y_i (c_{pi} T + h_i^0) + \frac{w^2}{2}$ — полная удельная энтальпия смеси; c_{pi} — удельная теплоемкость i -го компонента при постоянном давлении; h_i^0 — удельная энтальпия образования i -го компонента.

Предполагаем, что в случае, когда осуществляется кинетический режим реагирования, скорость каталитической реакции определяется по формуле

$$W_0 = k_1(T_w) p_{Aw}, \quad (2)$$

где p_{Aw} — парциальное давление компонента А у поверхности катализатора; T_w — температура поверхности катализатора; $k_1(T_w)$ — константа скорости реакции; индекс w соответствует поверхности катализатора. Эта же формула получается и для двухстадийного механизма



в предположении квазистационарности и если $k_2(T_w) p_{Bw} \gg k_1(T_w) p_{Aw}$. Следует сказать, что реальный эксперимент, например в реакции окисления СО на Pt [4], зачастую хорошо описывается соотношением (2).

Обозначая α_1 и α_2 концентрации промежуточных веществ Z и AZ, получим формулу для определения массовой скорости образования i -го компонента ($i = A, B, AB$) на единице поверхности катализатора

$$g_{iw} = (v_i'' - v_i') k_j(T_w) p_{iw} \alpha_j m_i n_s, \quad (4)$$

где при $i = A, j = 1$, при $i = B, AB, j = 2$; v_i', v_i'' — стехиометрические коэффициенты i -го компонента в прямой и обратной реакциях (для двухстадийного механизма (3) $v_A' = 1, v_B' = 1, v_{AB}' = -1, v_A'' = v_B'' = v_{AB}'' = 0$); n_s — число активных центров адсорбции на единице поверхности катализатора.

Для решения системы (1) зададим граничные условия [3, 6]:

1) во внешнем потоке (индекс e)

$$p = p_e, \quad T = T_e, \quad u = u_e, \quad Y_{Ac} + Y_{Bc} + Y_{1e} = 1, \quad Y_{ABc} = 0, \quad (5)$$

Y_{1e} — концентрация инертного компонента во внешнем потоке;

2) на поверхности катализатора ($y = 0$)

$$u_w = 0; \quad v_w = 0$$

— условие прилипания,

$$-(\rho D)_w \left(\frac{\partial Y_i}{\partial y} \right)_w = g_{iw} \quad (6)$$

— условие сохранения потока массы i -го компонента,

$$-q_s = -\lambda \left(\frac{\partial T}{\partial y} \right)_w + \sum_{i=1}^N g_{iw} (c_{pi} T_w + h_i^0)$$

— условие сохранения потока энергии, где D , λ — коэффициенты диффузии и теплопроводности; q_s — поток тепла от поверхности внутрь катализатора. Условия на поверхности дополняются условием квазистационарности для кинетической модели механизма реакции (3).

Как отмечается в [2], чем ниже порядок реакции, тем раньше и резче происходит переход реакции в диффузионную область. Поэтому для реакции первого порядка вида (2) при уменьшении диффузионных градиентов по мере удаления от начала элемента катализатора должен достаточно быстро осуществиться переход в диффузионную область. Здесь скорость реакции будет определяться не кинетикой, а скоростью подачи реагентов к поверхности катализатора в результате диффузии.

Как это часто делается в задачах с учетом внешней диффузии, предполагаем, что в диффузионной области близка к нулю приповерхностная концентрация одного из реагентов, а именно реагента В ($p_{Bw} \ll p_{Aw}$), т. е. предполагается практически полное превращение реагента В на каталитической поверхности. Это будет соответствовать такой реальной ситуации, когда вещество В в исходной смеси находится в недостатке. Таким образом, полагая $p_{Bw} = 0$, считаем, что вся масса компонента В, достигающая поверхности в результате диффузии, сразу же вступает в реакцию (условие «абсолютно каталитической стенки» [7]).

Система уравнений (1) с граничными условиями (5), (6) допускает первые интегралы

$$\beta_i = (\beta_{ie} - \beta_{iw}) \cdot u/u_e + \beta_{iw}, \quad i = 1, A, B, AB, T, C, \quad (7)$$

$$\beta_i = Y_i \text{ при } i = 1, A, B, AB, \quad \beta_T = H, \quad \beta_C = \sum_{i \neq T, C} c_{pi} Y_i,$$

которые определяют подобия полей концентраций, температуры и скорости в пограничном слое. Наличие интегралов (7) позволяет свести решение системы (1) к решению первых двух уравнений, которые при ламинарном режиме течения, переходя к новым автомодельным переменным и вводя функцию тока

$$z = \int_0^y \rho dy, \quad \xi = \rho \mu x, \quad \omega = \frac{1}{\rho \mu} \left(\rho v + u \frac{\partial z}{\partial x} \right),$$

$$u = \frac{\partial \psi}{\partial y}, \quad v = - \frac{\partial \psi}{\partial x}, \quad \eta = z \sqrt{\frac{u_e}{2\xi}},$$

$$\psi = \sqrt{2\xi u_e} f(\eta),$$

можно преобразовать в одно обыкновенное дифференциальное уравнение третьего порядка (уравнение Блаузиуса для автомодельного ламинарного пограничного слоя)

$$f'''(\eta) + f''(\eta)f(\eta) = 0, \quad f'(\eta) = u/u_e \quad (8)$$

с граничными условиями:

$$f'(0) = 0, \quad f'(\infty) = 1, \quad f(0) = 0.$$

Из интегралов (7) и граничных условий (5), (6) получим

$$Y_{iw} = G_i + Y_{ie}, \quad i = 1, A, B, AB, \quad (9)$$

$$- \lambda \left(\frac{\partial T}{\partial y} \right)_w = \frac{\tau_w}{u_e} \left[\beta_{Ce} (T_e - T_w) + \frac{u_e^2}{2} \right],$$

где $G_i = \frac{g_{iw} u_e}{\tau_w}$; $\tau_w = - \mu \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)_w$. Параметр G_i введен по аналогии с параметром массообмена поверхности с пограничным слоем [3, 4, 7]. Такой параметр вводится, как правило, в задачах, связанных с образованием компонентов в пограничном слое на поверхности раздела фаз. Напряжения трения на поверхности катализатора при ламинарном режиме обте-

кания определяется по формуле

$$\tau_w^t = -u_e f''(0) \sqrt{\frac{\rho \mu u_e}{2x}}, \quad (10)$$

$f''(0) = 0,332$ находится численным интегрированием уравнения (8). При турбулентном режиме течения для определения τ_w^t можно воспользоваться полуэмпирической формулой [7]

$$\frac{\tau_w^t}{\rho_e u_e^2} = 0,0263 \left(\frac{\mu}{\rho_e u_e x} \right)^{1/7} K^2, \quad (11)$$

где $K = \varphi(T_e, T_w)$. В случае диффузионной каталитической реакции, учитывая, что $\frac{q_{iu}}{m_i}(v_i'' - v_i') = \text{const}$, из (9) получим

$$Y_{Bw} = -G_A \Phi_B + Y_{Be} = 0, \quad Y_{Aw} = Y_{Ae} - G_A, \quad Y_{ABw} = -G_A \Phi_{AB},$$

откуда следует, что $G_A = Y_{Be}/\Phi_B$, где $\Phi_i = \frac{m_i(v_i'' - v_i')}{m_A(v_A'' - v_A')}$. Тогда массовая скорость образования i -го компонента определяется выражением

$$g_{iw} = G_A \Phi_i \frac{\tau_w}{u_e}, \quad (12)$$

а для изменения концентрации α_1 из (4) имеем

$$\alpha_1 = \frac{G_A f''(0)}{m_A(v_A'' - v_A')} \frac{1}{k_1(T_w) p_{Aw} n_s} \sqrt{\frac{\rho \mu u_e}{2x}}, \quad (13)$$

где

$$p_{Aw} = p_e Y_{Aw} \frac{m_w}{m_A}; \quad \frac{1}{m_w} = \sum_{i=1, A, B, AB} \frac{Y_i}{m_i}.$$

Из соотношений (12) и (13) видно, что скорость реакции и поверхностная концентрация α_1 вещества Z уменьшаются при удалении от начала катализатора ($x \rightarrow \infty$). Это объясняется возрастанием влияния диффузионных факторов. Диффузионный перенос реагентов к поверхности затрудняется из-за роста количества выделившихся продуктов реакции. Иными словами, формируется профиль концентраций веществ по длине пластины, что приводит к уменьшению диффузионных градиентов. Скорость диффузии падает и становится меньше скорости химической реакции. С этого момента (при достаточно больших x) химические превращения на поверхности определяются скоростью диффузии. При уменьшении x диффузионные потоки неограниченно возрастают и скорость реакции лимитируется кинетикой взаимодействия на поверхности. Используя условие, что поверхностная концентрация $\alpha_1 \leq 1$, получим из (13) выражение для критического размера x_D , определяющего области, где осуществляются кинетический ($x < x_D$) и диффузионный ($x > x_D$) режимы реагирования:

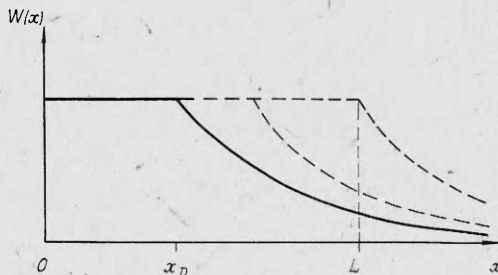


Рис. 1.

$$x_D = \left\{ \frac{G_A f''(0) \left[1 + \frac{m_A}{Y_{Ae} G_A} \left(\frac{Y_{1e}}{m_1} - \frac{G_A \Phi_{AB}}{m_{AB}} \right) \right]^2}{n_s k_1(T_w) p_e m_A (v_A'' - v_A')} \right\} \cdot \frac{\rho \mu u_e}{2}. \quad (14)$$

Изменение скорости реакции $W(x)$ (рис. 1) имеет вид:

$$W(x) = \begin{cases} W_0 & \text{при } 0 < x < x_D \text{ (кинетический режим),} \\ W_1(x) & \text{при } x > x_D \text{ (диффузионный режим),} \end{cases} \quad (15)$$

$$W_1(x) = G_A f''(0) \sqrt{\rho \mu u_e} / \sqrt{2x} m_A (v_A'' - v_A') n_s.$$

В соотношениях (13)–(15) в качестве неизвестного параметра входит температура поверхности катализатора T_w . Для ее расчета из (9) и граничных условий системы (1) получим

$$-q_s = \frac{\tau_w}{u_e} \left[\beta_{Ce} (T_e - T_w) + \frac{u_e^2}{2} + G_A (T_w \Delta c_p + \Phi_B \Delta H) \right]. \quad (16)$$

Здесь

$$\Delta H = \frac{\sum_i m_i h_i^0 (v_i' - v_i'')}{m_B (v_B' - v_B'')}; \quad \Delta c_p = \frac{\sum_i m_i c_{pi} (v_i'' - v_i')}{m_A (v_A'' - v_A')}.$$

Предполагая, что катализатор при стационарных условиях прогреет равномерно ($q_s = 0$), из (16) получим

$$T_w = \frac{T_e}{1 - G_A \frac{\Delta c_p}{\beta_{Ce}}} + \frac{\frac{u_e^2}{2} + G_A \Phi_B \Delta H}{\beta_{Ce} - G_A \Delta c_p}. \quad (17)$$

Скорость реакции на катализаторе длины L определяется интегрированием соотношения (15) и равна площади под кривой $W(x)$ на участке $0 \leq x \leq L$ (см. рис. 1):

$$W_\Sigma = \zeta \left(W_0 x_D + \int_0^L W_1(x) dx \right) = \zeta W_0 x_D + \zeta K_1 \sqrt{u_e} (\sqrt{L} - \sqrt{x_D}). \quad (18)$$

Размерный параметр ζ возникает при переходе к интегрированию по поверхности и согласует размерности величин W_Σ и $W_{0(1)}$. Формула (18) показывает, что скорость реакции зависит от скорости потока u_e (с увеличением u_e растет скорость реакции). Однако величина x_D , входящая в соотношение (18), также возрастает, согласно (14), с увеличением скорости потока u_e ; и при $x_D \leq L$, когда на всей поверхности катализатора реакция происходит в чисто кинетическом режиме, скорость реакции W_Σ не будет зависеть от u_e :

$$W_\Sigma = \zeta W_0 L = \zeta k_1 (T_w) p_{Aw} L.$$

На рис. 1 такому случаю соответствует прямоугольник, изображенный штриховыми линиями. Скорость потока u_e^* , начиная с которой W_Σ не меняется при дальнейшем увеличении u_e , можно определить из (14):

$$u_e^* = \frac{2L}{\rho \mu} \left[\frac{n_s k_1 (T_w) p_{Aw} m_A (v_A' - v_A'')}{G_A f''(0)} \right]^2. \quad (19)$$

Соотношения (18), (19) получены в предположении, что поверхность катализатора плоская. Результаты проведенных экспериментов [1] позволяют сделать вывод, что качественный характер этой зависимости сохранится и при рассмотрении насыпного слоя зерен катализатора. Для сравнения на рис. 2 штриховой кривой показана зависимость средней скорости реакции $\bar{W}_\Sigma = \bar{W}/S_{\text{нов}}$ от скорости циркуляции реагентов по экспериментальным данным работы [1]; сплошная кривая соответствует результатам расчетов по формулам (14), (18)

$$\bar{W}_\Sigma = E_1 \frac{x_D}{L} + E_2 \sqrt{u_e} \left(1 - \sqrt{\frac{x_D}{L}} \right), \quad \frac{x_D}{L} = E_3 u_e. \quad (20)$$

Кинетические зависимости из работы [1], характеризующиеся первым порядком, удалось описать при $E_1 = 0,25$, $E_2 = 0,02$, $E_3 = 0,002$. Размерности E_i легко определить из формулы (20). Участок АВ, где есть зависимость от скорости потока, соответствует случаю, когда часть каталитического элемента работает в диффузионном режиме. Участок ВС соответствует чисто кинетическому режиму работы всего катализатора. Именно в этой области надо проводить эксперимент, если нужно получить данные, не искаженные влиянием массопереноса.

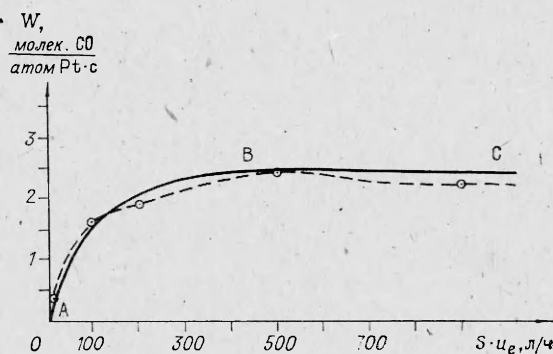


Рис. 2.

Сформулируем вывод работы. Обычно представления о протекании процессов во внешнел диффузионной области базируются на предположении о плоском пограничном слое с неизменным профилем концентраций по длине, не зависящим от скорости потока. В данной работе показана ограниченность этих представлений: для каждого катализатора существуют режимы работы, при которых скорость реакции существенно зависит от скорости обдувания поверхности потоком реагентов. При этом на одной части поверхности катализатора реакция протекает в диффузионном режиме, а на другой части — в кинетическом. Максимальная скорость реакции соответствует случаю, когда на всей поверхности реакции протекает в кинетическом режиме. В работе получен конкретный вид зависимостей скорости реакции и размеров области, где осуществляется кинетический режим реагирования, от внешних газодинамических параметров.

Поступила в редакцию 26/VII 1984

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. К. Боресков, В. И. Маршнев, Г. С. Яблонский и пр. Кинетика и катализ, 1984, 25, 3, 662.
2. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967.
3. Н. Н. Смирнов. Вест. МГУ, сер. 1. Математ., механ., 1982, 3, 69.
4. Н. Н. Смирнов. ФГВ, 1982, 18, 5, 63.
5. Н. Н. Смирнов. — В кн.: Теплообмен и теплофизические свойства веществ. Новосибирск, 1982.
6. Н. Н. Смирнов. ФГВ, 1983, 19, 1, 80.
7. Ю. В. Лапин. Турбулентный пограничный слой в сверхзвуковых потоках газа. М.: Наука, 1982.

ГАЗОДИНАМИЧЕСКАЯ УСТАНОВКА С АВТОМАТИЗИРОВАННОЙ СИСТЕМОЙ ДИАГНОСТИКИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССОВ В ГДЛ НА ГОРЕНИИ

Л. П. Бахир, Ю. М. Беляков, Г. И. Левашенко,
С. В. Симоньков, В. В. Таманович, С. Л. Шуралев
(Минск)

Газодинамическая установка ГДУ-Л-90 моделирует условия горения и получения активной среды в технологических CO_2 -ГДЛ на продуктах горения жидких углеводородных топлив и предназначена для исследо-