ЛИТЕРАТУРА

1. В. Г. Абрамов, Д. А. Ваганов, Н. Г. Самойленко. ФГВ, 1978, **14**, 3, 124.
2. Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре. Курс химической кинетики. М., «Высшая школа», 1974.
3. А. Г. Мержанов, Ф. И. Дубовицкий. Докл. АН СССР, 1958, **120**, 5, 1068; ЖФХ, 1960, **34**, 10, 2235.
4. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., «Наука», 1967.
5. С. И. Худяев. НТПГВ, 1965, 1, 70.
6. И. С. Любченко. Докл. АН СССР, 1969, **188**, 4, 842.

ТЕПЛОВОЙ ВЗРЫВ В ПРОТОЧНОМ РЕАКТОРЕ ИДЕАЛЬНОГО СМЕШЕНИЯ ПРИ ПРОТЕКАНИИ АВТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

В. Г. Абрамов, Н. Г. Самойленко, В. Б. Соломонов

(Черноголовка)

В работах [1, 2] рассмотрены закономерности теплового взрыва в проточном реакторе идеального смешения при протекании несамоускоряющихся реакций и показана возможность применения результатов классической теории теплового взрыва при исследовании динамического поведения проточных систем. В настоящей работе анализируется поведение проточного реактора идеального смешения, в котором протекает автокаталитическая реакция. Для описания энергетического и материального баланса реактора использовалась следующая система уравнений:

$$\gamma\cdot\alpha\Theta/\alpha\tau=\exp[\Theta/(1+\beta\Theta)](1-\eta)^{m}(\eta_0+\eta)^n-\Theta/\mathrm{Se}=F(\Theta,\ \eta),$$
$$\alpha\eta/\alpha\tau=\exp[\Theta/(1+\beta\Theta)](1-\eta)^{m}(\eta_0+\eta)^n-\eta/\mathrm{Da}=G(\Theta,\ \eta). \quad (1)$$

Здесь Θ — разогрев; η — глубина превращения; τ — время; Se, Da, β, γ — параметры [1—3]; $\varphi(\eta,\ \eta_0)=(1-\eta)^m(\eta_0+\eta)^n$ — кинетическая функция. Параметр η_0 в такой форме записи кинетической функции имеет смысл начальной концентрации конечного продукта [4].

Как показано в работе [3], в области невырожденного теплового взрыва (при достаточно малых значениях β и γ [5]) неизотермическое протекание автокаталитических реакций характеризуется наличием стадии квазистационарного развития процесса, в которой скорость тепловыделения практически равна скорости теплоотвода. Динамику процесса удобно анализировать на фазовой диаграмме Θ, η с использованием изоклины теплового равновесия $F(\Theta,\ \eta)=0$, возможные типы которой в случае автокаталитических реакций показаны на рис. 1. Изоклина теплового равновесия является геометрическим местом точек всех стационарных состояний реактора. При малых значениях параметра Se вид изоклины таков, что стационарные состояния являются низкотемпературными (кривая *5*). С ростом параметра Se появляется замкнутая изолированная кривая высокотемпературных стационарных состояний — «изола» (см. рис. 1, *4*), которая при некотором значении параметра Se смыкается с низкотемпературной ветвью (кривая 3). Слияние происходит в точке S с координатами

$$\eta_s=(n-m\eta_0)(n+m),\quad \Theta_s=4/(1+\sqrt{1-4\beta})^2 \quad (2)$$

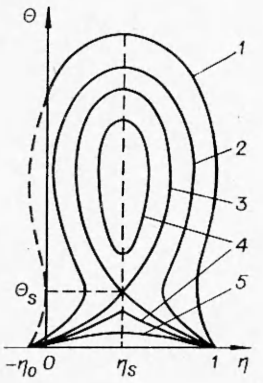

Рис. 1. Возможные типы изоклины теплового равновесия при различных значениях параметра Se.

Дальнейшее увеличение Se приводит к тому, что изоклина теплового равновесия приобретает Ω-образный вид, и при некоторых значениях Se ее левая ветвь перемещается в область отрицательных значений η.

При любых значениях γ, соответствующих невырожденному тепловому взрыву, и не очень больших значениях параметра Se изображающая точка фазовой траектории, выходя из точки начального состояния реактора, довольно быстро достигает левой ветви изоклины и далее движется вдоль нее. Угол наклона на фазовой траектории тем больше, чем меньше параметр γ. Движение изображающей точки вдоль изоклины и представляет собой квазистационарный режим протекания процесса, так как здесь скорость изменения температуры $d\Theta/d\tau$ очень мала.

Если изоклина имеет Ω-образный вид и на ее левой нижней ветви нет точек равновесия, то температура реактора, достигнув квазистационарно величины Θ_s, далее начинает расти существенно нестационарно, т. е. происходит тепловой взрыв. В случае, когда на левой нижней ветви имеется точка равновесия, или когда изоклина имеет вид *5* или *4* (см. рис. 1), в реакторе устанавливается низкотемпературный стационарный режим. Переход изоклины через состояние, изображенное кривой *3*, происходит при

$$\mathrm{Se}=\mathrm{Se}_s=\Theta_s \exp\left[-\Theta_s/(1+\beta\Theta_s)\right]/(1-\eta_s)^m(\eta_0+\eta_s)^n, \qquad (3)$$

где η_s и Θ_s определяются выражениями (2). Точки стационарного состояния, определяемые пересечением изоклины с прямой $\Theta=\eta/\nu$, находятся из решения системы уравнений

$$\begin{gathered}\Theta\cdot\exp\left[-\Theta/(1+\beta\Theta)\right]=\mathrm{Se}(1-\eta)^m(\eta_0+\eta)^n,\\ \eta=\nu\Theta,\quad \nu=\mathrm{Da}/\mathrm{Se}.\end{gathered} \qquad (4)$$

При $\mathrm{Se}\approx\mathrm{Se}_s$ и малых скоростях протока (большие значения ν) точки стационарного состояния находятся на правой нижней ветви изоклины, поэтому переход от невзрывных режимов протекания процесса к взрывным связан с переходом изоклины через состояние, изображенное кривой *3*. Если $\gamma\longrightarrow 0$, переход происходит скачком, и критическое условие теплового взрыва определяется выражением (3). При $m=n=1$ и $\beta=0$ это выражение преобразуется к виду, полученному в [3] для непроточных систем

$$\mathrm{Se}_s'=\frac{4}{e(1+\eta_0)^2}. \qquad (3а)$$

С ростом параметра γ фазовые траектории получают возможность пересечь правую ветвь изоклины вблизи значения $\Theta=\Theta_s$, и зависимость максимального разогрева от параметра Se становится непрерывной. В этом случае критическое условие определяется по перегибу зависимости максимального разогрева от Se [6]. Оно отличается от значения, определяемого выражением (3), на величину, которая в теории теплового взрыва называется поправкой на выгорание,

$$\mathrm{Se}_{\text{кр}}=\mathrm{Se}_s\left[1+f(\gamma)\right]. \qquad (5)$$

Расчеты, проведенные по методу Франк-Каменецкого [7], показывают, что в данном случае

$$f(\gamma) \approx (m+n)\pi/\sqrt{2}(1+\eta_0)\cdot\gamma. \qquad (5а)$$

Поскольку учет выгорания здесь начинается с момента достижения максимума кинетической функции $\psi(\eta,\ \eta_0)=(1-\eta)^m(\eta_0+\eta)^n$, расчет времени пребывания системы вблизи критического условия проводился для $\Theta \geqslant 1$.

$\beta=0,02$, $\eta_0=0,01$

ν	$Se_{кр}$ машинный счет	$Se_{кр}$ формула (5)	Расхождение, %
0,005	1,498	1,504	0,4
0,01	1,521	1,536	1,0
0,05	1,809	1,795	0,8

Для проверки возможности учета поправки на выгорание с помощью выражения (5а) проведено сравнение критических значений параметра Se, рассчитанных по выражению (5), с результатами численного решения системы уравнений (1) при $m=n=1$ (см. таблицу).

Если скорость протока велика (малые значения параметра ν), то переход изоклины к Ω-образному виду не определяет критического условия теплового взрыва, так как на левой нижней ветви изоклины имеются точки стационарного состояния. Критическое условие в этом случае есть условие касания прямой $\Theta=\eta/\nu$ с левой нижней ветвью изоклины. В общем случае условие касания описывается громоздкой системой трансцендентных уравнений, которая здесь не приводится. В частном случае автокаталитической реакции первого порядка критическое условие определяется максимальным значением параметра Se, при котором существует решение уравнения

$$\Theta = \frac{1-\eta_0}{2\nu} - \frac{1}{\nu}\sqrt{\frac{(1+\eta_0)^2}{4} - \frac{\Theta}{Se}\exp\left(-\frac{\Theta}{1+\beta\Theta}\right)}. \qquad (6)$$

Из (6) видно, что в этой области значений параметров критическое условие теплового взрыва зависит от ν, т. е. обмен вещества протоком играет более существенную роль, чем выгорание.

Границей, разделяющей области больших и малых значений параметра ν, является некоторая величина ν_*, при которой одно и тоже значение $Se_{кр}$ удовлетворяет обоим определениям критического условия. Величина ν_* определяется из условия касания прямой $\Theta=\eta/\nu$ с левой нижней ветвью изоклины при $Se=Se_s$. Для автокаталитической реакции первого порядка ν_* находится из решения системы уравнений

$$\nu_*\Theta = \frac{1-\eta_0}{2} - \frac{1+\eta_0}{2}\sqrt{1-\Theta\exp\left(1-\frac{1}{1+\beta\Theta}\right)}, \qquad (7)$$

$$\nu_* = \frac{1+\eta_0}{4}\cdot\frac{\left[1-\frac{\Theta}{(1+\beta\Theta)^2}\right]\exp\left(1-\frac{\Theta}{1+\beta\Theta}\right)}{\sqrt{1-\Theta\exp\left(1-\frac{\Theta}{1+\beta\Theta}\right)}}.$$

При больших значениях η_0, когда прямая $\Theta=\eta/\nu$ вообще не касается левой нижней ветви изоклины, ν_* определяется условием прохождения прямой $\Theta=\eta/\nu$ через точку S, т. е. $\nu_*=\eta_s/\Theta_s$.

Максимальное значение η_0, при котором еще имеется касание в точке S, определяется из условия равенства в этой точке наклонов изоклины и прямой $\Theta=\eta/\nu$. При $\beta=0$ изоклина имеет наклон $2\sqrt{2}/(1+\eta_0)$, а наклон прямой $1/\nu_*=\Theta_s/\eta_s=2/(1-\eta_0)$. Отсюда следует, что $\eta_{max}=3-2\sqrt{2}\approx 0,2$.

В предельном случае $\nu\longrightarrow 0$ вещество в реакторе находится практически при исходной концентрации, т. е. реализуется модель реакции нулевого порядка [1], и $Se_{кр}$ определяется выражением

$$\mathrm{Se}_{\text{кр}} \approx \frac{1+\beta}{e\eta_0^{\gamma}}, \qquad (8)$$

что соответствует условию касания левой ветви изоклины с осью ординат (см. рис. 1, 1).

На рис. 2 приведен ряд зависимостей величины $\mathrm{Se}_{\text{кр}}$ от ν для автокаталитической реакции первого порядка. При $\nu=0$ $\mathrm{Se}_{\text{кр}}(1+ +\beta)/e\eta_0$, с увеличением ν оно уменьшается и при $\nu=\nu_*$ определяется выражением (3а)[1]. Как видно из врезки к рисунку критическое условие теплового взрыва определяется выражением (5) и в некоторой области левее значения ν_*, но эта область невелика.

Характер перехода системы через критическое условие при различных ν хорошо виден на зависимости максимального разогрева от параметра Se (рис. 3). В области $\nu<\nu_*$ максимальный разогрев системы (кривая *3*), величина которого определяется низкотемпературным стационарным состоянием, плавно увеличивается с ростом Se до величины, соответствующей точке касания, и далее скачком достигает величин, определяемых пересечением фазовой траектории с верхней частью правой ветви изоклины. С увеличением ν скачок уменьшается. При $\nu>\nu_*$ также имеет место скачок зависимости $\Theta_{\max}$ от Se, определяемый переходом от точки касания к точке максимума (кривая *2*), но этот скачок лежит в области невзрывных режимов и никак не связан с критическим условием. При дальнейшем увеличении ν касание становится невозможным, и скачок исчезает (кривая *1*).

Рассмотрим влияние протока вещества на временные характеристики процесса над пределом (период индукции $\tau_{\text{инд}}$) и под пределом теплового взрыва (время достижения максимального разогрева $\tau_{\max}$). На рис. 4 показана зависимость $\tau_{\text{инд}}$ и $\tau_{\max}$ от Se и ν для автокаталитической реакции первого порядка, полученная численным интегрированием системы уравнений (1). При больших значениях $\nu(\nu>\nu_*)$ временные характеристики приближаются к значениям, рассчитаным для непрочных систем [6, 8, 9] (штриховая кривая на рис. 4). При $\mathrm{Se}=\mathrm{Se}_{\text{кр}}$ эти кривые, как и в случае непрочных систем, имеют небольшой пик, связанный с непрерывной зависимостью $\Theta_{\max}$ от параметра Se. Однако эти пики малы и в масштабе рис. 4 неразличимы. Под пределом теплового взрыва временная характеристика представляет собой время достижения максимального разогрева, которое определено при таких значениях параметра Se, при которых точка стационарного состояния лежит на правой ветви изоклины. С уменьшением Se, когда точка стационарного состояния переходит на левую ветвь изоклины, максимальная температура совпадает с температурой стационарного состояния. В этом случае определение $\tau_{\max}$ теряет смысл, так как время достижения любой окрестности стационарного состояния существенно зависит от выбора этой окрестности. При $\nu\to\infty$ точка стационарного состояния находится на правой ветви изоклины и зависимость

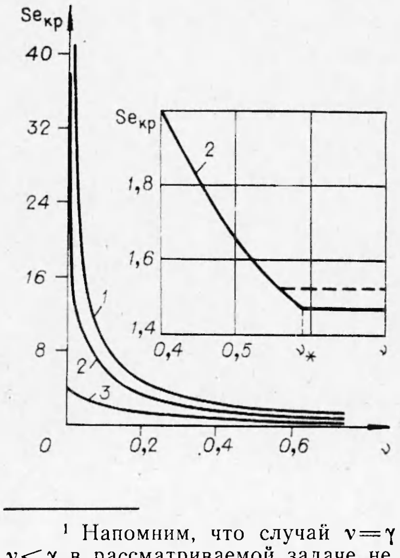

Рис. 2. Зависимость $\mathrm{Se}_{\text{кр}}$ от ν при $\beta=0{,}02$, $\gamma=0{,}01$.
1 — $\eta_0=0{,}001$; *2* — $\eta_0=0{,}01$; *3* — $\eta_0=0{,}1$.

[1] Напомним, что случай $\nu=\gamma$ соответствует адиабатическому реактору, область $\nu<\gamma$ в рассматриваемой задаче не имеет физического смысла, хотя в принципе и может быть осуществлена [1].

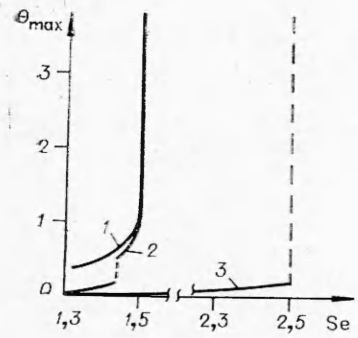

Рис. 3. Зависимость максимального разогрева вещества в реакторе от параметра Se при $\beta=0{,}02$, $\gamma=0{,}01$, $\eta_0=0{,}01$.
1 — $\nu=0{,}3$; *2* — $\nu=0{,}6$; *3* — $\nu=2$.

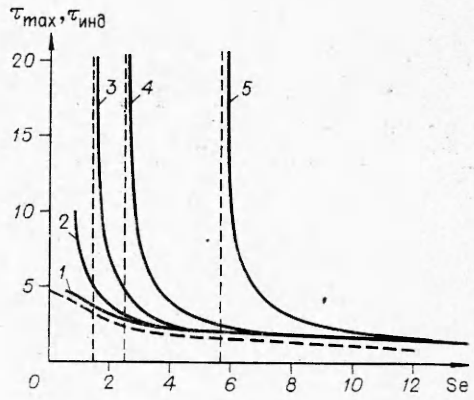

Рис. 4. Зависимость периода индукции теплового взрыва и времени достижения максимального разогрева от параметра Se при $\beta=0{,}02$, $\gamma=0{,}01$, $\eta_0=0{,}01$.
ν равно: *1* — 20, *2* — 2, *3* — 0,6, *4* — 0,3, *5* — 0,1.

τ_{max} от Se определяется вплоть до $Se=0$ (прочный изотермический реактор идеального смешения). Если приближение к пределу $\nu\to\infty$, $Se\to 0$ осуществляется таким образом, что $Da\to\infty$ (непроточный реактор), то пределом для τ_{max} является величина, определенная в [3]

$$\tau=1/(1+\eta_0)\cdot\ln\cdot(1/\eta_0).$$

Если параметр Da стремится к конечной величине, то время связывается с достижением стационарного значения степени превращения.

При малых значениях $\nu(\nu<\nu_*)$ период индукции, как и в случае несамоускоряющихся процессов [1], с приближением к пределу теплового взрыва устремляется к бесконечности, что связано с прохождением фазовых траекторий вблизи точки стационарного состояния (точки касания изоклины с прямой $\Theta=\eta/\nu$). Значения τ_{max} не определены, так как под пределом теплового взрыва максимальная температура всегда совпадает с температурой стационарного состояния.

При $Se\to\infty$ все кривые устремляются к одной асимптоте — периоду индукции теплового взрыва непроточных систем в адиабатических условиях, который определяется выражением $\tau=\gamma/\eta_0\cdot(1+2\beta)$. Из рис. 4 видно, что адиабатическое время является хорошим приближением для определения τ в широкой области значений Se, за исключением узкой области вблизи предела теплового взрыва.

Поступила в редакцию
2/VIII 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Г. Абрамов, А. Г. Мержанов. ТОХТ, 1975, **10**, 6, 863.
2. A. G. Merzhanov, V. G. Abramov. Chem. Engn Sci., 1977, **32**, 475.
3. А. Г. Мержанов, Ф. И. Дубовицкий. ЖФХ, 1960, **34**, 10, 2235.
4. Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре. Курс химической кинетики. М., «Высшая школа», 1974.
5. А. Г. Мержанов, Е. Г. Зеликман, В. Г. Абрамов. Докл. АН СССР, 1968, **180**, 3, 639.
6. В. В. Барзыкин, В. Т. Гонтковская, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1966, **2**, 4.
7. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. Изд-е 2. М., «Наука», 1967.
8. С. И. Худяев. НТПГВ. 1965, 1, 70.
9. И. С. Любченко. Докл. АН СССР, 1969, **188**. 4, 842.