

## ЛИТЕРАТУРА

1. Брейгер А. Л., Мальцев В. М., Попов Е. И. ФГВ, 1977, 13, 4, 558.
2. Кофстад П. Высокотемпературное окисление металлов.— М.: Мпр, 1969.
3. Merzhanov A. G. Comb. Flame, 1969, 13, 2, 143.
4. Мержанов А. Г. Докл. АН СССР, 1977, 233, 6.
5. Цвиккер У. Титан и его сплавы.— М.: Металлургия, 1979.

Поступила в редакцию 25/VI 1987,  
после доработки — 12/X 1987

УДК 536.46

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ГОРЕНИЯ СМЕСИ *n*-ГЕПТАНА И ИЗООКТАНА В ЦИЛИНДРИЧЕСКОМ РЕАКТОРЕ

*В. И. Быков, Т. П. Пушкарева*

(Красноярск)

Экспериментальные данные по горению модельной смеси *n*-гептан — изооктан в цилиндрическом и сферическом реакторах приведены в [1—4]. В частности, опыты показали, что в сферическом реакторе непрерывного действия низкотемпературное горение ( $T \approx 600$  К) может осуществляться в автоколебательном режиме. При этом октановое число (ОЧ — процентное содержание изооктана в смеси) существенно влияет на характеристики горения. Моделирование автоколебаний в процессе холодного пламенного горения в реакторе идеального смешения проведено в [5—7]. В цилиндрическом реакторе при непрерывном пропускании топливно-воздушной смеси наблюдался профиль температуры с хорошо выраженным максимумом [2]. Эксперименты показали, что с увеличением содержания топлива в этой смеси координата максимальной температуры («горячая точка») смещается к входу в реактор. Аналогично влияет на положение «горячей точки» повышение температуры смеси на входе в реактор. При росте скорости потока зона температурного максимума сдвигается к выходу из реактора.

К аналогичному результату, т. е. к смещению «горячей точки» к выходу, приводит и увеличение ОЧ топлива. Наблюдаемая корреляция ОЧ — координата максимальной температуры в исследованном интервале параметров — близка к линейной. Это позволяет найденные зависимости между ОЧ топлива и характеристиками процесса его окисления в проточном цилиндрическом реакторе положить в основу оперативной методики определения октанового числа бензинов [4]. В данной работе этот процесс моделировали в цилиндрическом реакторе. Показано, что предложенная схема и модель идеального вытеснения позволяют получить зависимости характеристик горения от различных параметров, качественно совпадающие с экспериментом.

Аналогично [7] выбрана следующая схема протекания процесса:



где  $A_1$  — изооктан;  $A_2$  — *n*-гептан; П — продукты горения; индексы 1, 2 относятся к изооктану и *n*-гептану. Схеме (1) в стационарном случае отвечает математическая модель идеального вытеснения (цилиндрический реактор)

$$\begin{aligned} u \frac{dX_1}{dt} &= -k_1(T) X_1, \\ u \frac{dX_2}{dt} &= -k_2(T) X_2, \end{aligned} \quad (2)$$

$$\rho c_p u \frac{dT}{dt} = (-\Delta H_1) k_1(T) X_1 + (-\Delta H_2) k_2(T) X_2 + \frac{4h}{d} (T_{ст} - T),$$

где  $k_i(T) = k_i^0 \exp(-E_i/RT)$ ,  $i = 1, 2$  — константы скорости реакций;  $k_i^0$  — предэкспоненциальный множитель;  $E_i$  — энергия активации;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $X_1, X_2$  — текущие молярные концентрации;  $T, T_{ст}$  — температуры текущая и стенки реактора;  $l$  — текущая длина реактора;  $h$  — коэффициент теплопередачи от стенки реактора в объем;  $d$  — диаметр реактора;  $\rho, c_p, u$  — плотность, теплоемкость и скорость подачи реакционной смеси;  $-\Delta H_i$  — теплота реакции. В схеме (1), вообще говоря, должен присутствовать еще кислород, т. е. стадии горения  $A_1$  и  $A_2$  должны иметь вид  $A_1 + O_2 \rightarrow \Pi$ ,  $A_2 + O_2 \rightarrow \Pi$ . Однако, как показали исследования, уже простейшая модель (2), в которой предполагается постоянство концентрации  $O_2$ , позволяет качественно воспроизвести наблюдаемые в эксперименте зависимости характеристик горения от параметров процесса — входной температуры, состава смеси (ОЧ), расхода воздуха и т. д. Предположение о том, что горение происходит при избытке воздуха, может быть снято при более точном количественном описании эксперимента. В (2)

$$0 \leq l \leq L \quad (3)$$

( $L$  — общая длина цилиндрического реактора). Условия на входе в реактор запишем в виде

$$X_i(0) = X_i^0, \quad T(0) = T_0, \quad (4)$$

где  $X_i^0$  — входные концентрации компонентов в реакционной смеси;  $T_0$  — входная температура. В реальных экспериментах скорость подачи реакционной смеси  $u$  варьировалась за счет объемных расходов топлива  $G_\tau$  и воздуха  $G_b$ . Для перехода от этих расходов к скорости  $u$  служит формула  $u = 4(G_\tau + G_b)/(\pi d^2)$ .

Использовались следующие значения параметров, отвечающих реальным условиям эксперимента:  $X_1^0 = 3,136 \cdot 10^{-5}/22,4$  моль/см<sup>3</sup>,  $X_2^0 = 3,136 \cdot 10^{-5}/22,4$  моль/см<sup>3</sup>,  $\rho = 3 \cdot 10^{-5}$  моль/см<sup>3</sup>,  $c_p = 166,2$  Дж/(моль · К),  $-\Delta H_1 = 5544$  кДж,  $-\Delta H_2 = 4872$  кДж,  $h = 0,6 \cdot 10^{-6}$  кДж/(см<sup>2</sup> · с · К),  $d = 5$  см,  $L = 30$  см,  $G_\tau = 0,2 \div 0,43$  см<sup>3</sup>/с,  $G_b = 4,36 \div 24,32$  см<sup>3</sup>/с,  $T_0 = 589 \div 621$  К. Значения  $E_i$  и  $k_i^0$  констант скоростей брутто-реакций (1) брались теми же самыми, что и при моделировании процесса в реакторе идеального смешения [7]. Замечание, сделанное в [7], относительно величин  $E_i, k_i^0, i = 1, 2$ , остается в силе и для рассмотренного случая. В литературе нет точных величин энергий активации и предэкспонент реакций горения углеводородов [8—11], поэтому принятые в расчетах значения  $E_i$  и  $k_i^0$  носят приблизительный характер и могут быть оценены из литературных данных косвенным путем [9]:  $k_1^0 = 2,4 \cdot 10^{16}$  с<sup>-1</sup>,  $k_2^0 = 2,3 \cdot 10^{14}$  с<sup>-1</sup>,  $E_1 = 214$  кДж/моль,  $E_2 = 189$  кДж/моль.

Определим безразмерные параметры ( $i = 1, 2$ )

$$\begin{aligned} Da_i &= k_i(T_0) L/u, \quad \gamma_i = E_i/(RT_0), \quad \beta_i = (-\Delta H_i) X_i^0/(\rho c_p T_0), \\ x_3^* &= T_{ст}/T_0, \quad s = 4hL/(dc_p u \rho) \end{aligned} \quad (5)$$

и переменные

$$x_i = (X_i^0 - X_i)/X_i^0, \quad x_3 = T/T_0, \quad \xi = l/L. \quad (6)$$

Тогда система (2) примет вид

$$\begin{aligned} \frac{dx_i}{d\xi} &= F_i(x_3)(1 - x_i), \\ \frac{dx_3}{d\xi} &= \sum_{i=1}^2 \beta_i F_i(x_3)(1 - x_i) - s(x_3 - x_3^*), \end{aligned} \quad (7)$$

где  $F_i(x_3) = Da_i \exp[\gamma_i(1 - 1/x_3)]$ . Согласно (6), для системы (7) безразмерная длина

$$0 \leq \xi \leq 1, \quad (8)$$

начальные условия (4) преобразуются к виду

$$x_i(0) = 0, \quad x_3(0) = 1. \quad (9)$$

В случае  $T_{ст} = T_0$ , что соответствует методике проведения значительного числа экспериментов,  $x_3^* = 1$  и выражение для третьего уравнения в системе (7) приобретает более простой вид

$$\frac{dx_3}{d\xi} = \beta_1 F_1(x_3)(1 - x_1) + \beta_2 F_2(x_3)(1 - x_2) + s(1 - x_3).$$

Итак, математическая модель рассматриваемого процесса представляет собой в безразмерной форме систему трех обыкновенных дифференциальных уравнений (7) с начальными условиями (9). Правые части (7) существенно нелинейны и содержат ряд параметров (5), отвечающих различным условиям проведения эксперимента. Например, варьирование входной температуры  $T_0$  приводит к изменению безразмерных параметров  $Da_i$ ,  $\gamma_i$ ,  $\beta_i$ ; варьирование  $G_{т}$ ,  $G_{в}$  обуславливает изменение  $u$ , а тем самым безразмерных параметров  $s$ ,  $Da_i$ . Для анализа влияния состава реакционной смеси на характер режима горения, как и ранее в [7], введем безразмерные параметры:

$$a_i = X_i^0 / (X_1^0 + X_2^0 + X_B^0). \quad (10)$$

Различные соотношения  $a_1$ ,  $a_2$  отвечают различным ОЧ реакционной смеси. Величины  $a_i$  войдут в модель (7) посредством параметров  $\beta_i$ , так как  $X_i^0 = a_i(X_1^0 + X_2^0 + X_B^0)$  и в (5)  $\beta_i = (-\Delta H_i) a_i (X_1^0 + X_2^0 + X_B^0) / (\rho c_p T_0)$ .

Расчеты по модели (7)–(9) показали, что профили безразмерной температуры  $x_3$  имеют вид, представленный на рис. 1. Характерные профили степеней превращения  $x_i$  приведены на рис. 2. Из рис. 1, а видно, что положение температурного пика хорошо согласуется с соответствующими экспериментальными данными. На рис. 3 показана расчетная зависимость положения «горячей точки» от  $T_0$ . Так же как и в эксперименте, температурный пик удаляется от входа в реактор при уменьшении  $T_0$ . Наоборот, при росте  $T_0$  «горячая точка» приближается к входу в реактор.

Влияние расхода воздуха в топливно-воздушной смеси показано на рис. 4. При увеличении  $G_{в}$  «горячая точка» смещается к выходу из реактора и существует такое критическое значение  $G_{в}$ , при котором горение в реакторе прекращается (температурный максимум смещается за пределы реактора). Такая характеристика горения качественно также согласуется с экспериментом [2].

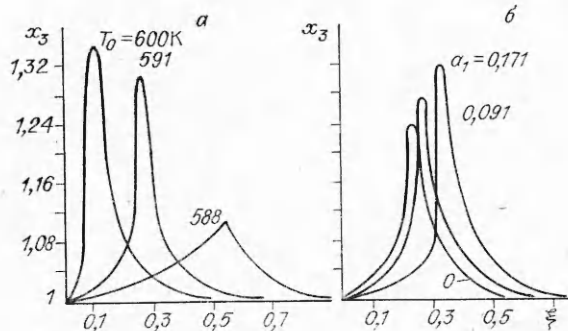


Рис. 1. Профили безразмерной температуры  $x_3$  при разных температурах  $T_0$  (а) и составах смеси на входе в реактор (б) по длине реактора.  
а)  $a_1 = 0,111$ ,  $a_2 = 0,06$ ; б)  $T_0 = 590$  К.

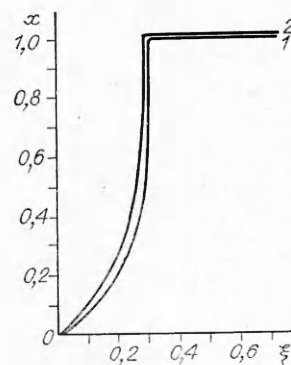


Рис. 2. Профили концентраций реагентов по длине реактора (1 —  $x_1$ , 2 —  $x_2$ ).  $T_0 = 590$  К,  $a_1 = 0,111$ ,  $a_2 = 0,06$ .

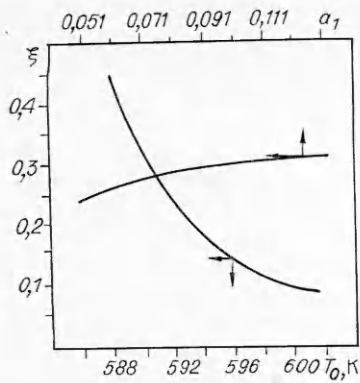


Рис. 3. Зависимости координаты «горячей точки» от  $T_0$  при  $a_1 = 0,111$ ,  $a_2 = 0,06$  и от  $a_1$  при  $T_0 = 590$  K,  $a_1 + a_2 = 0,171$ .

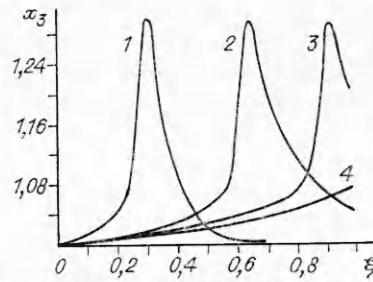


Рис. 4. Профили температуры  $x_3$  при разных расходах воздуха в топливно-воздушной смеси ( $T_0 = 591$  K,  $a_1 = 0,111$ ,  $a_2 = 0,06$ ).  $G_{в}$ ,  $cm^3/c$ : 1 — 4,36, 2 — 10, 3 — 14, 4 — 17.

Для анализа переходных режимов в цилиндрическом реакторе необходимо рассматривать нестационарную модель. Аналогично (7) она для режима идеального вытеснения может быть записана в безразмерной форме следующим образом ( $i = 1, 2$ ):

$$\begin{aligned} \frac{\partial x_i}{\partial \tau} + \frac{\partial x_i}{\partial \xi} &= F_i(x_3)(1 - x_i), \\ \frac{\partial x_3}{\partial \tau} + \frac{\partial x_3}{\partial \xi} &= \sum_{i=1}^2 \beta_i F_i(x_3)(1 - x_i) + s(1 - x_3), \end{aligned} \quad (11)$$

где  $\tau = tu/L$  — безразмерное время. Система (11) должна быть дополнена начальными и граничными условиями:

$$\begin{aligned} \tau = 0: x_i(0, \xi) &= 0, x_3(0, \xi) = 1, \\ \xi = 0: x_i(\tau, 0) &= 0, x_3(\tau, 0) = 1. \end{aligned} \quad (12)$$

Расчеты (11), (12) осуществлялись методом характеристик. Динамика изменения профиля безразмерной температуры  $x_3$  показана на рис. 5, а. За время, равное времени пребывания в реакторе, в соответствии с граничными условиями (12) формируется профиль стационарной температуры, отвечающий модели (7). Начальные условия (12) «вымываются» из реактора. Этот переходный процесс характеризуется вспышкой топливно-воздушной смеси в конце реактора, после чего устанавливается профиль с характерным температурным максимумом. Динамика изменения температуры в переходном режиме в различных сечениях реактора показана на рис. 5, б. В «горячей точке» реактора температура достигает максимального значения и поддерживается затем постоянной.

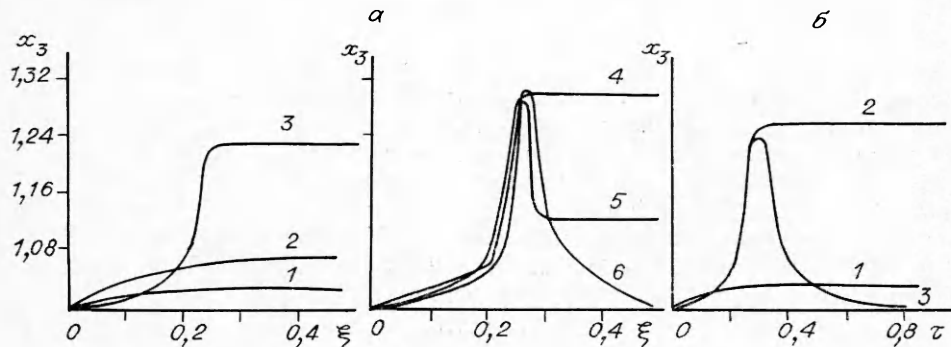


Рис. 5. Зависимости  $x_3(\xi)$  (а) и  $x_3(\tau)$  (б). а)  $\tau$ : 1 — 0,06, 2 — 0,12, 3 — 0,22, 4 — 0,24, 5 — 0,30, 6 — 0,80; б)  $\xi$ : 1 — 0,2, 2 — 0,3, 3 — 0,9.

Таким образом, брутто-схема (1) и отвечающая ей математическая модель реактора идеального вытеснения (7)–(9) качественно соответствуют основным экспериментальным характеристикам холоднотлеменного горения смеси двух углеводородов в цилиндрическом реакторе. Изученные на модели зависимости положения температурного пика по длине реактора от входной температуры и состава топливно-воздушной смеси позволяют построить четкие корреляции между этими характеристиками. На их основе могут быть составлены соответствующие номограммы для определения ОЧ реальных бензинов.

Аналогичный вывод сделан и при моделировании автоколебательного режима горения в сферическом реакторе идеального смешения [7]. Значит, брутто-схема (1), положенная в основу моделирования, на данном этапе детализации вполне работоспособна и может быть использована для описания рассмотренных режимов холоднотлеменного горения смеси двух углеводородов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Степанский Я. Ю., Евмененко Н. П., Яблонский Г. С. и др. ЖФХ, 1981, 55, 12, 3014.
2. Степанский Я. Ю., Яблонский Г. С., Быков В. И. ФГВ, 1982, 18, 1, 57.
3. Stepankii Ya. Yu., Evmenenko N. P., Yablonskii G. S. et al. React. Kinet. Catal. Lett., 1980, 14, 3, 355.
4. Степанский Я. Ю., Евмененко Н. П., Яблонский Г. С. и др. Химия и технология топлив и масел, 1980, 8, 54.
5. Вуков В. И., Ким В. Ф., Яблонский Г. С. et al. React. Kinet. Catal. Lett., 1980, 14, 3, 295.
6. Быков В. И., Ким В. Ф., Яблонский Г. С. и др. ЖФХ, 1981, 55, 12, 3014.
7. Быков В. И., Пушкарева Т. П., Степанский Я. Ю. ФГВ, 1987, 23, 2, 21.
8. Штерн В. Я. Механизм окисления углеводородов в газовой фазе.— М.: Изд-во АН СССР, 1980.
9. Von Lischke G., Ohlman G. Z. Phys. Chem. Leipzig, 1980, 261, 3, 555.
10. Бернатосян С. Г., Манташян А. А. ФГВ, 1987, 23, 2, 80.
11. Налбандян А. Б., Варданян И. А. Современное состояние проблемы газофазного окисления органических соединений.— Ереван: Изд-во АН АрмССР, 1986.

Поступила в редакцию 15/VI 1987,  
после доработки — 14/IX 1987

УДК 536.46

### ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ НЕСТАЦИОНАРНОГО ГОРЕНИЯ ТТ С НАКОПЛЕНИЕМ КОМПОНЕНТА НА ПОВЕРХНОСТИ

*Л. К. Гусаченко*

(Новосибирск)

Накопление металла как стадия, предшествующая агломерации и отрыву капли, описано в [1]. Есть опыт [2] наблюдения поверхности ТТ, погашенной при подходе фронта горения к инертной подложке. Отмечено накопление металла на углеродистом каркасе на поверхности ТТ. С ростом давления толщина каркаса уменьшается. Если  $m$  — массовая скорость горения ТТ, г/(см<sup>2</sup>·с),  $\alpha$  — массовая доля в исходном ТТ компонента, накапливаемого на поверхности,  $M$  — его масса на 1 см<sup>2</sup> поверхности, то среднее время пребывания индивидуальной частицы металла или катализатора в зоне накопления

$$t_n = M/\alpha m. \quad (1)$$

При малом  $\alpha$  (например, когда накапливаемый компонент — катализатор) время  $t_n$  может быть достаточно большим.