

## ЛИТЕРАТУРА

1. Norbury J., Stuart A. W. A Model for porous-medium combustion // Q. J. Mech. Appl. Math.— 1989.— 42, Pt 1.— P. 159—178.
2. Gottfried B. S. A mathematical model of thermal oil recovery in linear systems // SPEJ.— 1965.— 5.— P. 196—210.
3. Тонкопий Е. М., Манелис Г. Б., Полланчик Е. В. и др. Численная модель внутрипластового горения с учетом кинетики химического превращения // Материалы 9-го Всесоюз. симп. по горению и взрыву.— Суздаль, 1989.— С. 93—96.
4. Tonkopiĭ E. M., Manelis G. B., Kulikov S. V. Numerical model of carbonaceous fuel burning in porous medium // 13th Int. Coll. on Dynamics of Explosions and Reactive Systems.— Nagoya (Japan), 1991.— P. 222.
5. Уайлд Д. Дж. Методы поиска экстремума.— М.: Наука, 1967.
6. Дубовицкий А. Я., Дубовицкий В. А. Численное интегрирование обыкновенных дифференциальных уравнений неізотермической кинетики с использованием медленных комбинаций // ЖВМиМФ.— 1983.— 23, № 5.— С. 1062—1072.
7. Выжол Ю. А., Манелис Г. Б. Сверхдиабатический режим газификации твердых топлив // Тез. докл. Всесоюз. конф. по созданию высокоэффективных процессов переработки и использованию твердых горючих ископаемых, получению альтернативных моторных топлив и нефтехимических продуктов из угля.— Донецк, 1989.— С. 206.

*п. Черноголовка*

УДК 66.011

*Г. В. Ванин, А. С. Носков, Е. С. Борисова, Ю. Ш. Матрос*

### ВЛИЯНИЕ ВИДА КИНЕТИЧЕСКОГО УРАВНЕНИЯ НА ПАРАМЕТРЫ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГОРЕНИЯ В НЕПОДВИЖНОМ СЛОЕ КАТАЛИЗАТОРА

Представлены аналитические оценки и результаты численных расчетов окисления газообразных органических примесей в неподвижном слое катализатора при периодическом реверсе потока фильтрующегося газа при протекании необратимой реакции различного порядка.

Один из путей очистки отходящих газов — дожигание в режиме движения по слою катализатора тепловой волны при периодическом изменении направления подачи холодного очищаемого газа (реверс-процесс) [1]. В случае протекания необратимой реакции первого порядка движение тепловой волны изучено в [1, 2], а результаты параметрического анализа реверс-процесса, в том числе влияния кинетических параметров (энергии активации  $E$  и предэкспоненциального множителя  $k_0$ ), представлены в [2—4].

Цель настоящей работы — исследование влияния порядка необратимой каталитической реакции на структуру тепловой волны и показатели реверс-процесса в слое катализатора.

Ранее показано теоретически и подтверждено экспериментально [1], что при изучении нестационарных промышленных процессов обезвреживания, протекающих в слое катализатора с зёрнами небольшого размера, и при давлениях, близких к атмосферному, без ущерба для точности описания можно пользоваться предположениями о квазистационарности состояния катализатора относительно процессов в газовой фазе, отсутствии теплопотерь в окружающую среду через стенки реактора, изотермичности зёрен катализатора и пренебречь вкладом диффузионного переноса тепла и массы в газовой фазе. Тогда уравнения балансов массы реагента и тепла в слое катализатора приводят к одномерной двухфазной модели, учитывающей конвективный тепло- и массоперенос в газовой фазе, эффективную теплопроводность по каркасу слоя, межфазный тепло- и массообмен, тепловую инерционность слоя катализатора и химиче-

ское превращение на поверхности катализатора, сопровождающееся выделением тепла [1]:

$$\gamma \frac{\partial T_c}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T_c}{\partial \tau^2} - \alpha (T_c - T) + \Delta T_{ad} W(T_c, Y), \quad (1)$$

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} = \alpha (T_c - T), \quad (2)$$

$$\frac{\partial X}{\partial \tau} = \beta (Y - X), \quad (3)$$

$$\beta (Y - X) = W(T_c, Y). \quad (4)$$

Начальное условие:

$$t = 0: T_c(\tau) = T_c^0.$$

Граничные условия:

$$\tau = 0: \frac{\partial T_c}{\partial \tau} = 0, X = 0, T = T_{in},$$

$$\tau = \tau_c: \frac{\partial T_c}{\partial \tau} = 0.$$

При расчете реверс-процесса через равные промежутки времени  $t_{c/2}$  (время полупериода) проводится обращение профилей  $T_c(\tau) = T_c(\tau_c - \tau)$ .

В (1)–(4)  $W(T_c, Y) = (1 - \varepsilon) k_0 \exp(-E/RT_c) C_{in}^{n-1} (1 - Y)^n$  — скорость химического превращения, отнесенная к единице объема слоя катализатора и входной концентрации  $C_{in}$ ;  $\lambda = \lambda_c/u^2 C_g$ ;  $\gamma = (1 - \varepsilon) C_c/C_g$ ;  $\alpha = \alpha_0 S_{sp}/C_g$ ;  $\beta = \beta_0 S_{sp}$ ;  $\Delta T_{ad} = Q C_{in}/C_g$ ;  $\tau = l/u$ ;  $\tau_c = L/u$ ;  $\lambda_c$  — коэффициент теплопроводности по каркасу слоя;  $\alpha_0, \beta_0$  — межфазные коэффициенты тепло- и массообмена;  $C_c, C_g$  — объемные теплоемкости слоя катализатора и газа;  $t$  — время;  $X, Y$  — степень превращения вещества в газе и на поверхности катализатора;  $\varepsilon$  — пористость слоя;  $Q$  — удельная теплота сгорания примеси;  $u$  — скорость фильтрации газа на полное сечение реактора;  $l, L$  — текущая и общая длина слоя катализатора;  $S_{sp}$  — внешняя поверхность зерен катализатора в единице объема слоя;  $T_{in}, C_{in}$  — температура газа и концентрация реагента на входе в слой;  $T_c, T$  — текущие температуры катализатора и газа по длине слоя;  $E, k_0, n$  — наблюдаемые энергия активации, предэкспонент константы скорости и порядок реакции;  $R$  — универсальная газовая постоянная.

Расчеты при следующих значениях параметров:  $\lambda_c = 6$  Дж/(м · К · с),  $\alpha_0 = \beta_0/C_g = 90$  Дж/(м<sup>2</sup> · К),  $C_{in}^{n-1} k_0 = 1,45 \cdot 10^6$  л/с,  $E = 60800$  Дж/моль,  $S_{sp} = 300$  м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup> слоя,  $\gamma = 1000$ ,  $C_g = 1312$  Дж/(м<sup>3</sup> · К),  $\Delta T_{ad} = 100$  К.

Для решения системы (1)–(4) использовался комбинированный численно-аналитический метод. Нелинейное уравнение (1) решалось итеративно с применением неявной разностной схемы первого порядка по времени; (2)–(4) — полуаналитически на каждом элементарном отрезке разбиения по длине  $[\tau_i, \tau_{i+1}]$  после определения  $T_c(\tau, t)$ ; функция  $T_c(\tau, t)$  приближалась кубическим сплайном по длине  $\tau$  [4].

На рис. 1 для различных порядков реакции  $n$  представлены полученные в результате решения системы (1)–(4) профили температур в катализаторе, формирующиеся после подачи холодной реакционной смеси в предварительно однородно разогретый до  $T_c^0 = 300^\circ$  С достаточно длинный слой катализатора. Часть формирующейся тепловой структуры

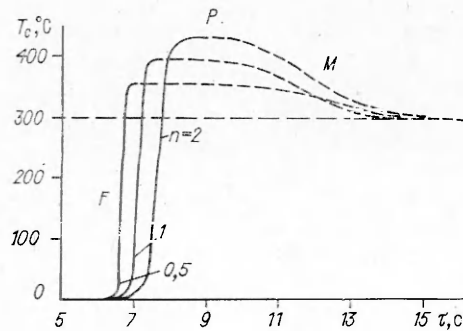


Рис. 1. Структура формирующейся в слое катализатора тепловой волны;  $T_{in} = 0$ .

(участок  $F$ , показанный на рис. 1 сплошными линиями), которую в дальнейшем будем называть фронтом реакции (ФР), характеризуется большими градиентами температуры и концентрации по длине слоя. Через некоторый промежуток времени (при  $n = 0,5$  это 1–3 мин, при  $n = 1$  от  $\sim 5$  до 10 мин, при  $n = 2 \div 50$  мин и более) характеристики ФР устанавливаются во времени, концентрационные и температурные профили этой зоны начинают перемещаться по слою катализатора, сохраняя свою форму, с равномерной скоростью

$$u_F = u [1 - \Delta T_{ad} X(T_{max}) / (T_{max} - T_{in})] / \gamma, \quad (5)$$

где  $T_{max}$  — максимальная температура. Уравнение (5) является выражением интегрального теплового баланса, соответствующего системе (1)–(4), для зоны стационарного распространяющегося фронта реакции [1].

За собственно фронтом реакции располагается участок  $P$ . В случае  $n < 1$  — это зона одинаковой по длине температуры. При  $n \geq 1$  полное превращение не достигается на конечных временах контакта. Это можно также показать аналитически. Подставив (3) в (4) и принимая постоянную и заведомо более высокую, чем во фронте реакции, температуру  $T_c(\tau) = \text{const} > T_{max}$  по длине зоны ФР, для  $n \geq 1$  можно получить выражения  $X = f(\tau)$ , из которых следует, что  $X(\tau) = 1$  только при  $\tau = \infty$ . При  $n \geq 1$  на участке  $P$  продолжается превращение малых количеств реагента, что обуславливает медленный рост температуры по длине.

За зоной  $P$  в режиме размываемой тепловой метки перемещается аррьергардная часть  $M$  тепловой структуры со среднеинтегральной по длине зоны  $M$  линейной скоростью

$$u_M \sim u / \gamma, \quad (6)$$

выражение для которой совпадает с (5) при  $\Delta T_{ad} \rightarrow 0$ .

Межфазный теплообмен и продольная теплопроводность практически отсутствуют на границах участков  $F$  и  $M$ , поэтому не входят в явном виде в (5) и (6). На самом деле эти факторы оказывают влияние через значение  $T_{max}$  (см. далее (7)). В зоне  $P$  происходит аккумулярование тепла химической реакции при температуре, равной (при  $n < 1$ ) или практически равной (при  $n \geq 1$ )  $T_{max}$ , ширина этой зоны увеличивается во времени со скоростью  $u_P = u_M - u_F$ .

Следует отметить отличие закономерностей протекания реверс-процесса, сопровождаемого необратимой реакцией первого и меньших порядков, от, например,  $n = 2, 3$ . В первом случае в узком фронте реакции достигается полное превращение реагента, уменьшение выходной степени превращения наблюдается при временах полуцикла, когда зона реакции начинает выходить из слоя катализатора. Здесь дальнейшее относительно незначительное увеличение времени полуцикла приводит к затуханию реверс-процесса.

При осуществлении реверс-процесса, сопровождаемого реакцией порядков  $n = 2, 3$ , зона реакции значительно шире (профили температур по длине ФР более пологие). В этом случае уменьшение средней степени превращения не служит показателем затухания, и устойчивое проведение процесса возможно при неполной выходной степени превращения  $X_n$ .

Характерное время прохождения теплового импульса через слой катализатора можно оценить (см. (6)) величиной  $\gamma \tau_c$  (десятки минут). В случае концентраций горючих примесей в смеси  $\sim 1$  г/м<sup>3</sup>, характерных для обезвреживания отходящих промышленных газов, время полуцикла  $t_{c/2}$  сравнительно мало (порядка минут), но значительно превышает условное время контакта реакционной смеси в катализаторе  $\tau_c$  (0,5–1 с). При таких периодах переключения газового потока температуры в твердой фазе в каждой точке слоя за весь цикл совершают незначительные колебания относительно средней величины, однако температура и концентрация в газовой фазе изменяются существенно и успевают достичь за период квазистационарного состояния [1, 4, 5].

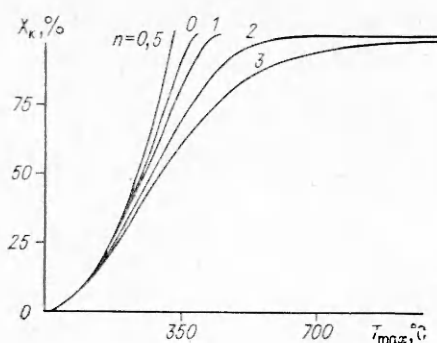
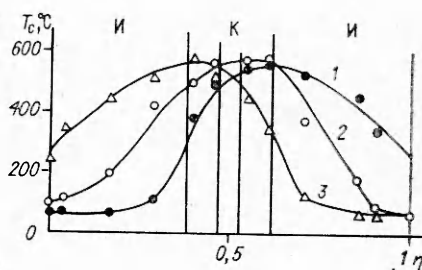


Рис. 2. Зависимость конечной степени превращения примесей  $X_k(T_{\max})$  для необратимых реакций различного порядка  $n$ ;  $T_{in} = 20^\circ\text{C}$ .

Рис. 3. Профили температур по длине ( $\eta = l/L$ ) промышленного реактора в моменты времени после переключения, мин:

1 — 0, 2 — 45, 3 — 90; линии — численный расчет по модели (1) — (4); точки — данные измерений; И — слой инертного материала, К — слой катализатора.



При ( $\gamma\tau_c \gg t_{c/2} \gg \tau_c$ ) для описания реверс-процесса в [5] предложена асимптотическая квазигомогенная модель «скользящих» режимов (быстрых переключений), получаемая усреднением по времени цикла уравнений нестационарной модели.

Используя свойства симметричности по длине и периодичности во времени решений этой модели, а также преобразование Франк-Каменецкого, можно получить оценку для максимальной температуры

$$T_{\max} = \sqrt{\frac{EQC_{in}^{2-n}Z_n}{2\lambda_n C_g RK(T_{\max})(1 - \exp(-\Theta_b))}}, \quad (7)$$

отличающуюся для различных порядков реакции  $n$  членом  $Z_n$ :

$$n = 0: Z_n = 0,25 X_K^2,$$

$$n = 0,5: Z_n = 0,5 X_K (1 - \sqrt{1 - X_K}),$$

$$n = 1: Z_n = (1 - \sqrt{1 - X_K})^2,$$

$$n = 2: Z_n = \ln \left\{ \frac{(2 - X_K)^2}{4(1 - X_K)} \right\},$$

$$n = 3: Z_n = \frac{\sqrt{(2 - X_K)^2 + X_K^2} - 2 + X_K}{1 - X_K},$$

где  $K(T_{\max}) = (1 - \epsilon)k_0 \exp(-E/RT_{\max})$ ;  $\Theta_b = E(T_{\max} - T_b)/(RT_{\max}^2)$ ;  $\lambda_n = \lambda + 1/\alpha$ ;  $T_b = T_{in} + \Delta T_{ad} X_K$  — температура на границах слоя катализатора;  $X_K = X(\tau_c)$  — степень превращения на выходе слоя катализатора.

Численные расчеты установившихся режимов реверс-процесса по модели (1) — (4) требуют больших затрат машинного времени. Оценка (7) отражает качественные закономерности влияния различных параметров на максимальную температуру и согласуется с результатами численных исследований. Например, к росту  $T_{\max}$  приводит увеличение  $n$  и  $E$ , уменьшение предэкспонента  $k_0$ .

На рис. 2 приведена рассчитанная по (7) зависимость выходных степеней превращения  $X_k$  от  $T_{\max}$  для различных значений  $n$ . При  $n > 1$  и  $X_K \sim 0,99$  для дальнейшего роста  $X_k$  требуется существенное увеличение  $T_{\max}$ , а полное превращение достигается только асимптотически — при бесконечном увеличении  $T_{\max}$ .

Из проведенных исследований следует, что с ростом  $n$  ширина, максимальная температура, время установления стационарного распространения ФР увеличиваются.

Кратко остановимся на физической интерпретации полученных оценок. Структура тепловой волны определяется распределением скорости превращения реагентов по длине фронта реакции. Более низкие скорости превращения в первых по ходу газа участках ФР приводят к поступлению более богатой непрореагировавшим реагентом смеси на высокотемпературные участки ФР и обуславливают повышение температуры. Это происходит, например, при увеличении  $E$ ,  $n$  или при уменьшении  $k_0$ . Рост  $E$  приводит к снижению скорости реакции при низких температурах и одновременно увеличению при высоких, что проявляется более крутым профилем температур ФР. Для реакции более высокого порядка скорость химического превращения падает быстрее с уменьшением концентрации реагента. Этим объясняется увеличение необходимого времени контакта (или ширины) ФР.

Сочетание аналитических и численных методов позволило определить влияние кинетических факторов на параметры распространения фронта реакции в слое катализатора при протекании необратимых реакций различного порядка и предложить оценки для их описания. Знание закономерностей протекания нестационарных процессов в слое катализатора необходимо при создании промышленных установок обезвреживания на основе реверс-процесса. Разработанные численные методы позволяют рассчитывать и более сложные технологические схемы обезвреживания, например, когда торцевые участки слоя катализатора заменяются на инертный материал [4]. На рис. 3 представлены фактические значения и расчетные профили температур по высоте такого промышленного реактора очистки газов от паров акрилонитрила и синильной кислоты, откуда можно сделать вывод о хорошем согласии теоретических и экспериментальных результатов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Матрос Ю. Ш. Каталитические процессы в нестационарных условиях.— Новосибирск: Наука, 1987.— 229 с.
2. Киселев О. В., Матрос Ю. Ш. Определение параметров теплового фронта в гетерогенном каталитическом реакторе // Применение математических методов и ЭВМ в каталитических исследованиях.— Новосибирск, 1979.— С. 173—183.
3. Матрос Ю. Ш., Носков А. С., Чумаченко В. А. Математическое моделирование нестационарных процессов обезвреживания в реакторах с неподвижным слоем катализатора // Математическое моделирование каталитических реакторов/Под ред. Ю. Ш. Матроса.— Новосибирск: Наука, 1989.— С. 232—258.
4. Матрос Ю. Ш., Носков А. С., Чумаченко В. А. Каталитическое обезвреживание отходящих газов промышленных производств.— Новосибирск: Наука, 1991.— С. 83.
5. Боресков Г. К., Бунимович Г. А., Матрос Ю. Ш. и др. Циклические режимы в неподвижном слое катализатора при переключениях направления подачи газовой смеси // Докл. АН СССР.— 1983.— 268, № 3.— С. 646.

г. Новосибирск

УДК 662.612.32

*В. М. Бойко, А. Н. Папырин, С. В. Поплавский*

#### О МЕХАНИЗМЕ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ ПЫЛЕЙ В ПРОХОДЯЩИХ УДАРНЫХ ВОЛНАХ

Работа посвящена исследованию воспламенения пылей при нестационарном взаимодействии проходящей ударной волны (УВ) с протяженным пылевым облаком. Экспериментально показано, что в присутствии дисперсной фазы с объемной концентрацией  $\sim 10^{-3}$  температура за УВ с числом Маха  $M_s = 4,5$  может превышать невозмущенную на 400 К и более. Предложен физический механизм разогрева

© В. М. Бойко, А. Н. Папырин, С. В. Поплавский, 1993.