

место случаев возбуждения продольной акустической неустойчивости горения одной из форм кривых распределения зоны горения по длине камеры сгорания.

Поступила в редакцию 30/VI 1983

ЛИТЕРАТУРА

1. Неустойчивость горения в ЖРД/Под ред. Д. Т. Харрье, Ф. Г. Рирдона. М.: Мир, 1975.
2. Нестационарное распространение пламени/Под ред. Д. Г. Маркштейна. М.: Мир, 1968.
3. В. В. Белый. Докл. АН СССР, 1971, 201, 6.
4. А. Р. Абульханов, В. В. Белый, В. Б. Либрович. Докл. АН СССР, 1974, 215, 6.
5. Н. Н. Соболев. ЖТФ, 1959, 29, 1.
6. С. М. Burrows. 10-th Symp. (Intern.) on Combustion, 1965.
7. Р. Пирс, А. Г. Гейдон. Отождествление молекулярных спектров. М.: ИЛ, 1949.
8. E. M. Bulewicz, T. M. Sugden. Trans. Faraday Soc., 1956, 52.
9. Л. Крокко, Чжен Синь-И. Теория неустойчивости горения в жидкостных ракетных двигателях. М.: ИЛ, 1958.
10. D. V. Spalding. Fuel, 29, 1, 2.
11. P. J. Padeley, T. M. Sugden. 7-th Symp. (Intern.) on Combustion, 1959.

РАСПРОСТРАНЕНИЕ ВОЛНЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ КАПРОЛАКТАМА

В. А. Вольперт, И. Н. Меграбова, С. П. Давтян, В. П. Бегишев
(Черноголовка)

В ряде случаев распространение волн горения или полимеризации характеризуется несколькими источниками тепловыделения. Если источниками тепловыделения связаны с экзотермическими химическими реакциями, то рассматривается хорошо известная задача о распространении волны при наличии последовательных [1—4] или независимых [5] реакций. Узость зон реакций, которая часто имеет место в горении, позволяет решать задачу в приближении поверхности горения. Оно дает возможность выявить различные режимы распространения волны (управление, обрыв, слияние), условия их реализации, найти приближенное значение скорости и расстояния между зонами реакций.

Для процессов стадийного горения характерна также малая скорость химической реакции при «низких» температурах, поэтому время выхода на промежуточную асимптотику меньше времени вырождения волны и можно говорить о наличии волны превращения для второй реакции, распространяющейся по продукту первой реакции.

Несколько иная ситуация отмечается для фронтальной полимеризации, сопровождающейся кристаллизацией образующегося полимера. Температурная зависимость скорости кристаллизации достаточно сложна, и кристаллизация расплава полимера может протекать не в режиме распространения волны, а сразу во всем объеме. Тем не менее, формально волны полимеризации и кристаллизации напоминают случай последовательных реакций, однако для полимеризации и тем более для кристаллизации зоны реакций не всегда узкие, поэтому возникает вопрос о возможности применения метода узкой зоны для этих процессов.

В настоящей работе изучается распространение волны анионной активированной полимеризации ϵ -капролактама с последующей кристаллизацией полимера. В стационарном случае этот процесс описывается системой обыкновенных уравнений

$$\begin{aligned} \alpha T'' - uT' + q_1\Phi_1(\alpha, T) + q_2\Phi_2(\alpha, \eta, T) &= 0, \\ \alpha' &= 1/u \cdot \Phi_1(\alpha, T), \\ \eta' &= 1/u \cdot \Phi_2(\alpha, \eta, T) \end{aligned} \quad (1)$$

с условиями на бесконечности

$$T(-\infty) = T_n, \quad T(+\infty) = T_r = T_n + q_1 M_1 + q_2 M_2,$$

$$\alpha(-\infty) = 0, \quad \alpha(+\infty) = M_1,$$

$$\eta(-\infty) = 0, \quad \eta(+\infty) = M_2.$$

Здесь T — температура; α и η — концентрации полимера и кристаллического полимера; u — скорость волны; $q_i = Q_i/c\rho$ ($i = 1, 2$); Q_1 и Q_2 — тепловые эффекты полимеризации и кристаллизации; c , ρ , κ — теплоемкость вещества, плотность и коэффициент температуропроводности;

$\Phi_1(\alpha, T) = k_1 e^{-E_1/RT} (\alpha + \varepsilon_1) (M_1 - \alpha)$; $\Phi_2(\alpha, \eta, T) = k_2 e^{-\frac{E_2}{RT} - \frac{\psi T_{пл}}{T(T_{пл} - T)}} \times (\eta + \varepsilon_2) (\alpha \eta_p(T) - \eta)$ [6, 7]; M_1 — начальная концентрация мономера; $M_2 = \eta_p(T_r) M_1$ — равновесная концентрация кристаллического полимера; k_1 , E_1 , ε_1 и k_2 , E_2 , ε_2 — предэкспоненциальный множитель, энергия активации и константа автокатализа для полимеризации и кристаллизации; $\eta_p(T)$ — равновесное значение степени кристалличности расплава полимера; $T_{пл}$ — температура плавления полимера; $\eta_p(T_{пл}) = 0$; ψ — некоторая константа.

В общей постановке вопрос о существовании волны для системы (1) рассматривался в [8]. Здесь обсуждаются результаты численного анализа системы (1), получены приближенные выражения для скорости и проведено сравнение с экспериментальными данными.

Приближенное вычисление скорости

Воспользуемся обычным для последовательных реакций приближением: будем считать, что процесс кристаллизации начинается после того, как глубина полимеризации достигает некоторого значения α_0 . Если α_0 близко к M_1 , то (1) может быть приближенно заменена системами

$$\kappa T'' - uT' + q_1 \Phi_1(\alpha, T) = 0, \tag{2}$$

$$\alpha' = 1/u \cdot \Phi_1(\alpha, T);$$

$$\kappa T'' - uT' + q_2 \Phi_2(M_1, \eta, T) = 0, \tag{3}$$

$$\eta' = 1/u \cdot \Phi_2(M_1, \eta, T),$$

решение которых ищется на полуосях $x \leq 0$ и $x \geq 0$ с условиями согласования $\alpha(0) = \alpha_0$, $\eta(0) = 0$, $T(0) = T^*$, где $T_n + q_1 \alpha_0 < T^* < T_n + q_1 M_1 + q_2 M_2$. Будем считать, что $\Phi_1(\alpha, T) = k_1(T) \varphi_1(\alpha)$, $\Phi_2(M_1, \eta, T) = k_2(T) \varphi_2(\eta)$.

Численный анализ показывает, что для многих значений параметров степень кристалличности остается малой вплоть до больших глубин полимеризации. Однако здесь нельзя положить $\alpha_0 = M_1$, так как в этом случае решений системы (2) с требуемыми условиями согласования не существует.

Если $u_1(T^*)$ и $u_2(T^*)$ — значения скорости для систем (2) и (3), то из равенства $u_1(T^*) = u_2(T^*)$ можно определить T^* и скорость волны для системы (1).

Существуют различные методы приближенного вычисления скорости волны при наличии потока в зону реакции. Обычный метод узкой зоны применим только для реакций ниже первого порядка, поэтому иногда концентрация в зоне реакции полагается равной среднему значению. В рассматриваемом случае наиболее удачным оказывается приближение искомой скорости $u_1(T^*)$ скоростью волны $\bar{u}_1(T^*)$ для системы

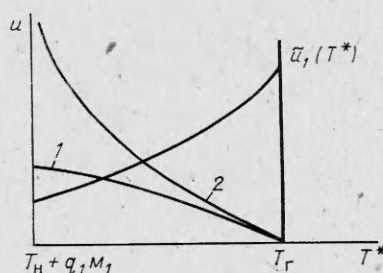
$$\kappa T'' - uT' + \frac{T^* - T_n}{\alpha_0} k_1(T) \varphi_1(\alpha) = 0, \tag{4}$$

$$\alpha' = \frac{1}{u} k_1(T) \varphi_1(\alpha),$$

причем здесь уже можно считать, что $\alpha_0 \approx M_1$.

Рис. 1. Решение уравнений (7) и (8).

$$1 - u_2(T^*) = \sigma; \quad 2 - u_2(T^*) = \sigma \sqrt{\frac{q_2 M_2}{T^* + q_2 M_2 - T_H}}$$



Система (4) получается из (2) увеличением теплового эффекта, и, хотя поток в зону реакции здесь отсутствует, скорость волны увеличивается, т. е. $\tilde{u}_1(T^*) > u_1(T^*)$. Величину $\tilde{u}_1(T^*)$ можно приближенно вычислять, например, по методу узкой зоны реакции или использовать точные двусторонние оценки [9]. Здесь в применении к полимеризации капролактама, будут использованы истинные значения $\tilde{u}_1(T^*)$, найденные численно.

Для определения величины $u_2(T^*)$ воспользуемся выражением скорости через функционал [9]

$$\begin{aligned} u_2^*(T^*) &= \inf_{\rho \in \Omega} \max_{\eta} \kappa \frac{k_2(\rho) \Phi_2(\eta)}{\rho - T_H - q_1 M_1 - q_2 \eta} \rho'(\eta) = \\ &= \sup_{\rho \in \Omega} \min_{\eta} \kappa \frac{k_2(\rho) \Phi_2(\eta)}{\rho - T_H - q_1 M_1 - q_2 \eta} \rho'(\eta), \end{aligned} \quad (5)$$

где Ω — множество непрерывных кусочно-гладких функций, определенных на отрезке $[0, M_2]$, таких, что $\rho(0) = T^*$, $\rho(M_2) = T_r$.

Зададим функцию $\rho(\eta)$ равенством

$$\frac{\kappa}{q_2} \int_{\rho(\eta)}^{T_r} k_2(T) dT = \sigma^2 \int_{\eta}^{M_2} \frac{M_2 - \tau}{\Phi_2(\tau)} d\tau,$$

где

$$\sigma^2 = \frac{\kappa}{q_2} \int_{T^*}^{T_r} k_2(T) dT \Big/ \int_0^{M_2} \frac{M_2 - \tau}{\Phi_2(\tau)} d\tau.$$

В предположении, что $\rho(\eta)$ — выпуклая функция, из (5) получим

$$\sigma^2 \leq u_2^2(T^*) \leq \sigma^2 \frac{q_2 M_2}{T^* + q_2 M_2 - T_r}. \quad (6)$$

Отметим, что σ совпадает со значением скорости по методу узкой зоны реакции, а выражение в правой части неравенства (6) в некоторых случаях совпадает с точным значением $u_2^2(T^*)$. Таким образом, если использовать оценки (6) в качестве приближенных значений для $u_2^2(T^*)$, то T^* можно найти из равенств (рис. 1, 2)

$$\tilde{u}_1^2(T^*) = \sigma^2 \quad (7)$$

или

$$\tilde{u}_1^2(T^*) = \sigma^2 \frac{q_2 M_2}{T^* + q_2 M_2 - T_r}, \quad (8)$$

где

$$\tilde{u}_1^2(T^*) \approx \frac{\kappa M_1}{T^* - T_H} \int_{T_H}^{T^*} k_1(T) dT \Big/ \int_0^{M_1} \frac{M_1 - \tau}{\Phi_1(\tau)} d\tau.$$

Прежде чем использовать полученные соотношения для полимеризации капролактама, упростим выражение для скорости кристаллизации. Для этого надо учесть специфику проведения анионной активированной полимеризации ϵ -капролактама в условиях распространения волны.

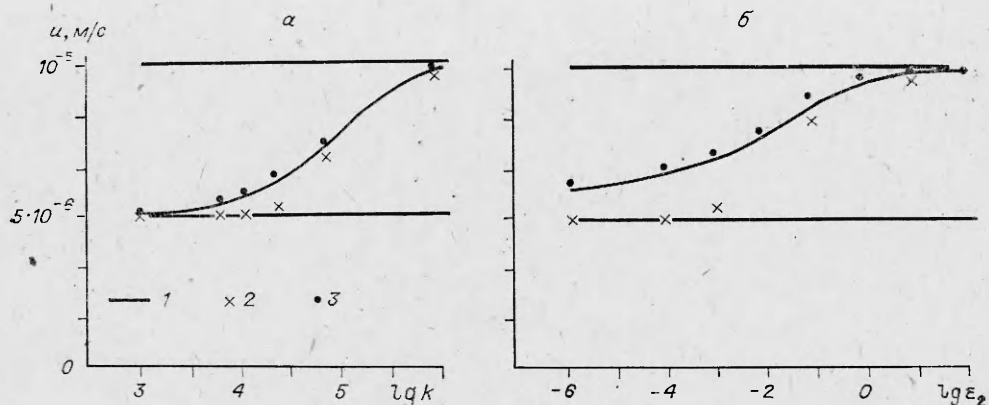


Рис. 2. Зависимость скорости волны от параметра k (а) и от константы автокатализа для кристаллизации (б).

1 — результаты численного анализа; 2 — расчет по формуле (7) (метод узкой зоны); 3 — расчет по формуле (8).

Начальная температура реакционной смеси задается в этом случае в интервале 348—358 К. Это определяется тем, что ϵ -капролактан — кристаллическое вещество и начальная температура должна быть больше температуры плавления (342 К), но не настолько велика, чтобы волна могла быстро вырождаться. Адиабатический разогрев реакционной смеси за счет полимеризации и кристаллизации составляет около 90 К, и, таким образом, процесс протекает в интервале температур 348—448 К.

В этом диапазоне функции $\eta_p(T)$ и $e^{-\frac{E_2}{RT} - \frac{\psi T_{пл}}{T(T_{пл}-T)}}$ слабо зависят от температуры и можно положить

$$\Phi_2(\alpha, \eta, T) = k(\eta + \epsilon_2)(r\alpha - \eta),$$

где $r = M_2/M_1$; $k = k_2 e^{-\frac{E_2}{RT} - \frac{\psi T_{пл}}{T(T_{пл}-T)}}$. Тогда сформулированные выше условия выполняются и из (6) получаем

$$\frac{k\chi}{q_2} \frac{T_\Gamma - T^*}{\ln \frac{M_2 + \epsilon_2}{\epsilon_2}} \leq u_2^2(T^*) \leq \frac{k\chi M_2}{T^* + I_2 M_2 - T_\Gamma} \frac{T_\Gamma - T^*}{\ln \frac{M_2 + \epsilon_2}{\epsilon_2}}.$$

Отметим, что выражение (8) дает в пределе правильное значение скорости волны для системы (1) при увеличении или уменьшении скорости кристаллизации. В первом случае она стремится к $\tilde{u}_1(T_\Gamma)$ — скорости волны полимеризации с суммарным тепловым эффектом, во втором — к $\tilde{u}_1(T_n + q_1 M_1)$ — скорости волны полимеризации с ее тепловым эффектом. Сказанное справедливо и для уравнения (7), однако оно при достаточно малых скоростях кристаллизации не имеет решений, и в качестве скорости волны надо брать значение $\tilde{u}_1(T_n + q_1 M_1)$, как это делается для режима обрыва в горении.

Сравнение с экспериментом. Режимы фронтальной полимеризации

Анионная активированная полимеризация ϵ -капролактама в условиях распространения волны осуществляется в теплоизолированном цилиндрическом реакторе. Волна инициируется с торца цилиндра нагревателем с температурой 463 К и распространяется сверху вниз для уменьшения влияния конвекции. Начальная температура реакционной смеси, как уже указывалось, задается в интервале 348—358 К, адиабатический

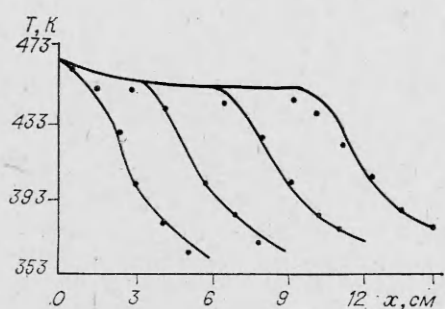


Рис. 3. Профили температуры, полученные в эксперименте (точки) и численно (кривые). Кривые проведены с интервалом 30 мин.

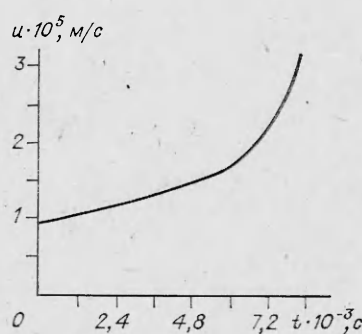


Рис. 4. Зависимость скорости волны от времени.

разогрев составляет около 90 К, изменение температуры реакционной смеси фиксируется по показаниям термопар, расположенных вдоль оси цилиндра.

Численный анализ системы (1) проводился для значений констант скорости полимеризации и кристаллизации, найденных из эксперимента по изотермической и адиабатической полимеризации в объеме (а не из решения обратной задачи распространения волны). В целом наблюдается неплохое соответствие экспериментальных и численных данных по фронтальной полимеризации (рис. 3). Некоторые отличия профилей температуры связаны, по-видимому, с расходом активатора и катализатора в зоне реакции. При численном интегрировании системы (1) скорость волны для источника без обрезки непрерывно возрастает (рис. 4). Скорость волны, найденная приближенными методами, попадает на линейный участок в зависимости скорости от времени.

Как известно, в процессах стадийного горения реализуются режимы слияния, управления и отрыва. Формально их можно выделить и для фронтальной полимеризации, однако это не отражает сущности процесса, так как самостоятельной волны кристаллизации не существует.

Численно показано, что в зависимости от соотношения параметров могут осуществляться три режима распространения волны полимеризации ϵ -капролактама. Для первого характерно совпадение зон полимеризации и кристаллизации, и сам режим напоминает режим слияния в горении. В эксперименте наблюдается распространение волны именно здесь. Во втором режиме зоны полимеризации и кристаллизации разделены. Профиль температуры имеет вид двух «ступенек», т. е. температура, как функция пространственной переменной, имеет три точки перегиба, тогда как в первом режиме — одну.

Выделение режимов с совмещенными и разделенными зонами полимеризации и кристаллизации представляется наиболее естественным в рассматриваемом случае, однако четкой границы между ними не существует. Различать режимы по числу точек перегиба профиля температуры не представляется возможным, так как в явном виде эти условия не выписываются. Условно можно считать, что при $T^* > T_n + q_1 M_1 + \frac{1}{2} q_2 M_2$ (T^* — решение уравнения (8)) реализуется режим с совмещенными зонами, в противном случае — с разделенными.

Третий режим характеризуется немонотонностью профиля степени кристалличности. Он существует благодаря тому, что равновесная степень кристалличности, как функция температуры, имеет участок быстрого убывания. Текущая степень кристалличности становится больше равновесного значения, соответствующего температуре адиабатического разогрева, что приводит к плавлению кристаллического полимера. Так как кинетика плавления не изучена, то существование такого режима было

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 ДИФFUЗИОННЫЕ 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]

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