

**ОТВОД ТЕПЛА ИЗ ГОРЯЧЕЙ ЗОНЫ В ТЕПЛОМ ФРОНТЕ,
РАСПРОСТРАНЯЮЩЕМся В СЛОЕ КАТАЛИЗАТОРА**

О. В. Киселев, Ю. Ш. Матрос

(Новосибирск)

Неподвижный слой катализатора, продуваемый реакционной газовой смесью, представляет собой пример гетерогенной системы, в которой возможно распространение теплового фронта [1]. При моделировании этого явления в тепловых и материальных балансах должны учитываться: химическое превращение веществ и реакционное тепловыделение; фильтрация реакционной газовой смеси через слой катализатора; механизм, переносящий структуру тепловой волны вдоль слоя и отводящий тепло из горячей зоны. В настоящей статье обсуждаются функции каждого из перечисленных механизмов в процессе распространения теплового фронта по слою катализатора и отмечаются их особенности, отличающие данный процесс от аналогичных процессов в гомогенных или конденсированных средах.

Химическое превращение веществ и реакционное тепловыделение обеспечиваются экзотермической химической реакцией (теповыделение может быть обеспечено экзотермической стадией сложной реакции). Если процессы на поверхности катализатора протекают квазистационарно по отношению к тепло- и массопереносу, то свойства зависимости скорости химической реакции от температуры и состава реакционной смеси, существенные для распространения теплового фронта, ничем не отличаются от свойств скорости химической реакции, протекающей, например, при гомогенном горении. Эти свойства состоят в следующем: 1) для каждого значения температуры существует равновесный состав, при котором скорость каждой стадии химической реакции (если реакция сложная) равна нулю (если стадия необратима, скорость ее равна нулю при нулевом значении расходуемого компонента); 2) при относительно низкой температуре скорости всех стадий химической реакции исчезающе малы. Первое из указанных свойств скорости химической реакции обеспечивает в системе материальных и тепловых балансов существование многообразия однородных состояний равновесия (т. е. стационарных точек соответствующей сосредоточенной системы). Это многообразие не ограничено по температуре. Второе свойство скорости химической реакции дает основание искусственно ввести необходимое для существования структуры тепловой волны низкотемпературное однородное состояние равновесия, соответствующее состоянию газовой смеси на входе в слой катализатора. Формально его получают введением температуры «срезки», ниже которой скорости всех стадий полагаются тождественно равными нулю [2].

Общепринятая трактовка явления распространения тепловой волны заключается в том, что волна распространяется между двумя устойчивыми однородными состояниями равновесия (одно из которых может быть создано искусственно). Но помимо искусственно созданного, соответствующего исходной газовой смеси, существует целое многообразие состоя-

ний равновесия. При гомогенном горении (или горении в конденсированных средах) равновесие на этом многообразии соответствует температуре, отличающейся от исходной на величину адиабатического разогрева реакционной смеси, развиваемого при полном (или равновесном, если реакция обратима) превращении вещества. Этот факт есть следствие инвариантности такой системы относительно выбора движущейся с постоянной скоростью системы отсчета.

В гетерогенной системе вследствие большого различия объемных теплоемкостей твердой и газовой фаз тепловое поле слоя катализатора обладает большой инерционностью по отношению к тепловому и концентрационному полям газовой фазы. Поэтому данная гетерогенная система не является инвариантной относительно выбора инерциальной системы отсчета. В результате перепад температуры в тепловом фронте зависит от скорости его распространения; он равен адиабатическому разогреву лишь в случае стоячей волны. А вообще, в данной гетерогенной системе состояние равновесия на указанном многообразии может соответствовать любому перепаду температуры. При распространении фронта в направлении фильтрации газа перепад температуры выше адиабатического разогрева смеси, при распространении фронта навстречу потоку газа — ниже. Конечное значение перепада температуры в тепловом фронте обеспечивается отводом тепла из горячей зоны. Этот механизм нельзя отождествить с механизмом, осуществляющим перенос горячей зоны вдоль слоя катализатора.

В слое катализатора перенос пространственной структуры теплового фронта вдоль слоя осуществляется прежде всего фильтрацией холодной реакционной смеси, сдувающей горячую зону в направлении фильтрации газа. Продольная теплопроводность слоя, если она существенна, создает составляющую скорости распространения фронта, направленную навстречу потоку газа. Действие теплопроводности газа проявляется аналогичным образом, но ее влияние, по сравнению с теплопроводностью слоя, незначительно, и ее, как правило, не учитывают. Другие факторы, о которых пойдет речь ниже, в той или иной степени влияют на каждую из двух составляющих скорости распространения фронта, но сами по себе не способны вызвать перемещение горячей зоны вдоль слоя.

Среди различных механизмов отвода тепла из горячей зоны, осуществляющих стабилизацию конечной максимальной температуры, простейший (или самый привычный) — механизм продольной теплопроводности слоя. Если процессы в адиабатическом слое катализатора описываются квазигомогенной моделью изотермических зерен катализатора (т. е. температуры твердой и газовой фаз не различаются, а градиенты температуры внутри зерен отсутствуют), то при протекании одной реакции типа $A \rightarrow B$ максимальная температура в тепловом фронте приближенно определяется из уравнения [1]

$$\frac{RT_{\max}^2}{E} (1 - \varepsilon) K(T_{\max}) = \frac{Q_0}{\lambda} (1 - \sigma\omega)^2. \quad (1)$$

Здесь E — энергия активации; R — газовая постоянная; Q_0 — адиабатический разогрев реакционной смеси, развиваемый при полном превращении вещества; $K(T) = k_0 \exp(-E/RT)$ — константа скорости химической реакции; $\lambda = \lambda^{ef}/\rho_g c_g v^2$; λ^{ef} — эффективный коэффициент продольной теплопроводности слоя катализатора; $\sigma = \varepsilon_0/\gamma$; $\varepsilon_0 = \varepsilon + (1 - \varepsilon)\varepsilon_p$; $\gamma = \varepsilon_0 + (1 - \varepsilon) \times \rho_s c_s / \rho_g c_g$; ρ_g , ρ_s , c_g , c_s — средние значения плотности и теплоемкости газа и твердой фазы; ε , ε_p — пористость слоя и зерна катализатора; v — скорость фильтрации газа. Скорость распространения фронта v_F определяется из интегрального энергетического баланса

$$\frac{1 - \omega}{1 - \sigma\omega} (T_{\max} - T_0) = Q_0, \quad (2)$$

где $\omega = \gamma v_F / v$ — безразмерная скорость распространения фронта; T_0 — входная температура реакционной смеси.

Из (1) видно, что при $\lambda \rightarrow 0$ максимальная температура во фронте растет неограниченно. Это значит, что в слое идеального вытеснения тепло из горячей зоны не отводится. Одной фильтрации для этого недостаточно.

Если процессы в адиабатическом слое катализатора описываются двухфазной моделью изотермических зерен катализатора, то при протекании одной реакции типа $A \rightarrow B$ максимальная температура в тепловом фронте приближенно определяется из уравнения [1]

$$\frac{RT_{\max}^2}{E} (1 - \varepsilon) K(T_{\max}) = \frac{Q_0 (1 - \sigma \omega)^2}{\lambda + (1 - \sigma) \omega \frac{1 - \sigma \omega}{\alpha} + \frac{\lambda}{\alpha} (1 - \varepsilon) K(T_{\max})}, \quad (3)$$

в котором $\alpha = \alpha_0 S / \rho_g c_g$; α_0 — эффективный коэффициент теплообмена между твердой и газовой фазами; S — отношение площади внешней поверхности зерен катализатора к объему слоя (удельная поверхность). Скорость распространения фронта определяется из (2).

Из (3) видно, что даже при $\lambda = 0$ максимальная температура во фронте конечна. Это значит, что межфазный теплообмен совместно с фильтрацией газа осуществляют отвод тепла из горячей зоны. В этом случае распространяется волна охлаждения в направлении фильтрации газа (составляющая скорости распространения фронта противоположного направления отсутствует). Тепло реакции, протекающей в твердой фазе, перераспределяется в газовую фазу. Этот процесс сопровождается сдувом горячей зоны вдоль слоя в направлении фильтрации газа, что и обеспечивает стабилизацию конечной максимальной температуры, а зерна за фронтом постепенно охлаждаются, омываемые потоком холодного газа.

Если процессы в адиабатическом слое неизотермических зерен катализатора описываются квазигомогенной моделью, то при протекании одной реакции типа $A \rightarrow B$ максимальная температура в тепловом фронте приближенно определяется из уравнения

$$\frac{RT_{\max}^2}{E} (1 - \omega) \frac{2(1 - \varepsilon)}{\kappa_i^2 v_i^2} \lambda D_p \ln \operatorname{ch} \frac{K(T_{\max})}{D_p} = (1 - \sigma \omega)^2 Q_0, \quad (4)$$

вывод которого приведен в Приложении 1. Здесь $i = 1$ при $\omega > 0$, $i = 0$ при $\omega < 0$; $\kappa_1^2 = \frac{(1 - \varepsilon) \lambda \lambda_p}{(1 - \sigma) \omega}$; $\kappa_0^2 = \frac{(1 - \varepsilon) \lambda \lambda_p}{(1 - \sigma) (-\omega)}$; $\lambda_p = \lambda_p^{\text{ef}} / \rho_g c_g R_0^2$; $D_p = D_p^{\text{ef}} / R_0^2$; v_0 — положительное решение уравнения

$$\operatorname{th} v = v \frac{\kappa_0^2 v^2 - (1 - \sigma \omega)}{(1 - \sigma) (-\omega)}; \quad (5)$$

v_1 — минимальное положительное решение уравнения

$$\operatorname{tg} v = v \frac{(1 - \sigma \omega) - \kappa_1^2 v^2}{(1 - \sigma) \omega}; \quad (6)$$

λ_p^{ef} , D_p^{ef} — эффективные коэффициенты теплопроводности и диффузии реагента в зерне катализатора; $2R_0$ — толщина зерна, выполненного в форме пластинки; ω связана с T_{\max} балансом (2).

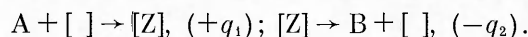
Уравнение (5) при $\lambda = 0$ не имеет положительного решения. Это значит, что при несущественном влиянии продольной теплопроводности слоя тепловой фронт не может распространяться навстречу потоку газа. Но он может распространяться в направлении потока, так как в этом случае стабилизируется конечная максимальная температура. Из (6) и (4) при $\omega > 0$ следует, что если $\lambda = 0$, то

$$\frac{RT_{\max}^2}{E} \frac{2}{3} \left(\frac{(1 - \sigma) \omega}{1 - \sigma \omega} \right)^2 \operatorname{Le}_p (1 - \varepsilon) \ln \operatorname{ch} \frac{K(T_{\max})}{E_p} = Q_0;$$

$\operatorname{Le}_p = D_p / (1 - \varepsilon) \lambda_p$. Тепло из горячей зоны отводится теплопроводностью зерен. Этот процесс схематически можно представить как теплообмен

между внутренностью зерна катализатора, где выделяется тепло реакции, и его периферией.

Рассмотренные до сих пор механизмы отвода тепла не специфичны для катализа. Пример следующего механизма специфический. Пусть процессы в адиабатическом слое изотермических зерен катализатора описываются моделью идеального вытеснения (продольная теплопроводность слоя незначительна, межфазный теплообмен бесконечно интенсивен) и пусть в этом слое протекает химическая реакция по двухстадийному механизму. Первая стадия, в которой осуществляется адсорбция исходного вещества А, — экзотермическая; вторая стадия, в которой десорбируется продукт В, — эндотермическая:



Предполагается, что стадия адсорбции с заметной скоростью протекает даже при низкой температуре (при которой стадия десорбции практически не протекает). В этом случае максимальная температура в тепловом фронте приближенно определяется из уравнения

$$\frac{RT_{\max}^2}{E_2 - E_1} \frac{K_2(T_{\max})}{K_1(T_{\max})} = \frac{\kappa\omega}{1-\omega} Q_{01} y_s. \quad (7)$$

Здесь $K_1(T)$ и $K_2(T)$ — константы скоростей стадий адсорбции и десорбции; E_1 и E_2 — энергии активации этих стадий ($E_2 > E_1$); $y_s = (C_{2s} - C_{20}) / (C_{10} + C_{20})$; C_{20} и C_{2s} — концентрации продукта В в исходной реакционной смеси и при T_{\max} . Величина y_s связана с концентрацией реагента А материальным балансом

$$x_0 - y_s = \varphi(\omega), \quad \varphi(\omega) = \kappa\omega / (1 - \sigma\omega), \quad (8)$$

где $x_0 = C_{10} / (C_{10} + C_{20})$; C_{10} — концентрация реагента А в исходной реакционной смеси; $\kappa = (1 - \varepsilon) S_{sp} Z / \gamma (C_{10} + C_{20})$ — фактор, характеризующий инерционность поверхностных процессов по отношению к тепловым, вследствие чего стадия десорбции протекает с запаздыванием по отношению к стадии адсорбции; S_{sp} — отношение площади внутренней поверхности зерен к их объему в слое; Z — плотность активных центров на поверхности катализатора. Энергетический баланс в тепловом фронте имеет следующий вид:

$$\delta(\omega) (T_{\max} - T_0) = Q_{01} x_0 - Q_{02} y_s; \quad \delta(\omega) = (1 - \omega) / (1 - \sigma\omega). \quad (9)$$

Здесь $Q_{0j} = q_j (C_{10} + C_{20}) / \rho_g c_g$, а q_j — тепловые эффекты стадий ($q_1 > q_2 > 0$). Из (7)–(9) определяются T_{\max} , y_s и ω .

Вывод формулы (7) приводится в Приложении 2. Из (7) видно, что $0 < \omega < 1$, т. е. фронт распространяется в направлении фильтрации газа. Из (8) следует, что $y_s < x_0$, т. е. продукта во фронте образуется меньше, чем расходуется исходного реагента (это следствие запаздывания стадии десорбции по отношению к стадии адсорбции). В действительности учет инерционных свойств поверхностных процессов приводит к запаздыванию волны поверхностной концентрации промежуточного вещества по отношению к тепловой волне. Концентрации газовых компонентов (исходного вещества и продукта реакции) практически безынерционны. Но если концентрация исходного реагента безынерционно следует за тепловым полем, то концентрация продукта безынерционно следует за «полем» поверхностной концентрации. Это и приводит к запаздыванию эндотермической стадии десорбции по отношению к экзотермической стадии адсорбции, так что за зоной выделения тепла следует зона его поглощения. В отсутствии инерционности поверхностных процессов эти зоны сливаются, и имеется лишь суммарный источник тепловыделения. Таким образом, эндотермическая стадия выполняет функцию отвода тепла из горячей зоны (что приводит к стабилизации конечной максимальной температуры) только в том случае, когда эта стадия обладает инерционностью по отношению к экзотермической стадии.

Требование протекания с заметной скоростью экзотермической стадии адсорбции при низкой температуре является необходимым для существования теплового фронта в слое идеального вытеснения, так как именно этот процесс осуществляет прогрев слоя от исходной температуры до температуры, при которой с заметной скоростью протекает стадия десорбции продукта. Если при таком предположении о скорости стадии адсорбции учитывается продольная теплопроводность слоя, то, как бы ни был велик коэффициент теплопроводности, тепловой фронт может распространяться лишь в направлении потока газа. Это связано с тем, что при низкой температуре поверхность полностью заблокирована. Если стадия адсорбции при низкой температуре не протекает, то при учете продольной теплопроводности слоя фронт может распространяться как в направлении потока газа, так и навстречу ему, но в отсутствие перечисленных выше механизмов отвода тепла распространение теплового фронта невозможно.

Необходимо отметить, что, согласно уравнениям (7) — (9), характеристики теплового фронта (T_{\max} , v_F и y_s) зависят от отношения констант скоростей стадий. Эти уравнения имеют два решения: высокотемпературный быстро распространяющийся фронт при малом образовании продукта и низкотемпературный медленно распространяющийся фронт при достаточно полном превращении вещества.

Неединственность режимов распространения теплового фронта вызвана тем, что учет инерционности поверхностных процессов дает два эффекта, противоположных по своему воздействию. Один из них уже обсужден — это отвод тепла из горячей зоны. Другой состоит в том, что, вследствие запаздывания эндотермической стадии продукт образуется не полностью и, значит, тепла поглощается меньше, чем могло бы в принципе поглотиться. А это способствует увеличению максимальной температуры во фронте. Изложение свойств теплового фронта при учете инерционных свойств поверхностных процессов и продольной теплопроводности слоя содержится в [3].

Замечание. Другой пример гетерогенной системы представляет собой инертный зернистый слой, продуваемый горючей газовой смесью [4]. Она обладает многими свойствами системы слой катализатора — реакционная смесь. В частности, в квазигомогенном приближении без учета инерционных свойств поверхностных процессов модели этих систем неразличимы. Здесь также продольная теплопроводность слоя осуществляет отвод тепла из горячей зоны. При учете межфазного теплообмена конечной интенсивности в системе инертный слой — горючая смесь тепло реакции передается из газовой фазы в твердую, что приводит к стабилизации конечной максимальной температуры, даже если не учитывается продольная теплопроводность. Учет неизотермичности зерен инертного слоя приводит к тому же эффекту, но здесь тепло перераспределяется с поверхности зерен — внутрь.

Основной вывод этой работы состоит в том, что существуют различные механизмы отвода тепла из горячей зоны теплового фронта, распространяющегося в слое катализатора. Они обусловлены продольной теплопроводностью слоя, межфазным теплообменом, неизотермичностью зерен катализатора и инерционностью эндотермической стадии по отношению к экзотермической вследствие учета динамики поверхностных явлений. Каждого из этих механизмов (совместно с фильтрацией газа) достаточно для стабилизации конечной максимальной температуры во фронте.

Приложение 1

Модель, описывающая процессы в адиабатическом слое неизотермических зерен катализатора (в предположении бесконечно интенсивного тепло- и массообмена между наружной поверхностью зерен и потоком

газа — квазигомогенная модель) при протекании одной реакции типа $A \rightarrow B$, имеет следующий вид:

$$\begin{aligned}
 &0 < \rho < 1, \quad -\xi_0 < \xi < \xi_0: \\
 &\sigma_p y_\tau = D_{p0} y_{\rho\rho} + K_0(\Theta)(1-y), \\
 &\gamma_p \Theta_\tau = \lambda_{p0} \Theta_{\rho\rho} + Q K_0(\Theta)(1-y); \\
 &\rho = 0, \quad -\xi_0 < \xi < \xi_0: \quad D_{p0} y_\rho = 0, \quad \lambda_{p0} \Theta_\rho = 0; \\
 &\rho = 1, \quad -\xi_0 < \xi < \xi_0: \\
 &\quad -(1-\varepsilon) D_{p0} y_\rho = \sigma x_\tau + x_\xi, \quad y = x, \\
 &\quad -(1-\varepsilon) \lambda_{p0} \Theta_\rho = \sigma \xi_\tau + \xi_\xi - \xi_{\xi\xi}, \quad \Theta = \xi; \\
 &\rho = 1, \quad \xi = -\xi_0: \quad \xi_\xi - \xi = 0, \quad x = 0; \\
 &\rho = 1, \quad \xi = \xi_0: \quad \xi_\xi = 0; \\
 &\tau = 0: \quad y = y^0(\rho, \xi), \quad \Theta = \Theta^0(\rho, \xi), \quad x = x^0(\xi), \quad \xi = \xi^0(\xi).
 \end{aligned}$$

В этих безразмерных уравнениях, помимо ранее описанных, приняты следующие обозначения: $\sigma_p = \varepsilon_p/\gamma$; $\sigma = \varepsilon/\gamma$; $\gamma_p = \gamma_0/\gamma$; $\gamma = \varepsilon + (1-\varepsilon)\gamma_0$; $\gamma_0 = \varepsilon_p + (1-\varepsilon)\rho_s c_s/\rho_g c_g$; $\tau = t/\gamma\lambda$; $\xi = l/v\lambda$; $\xi_0 = L/2v\lambda$; $\rho = r_0/R_0$; $D_{p0} = D_p\lambda$; $\lambda_{p0} = \lambda_p\lambda$; $Q = qC_0/\rho_g c_g bT_0$; $b = RT_0/E$; $\Theta = (T_p - T_0)/bT_0$; $\xi = (T_g - T_0)/bT_0$; $y = (C_0 - C_p)/C_0$; $x = (C_0 - C_g)/C_0$; t — время; l , L — продольная координата и длина слоя катализатора; r_0 — координата (от центра к периферии) зерна катализатора; q — тепловой эффект реакции; T_p , T_g , T_0 — температура в зерне катализатора, в потоке газа (совпадающая с температурой на внешней поверхности зерна) и на входе в слой; C_p , C_g , C_0 — концентрация реагента в зерне, в потоке газа и на входе в слой; $K_0(\Theta) = \lambda k_0 \exp(-1/b) \exp(\Theta/(1+b\Theta))$ — константа скорости реакции.

В предположении квазистационарности концентрационного поля в зерне катализатора по отношению к тепловому ($\varepsilon_p = 0$) из приведенных уравнений можно (в принципе) исключить y , выразив его через x и Θ . Затем слой катализатора распространяется до бесконечности ($\xi_0 \rightarrow \infty$), а уравнения записываются в системе координат, связанной с движущимся стационарным фронтом ($r = \xi - \omega\tau$, $\tau' = \tau$). Эти уравнения имеют линейный интеграл, получающийся интегрированием по объему зерна уравнения теплового баланса в зерне, исключением из системы скорости химической реакции и интегрированием по r от $-\infty$ до текущего значения получившегося уравнения. Линейный интеграл позволяет понизить порядок системы уравнений по r , а при $r \rightarrow +\infty$ из него вытекает взаимно однозначная связь (2) между максимальным перепадом температур во фронте Θ_s и скоростью его распространения. Получающиеся в итоге уравнения имеют следующий вид:

$$\begin{aligned}
 &0 < \rho < 1, \quad -\infty < r < \infty: \\
 &-(1-\sigma)\omega u_\tau = (1-\varepsilon)\lambda_{p0} u_{\rho\rho} + \delta(\omega)(1-x)(1-\varepsilon)K_0(\Theta_s u) \times \\
 &\quad \times (1 - A^{-1}(u)K_0(\Theta_s u)); \\
 &\rho = 0, \quad -\infty < r < \infty: \quad \lambda_{p0} u_\rho = 0; \\
 &\rho = 1, \quad -\infty < r < \infty: \\
 &\quad v_\tau = (1-\sigma\omega)v - (1-\sigma)\omega \int_0^1 u d\rho - (1-\omega)x, \\
 &\quad (1-\sigma\omega)x_\tau = (1-x)(1-\varepsilon) \int_0^1 K_0(\Theta_s u)(1 - A^{-1}(u)K_0(\Theta_s u)) d\rho; \\
 &\rho = 1, \quad r \rightarrow -\infty: \quad v \rightarrow 0, \quad x \rightarrow 0; \\
 &\rho = 1, \quad r \rightarrow +\infty: \quad v \rightarrow 1, \quad x \rightarrow 1,
 \end{aligned}$$

где $u = \Theta/\Theta_s$; $v = \xi\Theta_s$; а $A^{-1}(u)$ — линейный интегральный оператор,

действующий на функцию $K_0(\Theta_s u)$ и нелинейно зависящий от u (этот оператор появляется при решении диффузионного уравнения относительно y). Интегрирование последнего уравнения этой системы дает

$$1 = (1 - \sigma\omega)^{-1} \int_{-\infty}^{+\infty} (1-x)(1-\varepsilon) \int_0^1 K_0(\Theta_s u) (1-B(u)(\rho)) d\rho dr,$$

$$B(u)(\rho) = A^-(u) K_0(\Theta_s u)(\rho).$$

Если предположить в соответствии с идеей экстраполяционного метода [5], что при $r < 0$ реакция не протекает ($x \equiv 0$), а при $r > 0$ она уже завершена ($x = 1$), то отсюда следует

$$1 = \frac{1-\varepsilon}{1-\sigma\omega} \int_{-\infty}^0 \int_0^1 K_0(\Theta_s u) (1-B(u)(\rho)) d\rho dr.$$

Здесь в подынтегральное выражение надо подставить u , определенное в низкотемпературной области, где реакция не протекает, и экстраполировать его в зону высоких температур, положив $\max_{\rho} u(\rho, r)|_{r=0} = 1$.

Распределение u в низкотемпературной области определяется из последней системы при условии $K_0(\Theta_s u) = 0$. Тогда при $\omega < 0$ $u = \epsilon \exp(\kappa_0^2 v_0^2 r) \times \times \text{ch}(v_0 \rho) / \text{ch} v_0$. При $\omega > 0$ u есть сумма ряда. Если в нем ограничиться первым слагаемым, то $u = \exp(\kappa_1^2 v_1^2 r) \cos(v_1 \rho)$.

При определении функции $B(u)(\rho)$ предполагается, что $u = \exp(\kappa_i^2 v_i^2 r)$, $i = 0, 1$. Для функции $K_0(\Theta_s u(\rho, r))$ делается разложение Д. А. Франк-Каменецкого, т. е. линеаризуется показатель экспоненты по r и ρ при $r \rightarrow 0$, $\rho = 0$. Результатом приближенного интегрирования является формула (4).

Приложение 2

В исследуемом случае профиль фронта и его характеристики определяются из решения следующей задачи [3]:

$$(1 - \sigma\omega)x' = K_1(\Theta)(x_0 - x)(1 - \eta),$$

$$(1 - \sigma\omega)y' = K_2(\Theta)\eta;$$

$$r \rightarrow -\infty: x \rightarrow 0, y \rightarrow 0;$$

$$r \rightarrow +\infty: x \rightarrow x_0, y \rightarrow y_s,$$

где $\eta = ((x_0 - x) - (y_s - y)) / \varphi(\omega)$; $\Theta = (Q_1 x_0 - Q_2 y_s) / \delta(\omega)$; $Q_j = Q_{0j} / bT_0$; $x = (C_{10} - C_1) / (C_{10} + C_{20})$; $y = (C_2 - C_{20}) / (C_{10} + C_{20})$; $\eta = z/Z$; $\Theta = (T - T_0) / bT_0$; $b = RT_0 / E_1$; $K_j(\Theta) = (1 - \varepsilon) S_{sp} Z (\tilde{k}_{j0} / k_{20}) \exp(-v_j/b) \exp(v_j \Theta / (1 + b\Theta))$; $v_j = E_j / E_1$; $\tilde{k}_{10} = k_{10}$; $k_{20} = k_{20} / (C_{10} + C_{20})$; C_1, C_2 — концентрации исходного реагента и продукта реакции в слое катализатора; T, T_0 — температура в слое и на входе в слой; $q_1, (-q_2)$ — тепловые эффекты стадий, которые не предполагаются элементарными ($q_j > 0$); Z, z — плотность активных центров на поверхности катализатора и плотность этих центров, занятых промежуточными поверхностными соединениями; E_j — энергии активации стадий ($E_2 > E_1$); k_{j0} — предэкспоненциальные множители.

Если ввести нормированные переменные $u = x/x_0$, $v = y/y_s$ и $\tau = \Theta / \Theta_s$ ($\Theta_s = (Q_1 x_0 - Q_2 y_s) / \delta(\omega)$), то относительно переменных v и τ задача приобретает следующий вид:

$$(1 - \sigma\omega)v' = y_s^{-1} K_2(\Theta_s \tau) \eta, \quad (10)$$

$$(1 - \sigma\omega)\tau' = \frac{Q_1 x_0}{\delta(\omega)\Theta_s} K_1(\Theta_s \tau) (1-u)(1-\eta) - \frac{Q_2}{\delta(\omega)\Theta_s} K_2(\Theta_s \tau) \eta;$$

$$\eta = 1 - \frac{\delta(\varphi)\Theta_s}{Q_1 \varphi(\omega)} \tau + \frac{(Q_1 - Q_2)y_s}{Q_1 \varphi(\omega)} v; \quad u = \frac{\delta(\omega)\Theta_s}{Q_1 x_0} \tau + \frac{Q_2 y_s}{Q_1 x_0} v. \quad (11)$$

Уравнения (10) в результате исключения пространственной переменной r сводятся к одному уравнению

$$\frac{dv}{d\tau} = \frac{\delta(\omega)\Theta_s}{Q_1 x_0 y_s} \frac{K_p(\Theta_s \tau) \eta}{(1-u)(1-\eta) - (Q_2/Q_1 x_0) K_p(\Theta_s \tau) \eta}, \quad (12)$$

в котором $K_p(\Theta) = K_2(\Theta)/K_1(\Theta)$. Решение (12) ищется при условиях $v|_{\tau \rightarrow 1} \rightarrow 1$, $v|_{\tau=0} = 0$. (13)

Второе из этих условий удовлетворяется при выполнении процедуры «срезки»: $K_p(\Theta) = 0$, когда $\Theta < \bar{\Theta}$, а $\bar{\Theta} > 0$.

Приближенное решение задачи (12), (13) определяется методом узких реакционных зон. Для этого надо проинтегрировать уравнение (12)

$$1 = \frac{\delta(\omega)\Theta_s}{Q_1 x_0 y_s} \int_0^1 \frac{K_p(\Theta_s \tau) \eta}{(1-u)(1-\eta) - (Q_2/Q_1 x_0) K_p(\Theta_s \tau) \eta} d\tau \quad (14)$$

и заменить в подынтегральном выражении $v(\tau)$ линеаризованным представлением: $v(\tau) \approx 1 - v_\tau(1)(1-\tau)$, тогда в соответствии с (11)

$$\eta \approx \left[\frac{\delta(\omega)\Theta_s}{Q_1 \varphi(\omega)} - \frac{(Q_1 - Q_2)y_s}{Q_1 \varphi(\omega)} v_\tau(1) \right] (1-\tau) = -\eta_\tau(1)(1-\tau),$$

$$u \approx 1 - \left[\frac{\delta(\omega)\Theta_s}{Q_1 x_0} + \frac{Q_2 y_s}{Q_1 x_0} v_\tau(1) \right] (1-\tau) = 1 - u_\tau(1)(1-\tau), \quad (15)$$

$$(1-u)(1-\eta) \approx u_\tau(1)(1-\tau) + u_\tau(1)\eta_\tau(1)(1-\tau)^2 \approx u_\tau(1)(1-\tau).$$

Линеаризация в подынтегральном выражении (14) приводит к следующему уравнению:

$$1 \approx \frac{\delta(\omega)\Theta_s}{Q_1 x_0 y_s} \int_0^1 \frac{K_p(\Theta_s \tau) (-\eta_\tau(1))}{u_\tau(1) - (Q_2/Q_1 x_0) (-\eta_\tau(1)) K_p(\Theta_s \tau)} d\tau. \quad (16)$$

Этот интеграл приближенно вычисляется методом Д. А. Франк-Каменецкого, т. е. в результате линеаризации показателя экспоненты:

$$K_p(\Theta_s \tau) = k_0 \exp[(v_2 - 1)\Theta_s \tau / (1 + b\Theta_s \tau)] \approx \\ \approx K_p(\Theta_s) \exp[-(v_2 - 1)\Theta_s (1 - \tau) / (1 + b\Theta_s)^2].$$

Тогда (16) записывается в виде

$$1 \approx - \frac{\delta(\omega)\Theta_s Q_1 x_0}{Q_1 x_0 y_s Q_2} \frac{(1 + b\Theta_s)^2}{(v_2 - 1)\Theta_s} \int_0^1 d\tau \times \\ \times \ln \left[u_\tau(1) - \frac{Q_2}{Q_1 x_0} (-\eta_\tau(1)) K_p(\Theta_s) e^{-\frac{(v_2-1)\Theta_s}{(1+b\Theta_s)^2}(1-\tau)} \right].$$

Если пренебречь при интегрировании значением экспоненты в нижнем пределе (при низких температурах), то

$$1 \approx - \frac{\delta(\omega)\Theta_s Q_1 x_0}{Q_1 x_0 y_s Q_2} \frac{(1 + b\Theta_s)^2}{(v_2 - 1)\Theta_s} \ln \left[1 - \frac{Q_2}{Q_1 x_0} \frac{(-\eta_\tau(1))}{u_\tau(1)} K_p(\Theta_s) \right].$$

Приближение $\ln(1-z) \approx -z$ дает

$$1 \approx \frac{\delta(\omega)\Theta_s}{Q_1 x_0 y_s} \frac{(-\eta_\tau(1)) (1 + b\Theta_s)^2}{u_\tau(1) (v_2 - 1)\Theta_s} K_p(\Theta_s). \quad (17)$$

Из (15) определяется отношение

$$\frac{(-\eta_\tau(1))}{u_\tau(1)} = \frac{x_0}{\varphi(\omega)} \frac{\delta(\omega)\Theta_s - (Q_1 - Q_2)y_s v_\tau(1)}{\delta(\omega)\Theta_s + Q_2 y_s v_\tau(1)},$$

где $v_{\tau}(1) = \frac{x_0}{y} \frac{Q_1 K_p(\Theta_s)}{Q_1 \varphi(\omega) + (Q_1 - Q_2) K_p(\Theta_s)}$, поэтому $\frac{(-\eta_{\tau}(1))}{u_{\tau}(1)} < \frac{x_0}{\varphi(\omega)}$, и из (17) получается простейшее уравнение (7), предназначенное для приближенного определения характеристик теплового фронта.

ЛИТЕРАТУРА

1. О. В. Киселев, Ю. Ш. Матрос. ФГВ, 1980, 16, 2, 25.
2. Я. Б. Зельдович. ЖФХ, 1948, 22, 1, 27.
3. О. В. Киселев, Ю. Ш. Матрос. Тепловой фронт в слое катализатора. Препринт Института катализа. Новосибирск, 1984.
4. Ю. М. Лаевский, В. С. Бабкин, В. И. Дробышев и др. ФГВ, 1984, 20, 6, 3.
5. Я. Б. Зельдович. Кинетика и катализ, 1961, 2, 3, 305.

*Поступила в редакцию 27/XII 1985,
после доработки — 23/I 1987*

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

В. С. Бабкин,
В. К. Баев
(зам. гл. редактора),
Л. Г. Болховитинов,
С. С. Григорян,
А. А. Дерибас,
А. Н. Дремин,
А. Г. Иванов,
М. Г. Кгалхерман,
А. Г. Мержанов,
В. В. Митрофанов
(отв. секретарь),
В. Е. Накоряков,
С. С. Новиков,
Л. В. Овсянников,
Р. И. Солоухин,
В. М. Титов
(гл. редактор),
М. Е. Топчиян

Зав. редакцией
Л. С. Кравченко

Адрес редакции:
630090, Новосибирск, 90,
Редакция журнала
«Физика горения
и взрыва»,
тел. 35-72-52

Художественный редактор *М. Г. Рудакова*
Технический редактор *Н. М. Бурлаченко*
Корректоры *С. В. Блинова, Н. М. Горбачева*

Сдано в набор 27.05.87. Подписано к печати 28.07.87. МН-02851. Формат 70×108¹/₁₆. Высокая печать. Усл. печ. л. 15,4. Усл. кр.-отт. 15,9. Уч.-изд. л. 16,8. Тираж 1477 экз. Заказ № 837.

Ордена Трудового Красного Знамени издательство «Наука». Сибирское отделение, 630099, Новосибирск, 99, Советская, 18.

4-я типография издательства «Наука». 630077, Новосибирск, 77, Станиславского, 25.