

## РАСЧЕТ ПРЕДЕЛОВ СТАЦИОНАРНОГО ПРОТЕКАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ С ПОМОЩЬЮ ЭВМ

Ф. Б. Моин, М. Б. Фагараш, В. Г. Лось

(Борислав)

1. Теории предельных явлений в химической кинетике посвящена обширная литература [1—14], включающая рассмотрение как общих теоретических аспектов [1—4, 11], так и расчеты пределов в конкретных системах [6—10, 12—14]. Общая теория теплового и цепного воспламенения Н. Н. Семенова [1] исходит из представления о том, что положение предела определяется условиями, при которых становится невозможным режим стационарного протекания химической реакции. Эти условия определяются либо касанием кривых тепловыделения и теплоотвода при тепловом воспламенении, либо слиянием корней уравнений стационарности активных центров при цепном воспламенении.

Совместное действие цепного и теплового факторов рассмотрено в [2—5]. В [2—4] последовательно разработана теория предельных явлений, основанная на теории стабильности Ляпунова. Сущность этого подхода заключается в анализе особых точек фазовой диаграммы и определении условий, при которых стационарные решения либо исчезают, либо становятся нестабильными. В отличие от аналитических методов, основанных на поиске условий касания или слияния корней, этот подход более универсален и допускает обобщение на случай нескольких активных центров с учетом тепловыделения [4].

Аналитические методы расчета пределов удобны тем, что дают возможность представить зависимость критических условий от констант скорости реакций, состава смеси и т. д. в общем виде. Однако они применимы лишь в немногих достаточно простых случаях с одним или, в крайнем случае, с двумя активными центрами, т. е., по существу, только для модельных систем. Расчет пределов в реальных системах с несколькими активными центрами и с учетом теплового фактора возможен лишь численными методами с применением ЭВМ.

2. Известны различные подходы к расчету пределов с помощью ЭВМ. В [6, 7] численно решается упомянутая задача поиска условий слияния корней. Так, в [7] расчет пределов воспламенения водорода состоит в аналитическом сведении системы к одноцентральной задаче с последующим нахождением на ЭВМ условий слияния корней полученного уравнения третьей степени для концентраций радикала  $\text{HO}_2$ . Такой, по существу, полуаналитический подход применим для конкретных систем и не является общим и универсальным.

Иной подход к указанной проблеме развит в [8—10]. В этих работах вместо алгебраических уравнений стационарности численно решается система кинетических дифференциальных уравнений и подбираются условия, в которых происходит переход от режима стационарного протекания реакции к нестационарному с прогрессивным самоускорением («взрывному»). Этот подход при наличии хорошей стандартной программы универсален, хотя решение системы дифференциальных уравнений требует значительно больших затрат машинного времени, нежели решение системы алгебраических уравнений.

Для расчета пределов необходимо математически точное и однозначное определение критических условий. Поскольку сами по себе кинетические дифференциальные уравнения таких условий не содержат, расчет пределов численным интегрированием этих уравнений возможен лишь при введении критических условий «извне». При этом условия

пределов формулируются по-разному, Например, в [8] условие предела формулируется как равенство времени задержек воспламенения и времени диффузии активных центров к стенкам реакционного сосуда, или же времени возникновения конвекции. Причем время задержки воспламенения принимается равным времени образования 10% продуктов реакции (воды при горении водорода). Не обсуждая здесь справедливость этого определения условия предела, отметим, что ни одно из входящих в него понятий не фигурирует в теории пределов Н. Н. Семенова.

3. В работе [11] кратко описан новый универсальный метод расчета пределов с помощью ЭВМ. Этот метод применим для систем с произвольным числом активных центров и химических реакций любого порядка. Он позволяет рассчитать положение предела как для изотермических условий (чисто цепной предел), так и с учетом тепловыделения (цепочно-тепловой и чисто тепловой пределы). По своей идее этот метод близок к аналитическим и заключается в расчете границ области существования действительных положительных решений системы уравнений стационарности концентраций активных центров и температуры.

В настоящей работе дается подробное описание этого метода, а также доказательство его эквивалентности методу [4], основанному на теории стабильности Ляпунова. Чтобы подчеркнуть непосредственную связь критических условий с границей области существования стационарных решений, в [11] введено понятие «предела стационарного протекания химической реакции». Дадим строгое определение этого понятия.

Пределом стационарного протекания химической реакции называется такая совокупность внешних условий (температура стенки реактора, давление, состав смеси и т. д.), бесконечно малое изменение которых в определенном направлении приводит к исчезновению решения уравнений стационарности в действительных положительных числах. Здесь сознательно не употребляются такие термины, как воспламенение, самовоспламенение, вспышка и т. п., когда речь идет о расчете пределов, поскольку эти понятия обозначают определенные явления (такие как появление пламени, светового излучения), которые не описываются уравнениями кинетики химических реакций, ответственных за появление пределов.

4. Пусть в системе протекает цепная реакция, включающая произвольное число элементарных реакций с участием нескольких активных центров  $R_j$ . Запишем уравнения стационарности всех активных центров и уравнение стационарности температуры газа:

$$d(R_j)/d\tau=0,$$

$$dT/d\tau=0.$$

Рассматривая температуру газа  $T$  наравне с концентрациями активных центров как независимую переменную, можно написать приведенные выше уравнения стационарности в следующем общем виде:

$$\frac{d(R_j)}{d\tau} = (\dot{R}_j) = 0, \quad 1 \leq j \leq s, \quad (1)$$

где  $(R_j) = T$ ;  $s$  — общее число независимых переменных.

При заданных температуре стенки реактора и составе смеси  $s$  уравнения (1) содержат  $s+1$  неизвестных ( $s-1$  концентраций активных центров, температуру газа и общее давление на пределе  $p$  (или  $M$ )). Для определения указанных  $s+1$  неизвестных необходимо кроме уравнений (1) написать уравнение, выражающее критическое условие пре-

дела. В [4] на основе теоремы стабильности Ляпунова записано критическое условие в виде

$$\begin{vmatrix} \partial(\dot{R}_1)/\partial(R_1) & \partial(\dot{R}_2)/\partial(R_1) & \dots & \partial(\dot{R}_s)/\partial(R_1) \\ \partial(\dot{R}_1)/\partial(R_2) & \partial(\dot{R}_2)/\partial(R_2) & \dots & \partial(\dot{R}_s)/\partial(R_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \partial(\dot{R}_1)/\partial(R_s) & \partial(\dot{R}_2)/\partial(R_s) & \dots & \partial(\dot{R}_s)/\partial(R_s) \end{vmatrix} = 0. \quad (2)$$

Уравнение (2) весьма громоздко и неудобно для численных расчетов в случае нескольких активных центров. По этой причине оно использовано в [4] лишь для качественных рассуждений и, по-видимому, для количественных расчетов конкретных систем никогда не применялось.

В [11] критические условия предела представлены в более компактной форме в виде  $s$  уравнений. Эти уравнения получаются дифференцированием уравнений (1) по концентрации одного, произвольно выбранного, активного центра (для определенности  $s$ -го) и имеют следующий вид:

$$d(\dot{R}_j)/d(R_s) = 0, \quad 1 \leq j \leq s. \quad (3)$$

Уравнения (3) кроме  $s - 1$  стационарных концентраций активных центров, температуры и предельного давления ( $M$ ) содержат  $s - 1$  неизвестных производных  $d(R_j)/d(R_s)$  ( $j \neq s$ ).

Таким образом, уравнения (1) и (3) образуют систему  $2s$  нелинейных уравнений с  $2s$  неизвестными, решение которой дает величину ( $M$ ), определяющую положение предела, предельные значения стационарных концентраций активных центров и температуры, а также значения  $s - 1$  производных температуры и концентраций активных центров.

5. Докажем теперь эквивалентность критических условий (3) уравнению (2). С этой целью, рассматривая  $(\dot{R}_i)$  как функцию  $s$  независимых переменных  $(R_j)$  ( $j = 1, \dots, s$ ), перепишем уравнения (3) в следующем виде:

$$\begin{aligned} \frac{d(\dot{R}_1)}{d(R_s)} &\equiv \frac{\partial(\dot{R}_1)}{\partial(R_1)} \cdot \frac{d(R_1)}{d(R_s)} + \frac{\partial(\dot{R}_1)}{\partial(R_2)} \cdot \frac{d(R_2)}{d(R_s)} + \dots + \frac{\partial(\dot{R}_1)}{\partial(R_s)} \cdot \frac{d(R_s)}{d(R_s)} = 0, \\ \frac{d(\dot{R}_2)}{d(R_s)} &\equiv \frac{\partial(\dot{R}_2)}{\partial(R_1)} \cdot \frac{d(R_1)}{d(R_s)} + \frac{\partial(\dot{R}_2)}{\partial(R_2)} \cdot \frac{d(R_2)}{d(R_s)} + \dots + \frac{\partial(\dot{R}_2)}{\partial(R_s)} \cdot \frac{d(R_s)}{d(R_s)} = 0, \\ &\dots \\ \frac{d(\dot{R}_s)}{d(R_s)} &\equiv \frac{\partial(\dot{R}_s)}{\partial(R_1)} \cdot \frac{d(R_1)}{d(R_s)} + \frac{\partial(\dot{R}_s)}{\partial(R_2)} \cdot \frac{d(R_2)}{d(R_s)} + \dots + \frac{\partial(\dot{R}_s)}{\partial(R_s)} \cdot \frac{d(R_s)}{d(R_s)} = 0. \end{aligned} \quad (3')$$

Необходимым и достаточным условием разрешимости системы линейных однородных уравнений (3') является равенство нулю ее детерминанта, что, как легко видеть, эквивалентно уравнению (2). Одно из неизвестных в уравнениях (3') ( $d(R_s)/d(R_s)$ ) тождественно равно 1. Однако известно, что однородная линейная система имеет бесчисленное множество решений, которые всегда можно нормировать так, чтобы одно из неизвестных равнялось единице. Поскольку описываемый метод [11] и метод [4] отличаются лишь критическими условиями, эквивалентность обоих методов можно считать доказанной.

6. Покажем, каким образом можно сделать так, чтобы в уравнения стационарности (1) и критические условия (3) концентрации активных центров ( $R_j$ ) и температура газа  $T$  входили симметрично.

Если в системе протекает  $t$  элементарных реакций, то уравнения стационарности концентраций активных центров и температуры имеют следующий вид:

$$\frac{d(R_j)}{d\tau} = \sum_{i=1}^t c_{ij} \omega_i = 0, \quad (1')$$

$$-c_v \frac{d(T)}{d\tau} = \sum_{i=1}^t q_i \omega_i + \alpha(T - T_c) = 0, \quad (1'')$$

где  $1 \leq i \leq t$  — номер реакции;  $\omega_i$  — скорость  $i$ -й реакции;  $c_{ij}$  — стехиометрические коэффициенты, показывающие, сколько активных центров  $R_j$  появляется ( $c_{ij} > 0$ ) или исчезает ( $c_{ij} < 0$ ) в  $i$ -й реакции;  $q_i$  — тепловой эффект  $i$ -й реакции;  $T_c$  — температура стенки реактора;  $\alpha = \Gamma \lambda / d^2$ ;  $\lambda$  — теплопроводность;  $d$  — диаметр сосуда;  $\Gamma$  — коэффициент, зависящий от формы сосуда;  $c_v$  — теплоемкость 1 см<sup>3</sup> газа.

Уравнение (1'') можно привести к виду, идентичному (1'), если учесть, что  $T = (R_1)$  и обозначить  $c_{i1} = q_i$ , а член  $\alpha(T - T_c)$  представить формально в виде двух «реакций»

$$T \rightarrow \text{охлаждение}, \quad (0)$$

$$T_c \rightarrow \text{нагрев}, \quad (I)$$

идущих со скоростями  $\omega_0 = \alpha T$ ,  $\omega_1 = \alpha T_c$  и имеющих стехиометрические коэффициенты  $c_{01} = 1$  и  $c_{11} = -1$ .

Зависимость скорости  $i$ -й элементарной реакции от концентраций активных центров и стабильных молекул имеет следующий вид:

$$\omega_i = k_i \beta_i (M)^{b_{i0}} (R_2)^{b_{i2}} \dots (R_s)^{b_{is}},$$

где  $k_i = A_i e^{-E_i/RT}$  — выражение для константы скорости реакции;  $(M) = (R_0)$  — концентрация стабильных молекул;  $b_{ij}$  — кинетические порядки реакций;  $\beta_i$  — произведение мольных долей стабильных молекул, принимающих участие в  $i$ -й реакции. Для исходной смеси, содержащей  $n$  компонентов с мольными долями  $f_j$ , можно записать:

$$\beta_i = \exp \left( \sum_{j=1}^n d_{ij} \ln f_j \right),$$

где  $d_{ij}$  — коэффициенты, показывающие, сколько молекул  $j$ -го компонента принимает участие в  $i$ -й элементарной реакции.

Чтобы представить зависимость  $\omega_i$  от концентраций и температуры симметричным образом, перейдем к новым переменным  $p_j = \lg(R_j)$  и  $p_1 = -1/RT$ . В этом случае общее выражение для  $\omega_i$  принимает вид

$$\omega_i = \exp \left( \ln a_i + \sum_{j=0}^s b_{ij} p_j \right), \quad 0 \leq j \leq s,$$

где  $a_i = A_i \beta_i$ ,  $b_{i1} = E_i$ .

Произведем замену переменных в критических условиях (3):

$$d(R_j)/d(R_s) = d(R_j)/dp_s \cdot dp_s/d(R_s) = 0.$$

Поскольку  $dp_s/d(R_s) = 1/(R_s) \neq 0$ , то в новых переменных критические условия имеют вид

$$\frac{d(R_j)}{d(p_s)} = \sum_{i=0}^t c_{ij} \frac{d\omega_i}{dp_s} = 0.$$

При этом следует иметь в виду, что  $\frac{d\omega_i}{dp_s} = \omega_i \sum_{j=1}^s b_{ij} \frac{dp_j}{dp_s}$ . Обозначив  $p_{s+j} = dp_j/dp_s$ , ( $p_{2s} = 1$ );  $g_i = \sum_{j=1}^s b_{ij} p_{s+j}$ , получаем

$$\frac{d(\dot{R}_i)}{dp_s} = \sum_{i=0}^t c_{ij} \omega_i g_i. \quad (4)$$

7. Система  $2s$  нелинейных уравнений (1')—(4) содержит теперь  $2s$  неизвестных  $p_j$  ( $j=0, 1, \dots, 2s-1$ ). Численное решение этой системы на ЭВМ удобно проводить по методу Ньютона. Коэффициенты  $M_{kj}$  линеаризованной относительно поправок  $\Delta p_j = p_j - p_j^0$  системы

$$M_{kj} = \partial L_k / \partial p_j,$$

а свободные члены  $M_{k, 2s} = -L_k$ , где  $L_k$  — левая часть  $k$ -го уравнения.

Принимая во внимание конкретные выражения для  $L_k$  (1') и (4), легко получить следующий набор формул для вычисления коэффициентов  $M_{kj}$  матрицы линеаризованной системы:

$$\begin{aligned} M_{kj} &= \sum_{i=0}^t c_{ih} \omega_i b_{ij}, & 1 \leq k \leq s, & \quad 0 \leq j \leq s; \\ M_{kj} &= 0, & 1 \leq k \leq s, & \quad s+1 \leq j \leq 2s-1; \\ M_{kj} &= \sum_{i=0}^t c_{ih} \omega_i b_{ij} g_i, & s+1 \leq k \leq 2s, & \quad 0 \leq j \leq s; \\ M_{kj} &= \sum_{i=0}^t c_{ih} \omega_i b_{ij}, & s+1 \leq k \leq 2s, & \quad s+1 \leq j \leq 2s-1; \\ M_{k, 2s} &= - \sum_{i=0}^t c_{ih} \omega_i, & 1 \leq k \leq s, & \\ M_{k, 2s} &= - \sum_{i=0}^t c_{ih} \omega_i g_i, & s+1 \leq k \leq 2s. & \end{aligned}$$

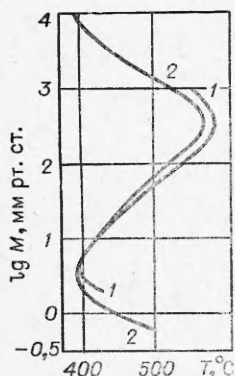
8. Исходная информация, необходимая для расчета пределов стационарного протекания задается в виде массивов  $A_i$ ,  $b_{ij}$ ,  $c_{ij}$ ,  $d_{ij}$ ,  $f_j$ . Тепловые эффекты реакций включены в массив стехиометрических коэффициентов  $c_{ij}$ , а энергии активации — в массив кинетических порядков  $b_{ij}$ .

Нетрудно показать, что параметры Аррениуса, описывающие изменение скорости «реакций» (0) и (1), вблизи температуры стенки запишутся в виде

$$\begin{aligned} A_1 &= A_\alpha T_c, & E_1 &= E_\alpha; \\ A_0 &= e A_1, & E_0 &= E_\alpha + RT_c, \end{aligned}$$

где  $A_\alpha$ ,  $E_\alpha$  — параметры Аррениуса коэффициента теплообмена  $\alpha$ , определяемые из температурной зависимости теплопроводности газа.

Необходимо отметить, что в уравнение стационарности температуры входят скорости и тепловые эффекты только гомогенных реакций. Это связано с тем, что теплота гетерогенных процессов полностью передается стенке реактора и не влияет на температуру газа. По этой причине в массиве стехиометрических коэффициентов  $c_{ij}$  для гетерогенных реакций вместо тепловых эффектов необходимо писать нули. Концентрации исходных веществ в описанном методе, как и в [1, 4], пред-



полагаются постоянными. Влияние выгорания на предел в рамках этого метода учитывается изменением состава исходной смеси, соответствующим заданной степени выгорания. На примере окисления водорода этот вопрос рассмотрен в [11].

При проведении серийных расчетов в качестве начального приближения целесообразно выбирать результаты расчета предыдущего варианта. Последовательность расчетов должна быть такой, чтобы внешние условия (температура, состав смеси и т. д.) менялись от варианта к варианту по возможности незначительно. Это обеспечивает быструю сходимость решения по методу Ньютона. Как показывает практика, для достижения точности расчета, равной 0,001%, как правило, достаточно 4—5 итераций.

На рисунке (кривая 2) представлены результаты расчета трех пределов, наблюдаемых при горении стехиометрической смеси водорода и кислорода в сосуде, обработанном КСl. Там же изображены известные экспериментальные данные [15] (кривая 1). В качестве активных центров в этой системе выступают частицы: H, O, OH, HO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Дифференцирование уравнений стационарности при определении критических условий производилось по концентрации атомарного водорода. Как видно, результаты расчета согласуются с экспериментом. Детальное рассмотрение результатов расчета пределов в системе водород — кислород приведено в работе [16], где показано, что с помощью изложенного метода удастся количественно описать многочисленные экспериментальные данные в широком диапазоне условий и объяснить ряд тонких особенностей поведения этой системы на пределах воспламенения.

Поступила в редакцию 14/XI 1977,  
после доработки — 17/IV 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Семенов. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М., Изд-во АН СССР, 1958.
2. V. F. Gray. Trans. Faraday Soc., 1970, 66, 5, 1118.
3. C. H. Yang, V. F. Gray. XI-th Symposium (International) on Combustion, 1967, p. 1099.
4. V. F. Gray. Trans Faraday Soc., 1969, 65, 6, 1603.
5. В. И. Веденеев, Ю. М. Гершензон, О. М. Саркисов. Арм. хим. ж., 1967, 20, 12, 968.
6. Baldwin et al. Trans Faraday Soc., 1967, 63, 7, 1676; 1974, 70, 4, 635.
7. K. K. Foo, C. H. Yang. Combust and Flame, 1971, 17, 2, 223.
8. Л. А. Ловачев, В. Т. Гонтковская. Докл. АН СССР, 1971, 200, 4, 878.
9. В. И. Бабушок, В. А. Бунев и др. ФГВ, 1974, 10, 3, 372; 1975, 11, 6, 878.
10. Л. Д. Петрова, А. Н. Баратов и др. Четвертый Всесоюзный симпозиум по горению и взрыву. Тез. докл., Черногловка, 1974.
11. Ф. Б. Моин, В. Г. Лось. Докл. АН СССР, 1976, 230, 2, 362.
12. Е. Н. Александров, А. И. Поройкова и др. Кинетика и катализ, 1973, 14, 3, 543.
13. В. И. Веденеев, Ю. М. Гершензон, О. М. Саркисов. ФГВ, 1972, 8, 3, 403.
14. M. P. Halstead, A. Prothero, C. P. Quinn. Combust and Flame, 1973, 20, 2, 211.
15. Б. Льюис, Г. Эльбе. Горение, пламя и взрывы в газах. М., «Мир», 1968.
16. Ф. Б. Моин, В. Г. Лось. — В сб.: Химическая физика процессов горения и взрыва. Кинетика химических реакций. Черногловка, 1977.