

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ВНЕШНЕДИФфуЗИОННОГО ПРОЦЕССА С ПРОИЗВОЛЬНЫМ ЧИСЛОМ РЕАКЦИЙ И КОМПОНЕНТОВ

В.С.Бесков, Ю.Л.Вяткин, Л.С.Зеленяк

Многие процессы химической технологии /например, окисление спиртов в альдегид и кетоны, окисление аммиака, горение угля, парокислородная конверсия природного газа и т.д./ протекают в области внешней диффузии, т.е. когда лимитирующим этапом в процессе химического превращения является подвод реагентов к поверхности. Следует отметить, что в этих случаях большой перепад температур между объемом и поверхностью /300-400°/ не позволяет считать пограничный слой изотермическим, как это обычно принимается. В некоторых случаях в реакциях участвуют вещества с сильно различающимися молекулярными весами / H_2 и CO_2 , O_2 и пр./ и физико-химическими свойствами, что вызывает необходимость учитывать взаимное влияние диффузии и теплопроводности /термодиффузию и диффузионную теплопроводность/.

Целью данной работы было получить математическое описание внешnedиффузионного процесса с учетом переноса тепла и вещества как теплопроводностью и диффузией, так и возникающим стефановским потоком, диффузионной теплопроводностью и термодиффузией.

Применение методов термодинамики необратимых процессов

Как показано в [1], с помощью методов термодинамики необратимых процессов потоки вещества и тепла связаны с градиентами концентраций и температуры следующим образом:

$$j_i = -R \sum_{k \neq 0} \gamma_{ik} \frac{\text{grad} x_k}{x_k} - \gamma_{i0} \frac{\text{grad} T}{T_e}, \quad /1/$$

$$\tilde{q} = -\gamma_{00} \frac{\text{grad} T}{T_e} - R \sum_{k \neq 0} \gamma_{0k} \frac{\text{grad} x_k}{x_k}. \quad /2/$$

Здесь индекс „0“ присвоен тепловым величинам;

R - газовая постоянная;

γ_{ik} - кинетические коэффициенты;

x_k - мольная доля k -го компонента в смеси;

j_i - диффузионные потоки вещества;

\tilde{q} - приведенный тепловой поток, или энергия, переносимая чистой теплопроводностью, причем

$$\tilde{q} = q - \sum_i j_i H_i, \quad /3/$$

где q - полный тепловой поток;

$\sum_i j_i H_i$ - тепло, переносимое диффузией вследствие разницы в теплосодержаниях /энтальпиях/ диффузирующих веществ.

Первый член в правой части уравнения /1/ описывает собственно диффузию вещества, второй - термодиффузию.

В правой части /2/ первый член описывает собственно теплопроводность, второй - диффузионную теплопроводность

Для бинарной смеси, как показано в [1], уравнения /1/ и /2/ принимают вид:

$$j_1 = -\frac{DP}{RT}(\text{grad } x_1 + k_T \frac{\text{grad } T}{T}), \quad /4/$$

$$\tilde{q} = -\lambda \text{grad } T - D k_T R T \sum_k C_k \frac{\text{grad } x_1}{x_1 x_2}, \quad /5/$$

где D - бинарный коэффициент диффузии, $\frac{\text{м}^2}{\text{час}}$;

k_T - термодиффузионное отношение;

$\sum_k C_k$ - общая концентрация смеси в единице объема, $\frac{\text{моль}}{\text{м}^3}$.

Получив уравнения /1/, /2/, мы имеем общую структуру для уравнений потоков вещества и тепла, связь между перекрестными кинетическими коэффициентами термодиффузии и диффузионной теплопроводностью. Но термодинамическая теория ничего не говорит ни о значении коэффициентов и их зависимости от параметров, ни о перекрестных коэффициентах диффузии в многокомпонентной смеси и их связи с бинарными коэффициентами диффузии. Для газов, которые можно рассматривать как идеальные, ответ на эти вопросы можно получить методами физической кинетики.

Применение методов многокомпонентной гидродинамики, вывод уравнения переноса масс

С помощью гидродинамического представления диффузионных процессов в [1] получено следующее уравнение неизотермической многокомпонентной диффузии:

$$\begin{aligned} \text{grad } p_i = & \frac{(RT)^2}{p} \sum_{k \neq i} \frac{1}{D_{ik}} (C_{ijk} - C_{kji}) + \frac{M_i C_i}{\rho} \text{grad } p + \\ & + \sum_{k \neq i} C_i C_k (M_i - M_k) \frac{d \ln \varphi_{ik}}{d \ln T} \cdot \frac{RT}{\rho} \text{grad } \ln T. \end{aligned} \quad /6/$$

Здесь p_i - парциальное давление i -го компонента, атм;

D_{ik} - бинарный коэффициент диффузии, $\text{м}^2/\text{час}$;

C_i - концентрация i -го компонента, $\frac{\text{моль}}{\text{м}^3}$;

M_i - молекулярный вес i -го компонента;

ρ - плотность смеси, $\text{г}/\text{м}^3$;

P - общее давление смеси, атм;

φ_{ik} - функция, учитывающая изменение сечения столкновения пары молекул компонентов i и k от относительной скорости молекул;

$\langle \varphi \rangle_{ik}$ - вышеупомянутая функция, усредненная по распределению скоростей молекул.

В монографии [1] функция $\langle \varphi \rangle_{ik}$ связывается с температурной зависимостью коэффициента диффузии, причем

$$\frac{d \ln \langle \varphi \rangle_{ik}}{d \ln T} = -(2 - m_{ik}), \quad /7/$$

где m_{ik} - показатель степени в выражении

$$D_{ik} = D_{0ik} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{m_{ik}} \cdot \frac{p_0}{p}, \quad /8/$$

D_{0ik} - значение бинарного коэффициента диффузии при выбранных p_0, T_0 .

Так как нас будет интересовать пограничный слой, в котором градиентом общего давления можно пренебречь $/grad P = 0/$, то, таким образом, мы не рассматриваем бародиффузию и баротеплопроводность. С учетом этого уравнение /6/ запишется в виде:

$$\begin{aligned} grad p_i = & \frac{(RT)^2}{p} \sum_{k \neq i} \frac{1}{D_{ik}} (C_{ijk} - C_{kji}) + \\ & + \sum_{k \neq i} C_i C_k (M_i - M_k) \frac{RT}{p} \cdot \frac{d \ln \langle \varphi \rangle_{ik}}{d \ln T} \cdot \frac{grad T}{T}. \end{aligned} \quad /9/$$

Имея ввиду, что $P = const$ и $x_i = \frac{p_i}{P}, C_i = \frac{p_i}{RT}, p = \sum_i C_i M_i$, с учетом

/7/ уравнение /9/ запишем через мольные доли компонентов в следующем виде:

$$\begin{aligned} grad x_i = & \frac{RT}{p} \sum_{k \neq i} \frac{x_k}{D_{ik}} \left[\frac{\sum_{k \neq i} \frac{j_k}{D_{ik}}}{\sum_{k \neq i} \frac{x_k}{D_{ik}}} \cdot x_i - j_i \right] - \sum_{k \neq i} x_i x_k \frac{M_i - M_k}{\sum_l x_l M_l} \times \\ & \times (2 - m_{ik}) \frac{grad T}{T}. \end{aligned} \quad /10/$$

Уравнение /10/ справедливо для процессов, происходящих в пограничной пленке у поверхности катализатора, причем реакция не идет в объеме пленки. Решая /10/ относительно j_i /считаем остальные потоки известными/, получаем диффузионный поток вещества компонента через пограничную пленку.

$$j_i = - \frac{p D_i}{RT} grad x_i - \frac{p}{RT} D_{ikT_i} \frac{grad T}{T} + v_i x_i, \quad /11/$$

где D_i - эффективный коэффициент диффузии, усредняемый по пра-

виду Уилке [2].

$$D_i = \frac{1}{\sum_{k \neq i} \frac{x_k}{D_{ik}}}, \quad k_{Ti} = \sum_{k \neq i} x_i x_k \frac{M_i - M_k}{\sum_c x_c M_c} (2 - m_{ik}), \quad v_i = \frac{\sum_{k \neq i} \frac{j_k}{D_{ik}}}{\sum_{k \neq i} \frac{x_k}{D_{ik}}}, \quad /II'/$$

k_{Ti} - термодиффузионное отношение для i -го компонента в смеси;

v_i - эффективная массовая скорость потока, направленная по нормали к поверхности и обусловленная реакцией на поверхности катализатора.

В уравнении /II/ первый член в правой части описывает перенос вещества собственно диффузией, второй - термодиффузией, третий - стехановским потоком.

В уравнениях /6/, а следовательно, и в дальнейших его модификациях /9-II/ суммирование можно производить по всем значениям k , включая $k=i$. Это видно из /8/: при $k=i$ члены под знаком \sum тождественно равны нулю:

$$\frac{C_{iji} - C_{jii}}{D_{ii}} = 0,$$

$$C_i C_i (M_i - M_i) \frac{d \ln T}{d \ln T} = 0, \quad /12/$$

Так как при $k=i$ значения $D_{ik} = D_{ii}$ безразличны, то условимся для симметрии записи считать D_{ii} равным коэффициенту самодиффузии.

При сложении всех уравнений системы /6/ получается тривиальный результат $grad p = 0$, означающий, что эти уравнения не являются линейно независимыми. Чтобы сделать задачу определенной, необходимо отбросить одно из уравнений системы /6/ и заменить его дополнительным условием, фиксирующим систему отчета. В монографии [1] указывается на три важные системы отсчета: система центра масс, система инертного газа и лабораторная система. В частном случае гетерогенного катализа, когда все реагенты и продукты остаются в газовой фазе и перенос вещества происходит только по нормали к поверхности /пограничный слой/ все три системы отсчета совпадают. Так, например, в системе центра масс

$$\sum_i g_i = \sum_i j_i M_i = 0. \quad /13/$$

В системе инертного газа поток инертного вещества равен нулю и его концентрацию можно считать

$$x_n = 1 - \sum_i^{n-1} x_i. \quad /13'/$$

Таким образом, имеем систему уравнений материального баланса в следующем виде:

$$\begin{cases} j_i = -\frac{pD_i}{RT} \text{grad} x_i - \frac{p}{RT} D_i k_{Ti} \frac{\text{grad} T}{T} + v_i x_i, \\ x_n = 1 - \sum_{i=1}^{n-1} x_i \end{cases} \quad (i=1, 2, \dots, n-1), \quad /14/$$

где n - число компонент в смеси.

Вывод уравнения переноса энергии

Таким образом, мы получили уравнение материального баланса /II/. Чтобы получить уравнение теплового баланса, обратимся снова к термодинамической теории процесса. Уравнение /II/ приведем к виду /I/. И далее, исходя из принципа Онзагера о симметрии кинетических коэффициентов ($\gamma_{ik} = \gamma_{ki}$), получим коэффициенты уравнения /2/.

Из /10/ получим

$$\frac{p}{RT} \text{grad} x_i = x_i j_i \sum_k \frac{j_k / j_i}{D_{ik}} - j_i \sum_k \frac{x_k}{D_{ik}} - \frac{p}{RT} k_{Ti} \frac{\text{grad} T}{T}.$$

И далее

$$j_i = -\frac{p\bar{D}_i}{RT} \text{grad} x_i - \frac{p\bar{D}_i}{RT} k_{Ti} \frac{\text{grad} T}{T}, \quad /15/$$

где

$$\bar{D}_i = \frac{D_i}{1 - \frac{\gamma_{ii} k_i}{j_i}}. \quad /16/$$

Уравнение /15/ представляет собой другую запись уравнения /II/.

Правую и левую части уравнения /15/ умножим на M_i , просуммировав затем по всем i с учетом /13/ получим

$$\sum_i M_i j_i = -\frac{p}{RT} \sum_i M_i \bar{D}_i \text{grad} x_i - \frac{p}{RT} \sum_i \bar{D}_i M_i k_{Ti} \frac{\text{grad} T}{T} \equiv 0. \quad /17/$$

Умножив все члены /15/ на M_i и сложив /15/ с /17/, получим

$$j_i = -\frac{p}{M_i RT} \sum_k M_k \bar{D}_k \text{grad} x_k - \frac{p}{RT \cdot M_i} \sum_k \bar{D}_k M_k k_{Tk} \frac{\text{grad} T}{T}, \quad /18/$$

где $\bar{D}_k = \begin{cases} \bar{D}_k & \text{при } k \neq i, \\ 2\bar{D}_k & \text{при } k = i. \end{cases}$

Чтобы уравнения /18/ и /1/ совпадали по форме, умножим и разделим первый член в правой части на x_k , тогда получим

$$j_i = -\frac{p}{M_i RT} \sum_k M_k \bar{D}_k x_k \frac{\text{grad} x_k}{x_k} - \frac{p}{M_i R} \sum_k \bar{D}_k M_k k_{Tk} \frac{\text{grad} T}{T^2} \quad /19/$$

Теперь уравнения /19/ и /1/ по записи идентичны. После сравнения выражение кинетического коэффициента у второго члена в правой части уравнения /2/ запишется в следующем виде:

$$R \sum_{k \neq 0} \gamma_{0k} = R \sum_i \frac{p}{R M_i} \left[\sum_k \bar{D}_k k_{Tk} M_k \right] = \sum_i \frac{p}{M_i} \left[\sum_k \bar{D}_k M_k k_{Tk} + \bar{D}_i M_i k_{Ti} \right], \quad /20/$$

где при $k=i$ \bar{D}_k уже не удваивается.

Тогда уравнение /2/ запишется в следующем виде:

$$\tilde{q} = -\lambda \text{grad} T - \rho \sum_i \left\{ \frac{1}{M_i} \left[\sum_k \bar{D}_k M_k k_{Tk} + \bar{D}_i M_i k_{Ti} \right] \frac{\text{grad} x_i}{x_i} \right\}$$

или

$$q = -\lambda \text{grad} T + \sum_i j_i H_i - \rho \sum_i \left\{ \frac{1}{M_i} \left[\sum_k \bar{D}_k M_k k_{Tk} + \bar{D}_i M_i k_{Ti} \right] \frac{\text{grad} x_i}{x_i} \right\}. \quad /21/$$

Таким образом, математическое описание неизотермической многокомпонентной диффузии запишется в виде системы уравнений:

$$\begin{cases} q = -\lambda \text{grad} T + \sum_i j_i H_i - \rho \sum_i \left\{ \frac{1}{M_i} \left[\sum_k \bar{D}_k M_k k_{Tk} + \bar{D}_i M_i k_{Ti} \right] \frac{\text{grad} x_i}{x_i} \right\}, & /22/ \end{cases}$$

$$\begin{cases} j_i = -\frac{\bar{D}_i \rho}{RT} \left[\text{grad} x_i + k_{Ti} \frac{\text{grad} T}{T} \right], & /23/ \\ x_n = 1 - \sum_{i=1}^{n-1} x_i, \end{cases}$$

где n - число компонентов.

Проверка вывода системы уравнений

Часто, чтобы убедиться в корректности вывода полученных новых уравнений, их испытывают на предельные случаи, для которых результат априорно известен. В данной ситуации таким "предельным" случаем будет бинарная смесь.

Для бинарной смеси: $x_1 + x_2 = 1$,

$$\sum_i q_i = \sum_i M_i j_i = M_1 j_1 + M_2 j_2 = 0,$$

где q_i - весовой поток i -го компонента.

$$\bar{D}_i = \frac{D_i}{1 - \frac{v_i x_i}{j_i}} = \frac{1}{\sum_k \frac{x_k}{D_{ik}} \left(1 - \frac{v_i x_i}{j_i} \right)} = \frac{j_i}{j_i \sum_k \frac{x_k}{D_{ik}} - x_i \sum_k \frac{j_k}{D_{ik}}} \quad /24/$$

$$\quad \quad \quad /25/$$

В случае бинарной смеси

$$\bar{D}_1 = \frac{j_1}{j_1 \left(\frac{x_1}{D_{11}} + \frac{x_2}{D_{12}} \right) - x_1 \left(\frac{j_1}{D_{11}} + \frac{j_2}{D_{12}} \right)}, \quad /26/$$

$$\bar{D}_2 = \frac{j_2}{j_2 \left(\frac{x_1}{D_{21}} + \frac{x_2}{D_{22}} \right) - x_2 \left(\frac{j_1}{D_{21}} + \frac{j_2}{D_{22}} \right)}, \quad /27/$$

$D_{12} = D_{21}$, и так как значение D_{ii} безразлично /см. выше/, то условимся $D_{11} = D_{22} = D_{12} = D_{21}$.

$$\bar{D}_1 = \frac{j_1 D_{12}}{j_1 (1 - x_1) - x_1 j_2} = \frac{j_1 D_{12}}{j_1 x_2 - x_1 j_2} = \frac{D_{12} M_2}{M_1 x_1 + M_2 x_2} = \frac{M_2}{\varphi} D_{12}, \quad /28/$$

где $\varphi = M_1 x_1 + M_2 x_2$.

Тогда уравнение переноса вещества /23/ в системе центра масс запишется:

$$g_i = M_i j_i = - \frac{D_{12} \rho}{RT} \frac{M_1 M_2}{\rho} \left(\text{grad} x_i + k_{T1} \frac{\text{grad} T}{T} \right), \quad /29/$$

что совпадает с уравнением /IV, 61/, приведенным в [1] с той лишь разницей, что уравнение /29/ учитывает еще и термодиффузию.

Второй член в правой части уравнения переноса энергии /22/ для бинарной смеси выразится

$$\sum_i j_i H_i = \sum_i M_i j_i \frac{H_i}{M_i} = \sum_i g_i h_i, \quad /30/$$

где g_i - массовый поток i -го вещества, h_i - энтальпия i -го вещества, выраженная в $\frac{\text{ккал}}{\text{г}}$; с учетом /13/

$$\sum_i g_i h_i = g_1 h_1 + g_2 h_2 = g_1 (h_1 - h_2) = j_1 (H_1 - H_2). \quad /31/$$

Третий член того же уравнения для бинарной смеси получится следующим образом:

$$\rho \sum_i \left\{ \frac{1}{M_i} \left[\sum_k \bar{D}_k M_k k_{Tk} + \bar{D}_i M_i k_{Ti} \right] \frac{\text{grad} x_i}{x_i} \right\} = \rho \left\{ \frac{1}{M_1} \left[(\bar{D}_1 M_1 k_{T1} + \bar{D}_2 M_2 k_{T2}) + \right. \right. \\ \left. \left. + \bar{D}_1 M_1 k_{T1} \right] \frac{\text{grad} x_1}{x_1} + \frac{1}{M_2} \left[(\bar{D}_1 M_1 k_{T1} + \bar{D}_2 M_2 k_{T2}) + \bar{D}_2 M_2 k_{T2} \right] \frac{\text{grad} x_2}{x_2} \right\}, \quad /32/$$

$$\bar{D}_1 M_1 k_{T1} + \bar{D}_2 M_2 k_{T2} = k_{T1} (\bar{D}_1 M_1 - \bar{D}_2 M_2) = k_{T1} \left(\frac{j_1 D_{12} M_1}{j_1 x_2 - x_1 j_2} - \right.$$

$$\left. - \frac{j_2 D_{12} M_2}{j_2 x_1 - x_2 j_1} \right) = \frac{k_{T1} D_{12}}{j_1 x_2 - x_1 j_2} \left[j_1 M_1 + j_2 M_2 \right] \equiv 0. \quad /33/$$

Тогда /32/ упростится

$$\rho \left\{ D_1 k_{T1} \frac{\text{grad} x_1}{x_1} + \bar{D}_2 k_{T2} \frac{\text{grad} x_2}{x_2} \right\} = \rho k_{T1} \text{grad} x_1 \left(\frac{\bar{D}_1}{x_1} + \frac{\bar{D}_2}{x_2} \right) = \\ = \rho k_{T1} \text{grad} x_1 \left(\frac{j_1 D_{12}}{x_1 (j_1 x_2 - x_1 j_2)} + \frac{j_2 D_{12}}{x_2 (j_2 x_1 - x_2 j_1)} \right) = \rho D_{12} k_{T1} \text{grad} x_1 \left[\frac{1}{j_1 x_2 - x_1 j_2} \left(\frac{j_1}{x_1} - \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{j_2}{x_2} \right) \right] = \rho D_{12} k_{T1} \text{grad} x_1 \frac{1}{j_1 x_2 - x_1 j_2} \cdot \frac{j_1 x_2 - x_1 j_2}{x_1 x_2} = \rho D_{12} k_{T1} \frac{\text{grad} x_1}{x_1 x_2}. \quad /34/$$

Подставив /31/ и /34/ в уравнение переноса энергии /22/, получим

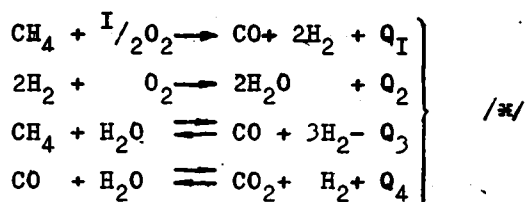
$$q = - \lambda \text{grad} T - \rho D_{12} k_{T1} \frac{\text{grad} x_1}{x_1 x_2} + j_1 (H_1 - H_2). \quad /35/$$

Уравнение /35/ совпадает с /5/.

Таким образом, уравнения переноса /29/ и /35/ для бинарной смеси совпадают с уравнениями, полученными в [1] другим путем.

Математическое описание процесса на зерне для парокислородной конверсии природного газа.

Полученная система уравнений /22/ и /23/ была использована для расчета процесса на зерне парокислородной конверсии природного газа, состоящего в основном из метана. Этот процесс описывается следующими химическими уравнениями:



Скорости реакций /ж/ получены обработкой экспериментальных данных, приведенных в [3], и определяются выражениями

$$\begin{aligned} w_1 &= k_{10} p_1 e^{-E_1/RT}, \\ w_2 &= k_{20} p_2 p_5 e^{-E_2/RT}, \\ w_3 &= k_{30} e^{-\frac{E_3}{RT}} p_1 \left(1 - \frac{1}{K_{p3}} \cdot \frac{p_4 \cdot p_5^3}{p_1 \cdot p_3} \right), \\ w_4 &= k_{40} e^{-\frac{E_4}{RT}} p_4 \left(1 - \frac{1}{K_{p4}} \cdot \frac{p_6 \cdot p_5}{p_4 \cdot p_3} \right), \end{aligned} \quad \text{/36/}$$

где p_i - парциальные давления реагентов, а индексы 1, 2, ..., 7 присвоены соответственно метану, кислороду, водяному пару, окиси углерода, водороду, двуокиси углерода и азоту. $k_{10}, \dots, k_{40}, E_1, \dots, E_4$ - определяемые экспериментально предэкспоненты констант скоростей реакций /ж/ и их энергии активации.

В стационарном состоянии диффузионные потоки j_i равны скоростям образования или расходования компонентов. Приняв, что потоки, направленные к поверхности, положительны, а от поверхности - отрицательны, в данном случае можно записать:

$$\begin{aligned} j_1 &= w_1 + w_3, \\ j_2 &= 0,5 w_1 + w_2, \\ j_3 &= w_3 + w_4 - 2 w_2, \\ j_4 &= w_4 - w_1 - w_3, \\ j_5 &= 2 w_2 - 2 w_1 - 3 w_3 - w_4, \\ j_6 &= -w_4, \\ j_7 &= 0. \end{aligned} \quad \text{/37/}$$

/азот не участвует в реакциях/.

Используя /36/ и соотношение /37/, приведем далее уравнения /22/ и /23/ к виду, удобному для решения на ЭВМ.

а/ Подготовка уравнений, описывающих многокомпонентную неизо-термическую диффузию для решения на ЭВМ.

В уравнении переноса энергии /22/ входит член $\sum_i j_i H_i$ - перенос тепла диффузией. За нуль теплосодержания примем $T^{*0} K$, и тепловой эффект реакций /ж/ будем считать при этой же температуре [1]. С учетом изложенного теплосодержание каждого компонента разбивается на два члена: постоянный член и член, зависящий от температуры

$$H_i(T) = H_i(T^*) + \bar{C}_{pi}(T - T^*), \quad /38/$$

где $H_i(T)$ - мольное теплосодержание i -го компонента при температуре T ,

$H_i(T^*)$ - мольное теплосодержание i -го компонента при фиксированной температуре T^* ,

\bar{C}_{pi} - среднеинтегральная мольная теплоемкость в интервале T и T^* для i -го компонента.

В уравнении /30/ первый член в правой части может рассматриваться как химическая энергия, а второй - как физическое тепло. Член

$\sum_i j_i H_i$ тогда выразится следующим образом:

$$\sum_i j_i H_i(T) = \sum_i j_i H_i(T^*) + (T - T^*) \sum_i \bar{C}_{pi} j_i. \quad /39/$$

Выражая потоки j_i через скорости реакций w_k , легко показать, что

$$\sum_i j_i H_i(T^*) = \sum_k Q_k(T^*) w_k = q_p \quad /40/$$

q_p - количество теплоты, выделяющееся в результате протекания реакций;

$Q_k(T^*)$ - тепловой эффект k -й реакции при температуре T^* .

$k = 1, 2, \dots, m$, где m - число реакций.

Следовательно,

$$\sum_i j_i H_i(T) = q_p + (T - T^*) \sum_i j_i \bar{C}_{pi}. \quad /41/$$

Тепловой поток в уравнении /22/ q выражает полный поток энергии к поверхности. В стационарном состоянии он должен быть равен потоку тепла q^* , отводимого от поверхности лучеиспусканием и прямым контактом с телами, не принимающими участия в реакции. Передача тепла самой реагирующей смеси, т.е. реагентам и продуктам реакции, в q^* не входят, так как она полностью учтена в q . Для автотермических процессов, каким является процесс парокислородной конверсии метана, $q^* = 0$ и уравнение /22/ с учетом /41/ запишется следующим образом:

$$q = q^* = 0, \quad /42/$$

$$-\lambda \text{grad} T + q_p + (T - T^*) \sum_i \bar{C}_{pi} j_i - \rho \sum_i A_i \text{grad} x_i = 0, \quad /43/$$

где

$$A_i = \frac{1}{M_i x_i} \left[\sum_k \bar{D}_k M_k k_{Tk} + \bar{D}_i M_i k_{Ti} \right]. \quad /44/$$

Решив /43/ относительно $gradT$ и выразив $P = RT \sum_k C_k$, где

$$R = 1,987 \frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot ^\circ\text{C}}, \text{ а } \sum_k C_k - \text{суммарная концентрация газа в } \frac{\text{моль}}{\text{м}^3},$$

получим

$$gradT = \frac{1}{\lambda} \left[q_p + (T - T^*) \sum_i j_i \bar{c}_{pi} \right] - \frac{RT \sum_k C_k}{\lambda} \sum_i A_i gradx_i \quad /45/$$

или для одномерного случая

$$\frac{dT}{d\ell} = \frac{1}{\lambda} \left[q_p + (T - T^*) \sum_i j_i \bar{c}_{pi} \right] - \frac{RT \sum_k C_k}{\lambda} \sum_i A_i \frac{dx_i}{d\ell}, \quad /46/$$

где ℓ - координата, нормальная к поверхности. Для удобства интегрирования в $gradT$ и $gradx_i$ введем безразмерную координату ξ , направленную по нормали к поверхности катализатора

$$\ell = \delta_i \xi \quad \text{для массопередачи}$$

и

$$\ell = \delta_T \xi \quad \text{для теплопередачи} \\ 0 \leq \xi \leq 1$$

δ_i, δ_T - толщины приведенных пленок для процессов массопередачи и теплопередачи соответственно;

Тогда

$$\frac{dT}{\delta_T d\xi} = \frac{1}{\lambda} \left[q_p + (T - T^*) \sum_i j_i \bar{c}_{pi} \right] - \frac{RT \sum_k C_k}{\lambda} \sum_i A_i \frac{dx_i}{\delta_i d\xi}$$

или

$$\frac{dT}{d\xi} = \frac{1}{\lambda/\delta_T} \left[q_p + (T - T^*) \sum_i j_i \bar{c}_{pi} \right] - \frac{RT \sum_k C_k}{\lambda/\delta_T} \sum_i \frac{A_i}{\delta_i} \frac{dx_i}{d\xi}. \quad /47/$$

Согласно пленочной теории межфазного тепло- и массопереноса

$$\frac{\lambda}{\delta_T} = \alpha, \quad \frac{D_i}{\delta_i} = \beta_i, \quad /48/$$

где α, β_i - коэффициенты соответственно теплоотдачи и массоотдачи через приведенную пленку.

С учетом /48/ имеем

$$\frac{dT}{d\xi} = \frac{1}{\alpha} \left[q_p + (T - T^*) \sum_i j_i \bar{c}_{pi} \right] - \frac{RT \sum_k C_k}{\alpha} \sum_i \frac{A_i}{\delta_i} \frac{dx_i}{d\xi}. \quad /49/$$

Проведя аналогичные преобразования с уравнением /11/ и решая его относительно $gradx_i$, получаем

$$\frac{dx_i}{d\xi} = - \frac{k_{Ti}}{T} \frac{\delta_i}{\delta_T} \frac{dT}{d\xi} + \frac{RT}{\beta_i p} (v_i x_i - j_i), \quad /50/$$

$$x_n = 1 - \sum_{i=1}^{n-1} x_i. \quad /51/$$

Следовательно, для решения задачи имеем систему из $n+1$ уравнений /49/, /50/, /51/.

Чтобы решить предложенную систему уравнений, необходимо уметь

рассчитывать ее коэффициенты.

Так, коэффициенты α и β_i для неподвижного слоя твердых частиц находятся по уравнениям [4].

$$\beta_i = \frac{D_i}{d_p} \cdot \frac{0,725 Re \cdot Sc_i^{1/3}}{Re^{0,44} \cdot 15} ;$$

$$\alpha = \frac{\lambda}{d_p} \cdot \frac{1,1 \cdot Re \cdot Pr^{1/3}}{Re^{0,44} \cdot 15} ;$$

$$Re = \frac{G \cdot d_p}{\mu} , Sc_i = \frac{\nu}{D_i} , Pr = \frac{\nu \cdot c_p}{\lambda} ;$$
/52/

μ - динамическая вязкость смеси;

ν - кинематическая вязкость смеси;

c_p - теплоемкость смеси;

G - массовая скорость подачи реакционной смеси;

d_p - размер частиц катализатора;

D_i - коэффициент диффузии i -го компонента в смесь других.

Все физико-химические свойства отдельных компонентов и смеси λ , c_p , μ , D_i брались из известных справочников /например, [6-10]/ или рассчитывались по известным формулам [9].

6/ Метод решения уравнений на ЭВМ. Система уравнений /49/, /50/, /51/ решалась на ЭВМ "Минск-2" с помощью метода перехода в нестационарную задачу [5]. В этом случае мы имеем систему уравнений:

$$\frac{\partial T}{\partial t} + \frac{\partial T}{\partial \xi} = F_T + \sum_{j=1}^6 F_{Dj} \cdot \frac{\partial x_j}{\partial \xi} ;$$
/53/

$$\frac{\partial x_i}{\partial t} + \frac{\partial x_i}{\partial \xi} = F_{1i} \frac{\partial T}{\partial \xi} + F_{2i} ;$$

$$x_T = 1 - \sum_{i=1}^6 x_i , i = 1, 2, \dots, 6.$$

где

$$F_T = \frac{1}{\alpha} \left[q_p + (T - T^*) \sum_{i=1}^6 j_i \bar{c}_{pi} \right] ;$$
/54/

$$F_{Dj} = \frac{RT \sum_k c_k}{\alpha} \frac{A_j}{\delta_j} ; \frac{A_j}{\delta_j} = \frac{\beta_j}{D_j M_j x_j} \left(\sum_k \bar{D}_k M_k k_{Tk} + \bar{D}_j M_j k_{Tj} \right) ;$$
/55/

$$F_{1i} = - \frac{k_{Ti}}{T} \frac{\delta_i}{\delta_T} ; F_{2i} = \frac{RT}{\beta_i D} (\nu_i x_i - j_i) .$$
/56/

Применяя неявную сеточную схему [5] /рис.1/ и переходя к конечным разностям, получаем для каждого компонента:

$$\frac{T_{i+1}^{k+1} - T_i^{k+1}}{\Delta \xi} + \frac{T_{i+1}^{k+1} - T_{i+1}^k}{\Delta t} = F_T + \sum_j F_{Dj} \frac{(x_{i+1}^{k+1})_j - (x_i^{k+1})_j}{\Delta \xi} ,$$

$$\frac{x_{i+1}^{k+1} - x_i^{k+1}}{\Delta \xi} + \frac{x_{i+1}^{k+1} - x_{i+1}^k}{\Delta t} = F_{1i} \frac{T_{i+1}^{k+1} - T_i^{k+1}}{\Delta \xi} + F_{2i} .$$
/57/

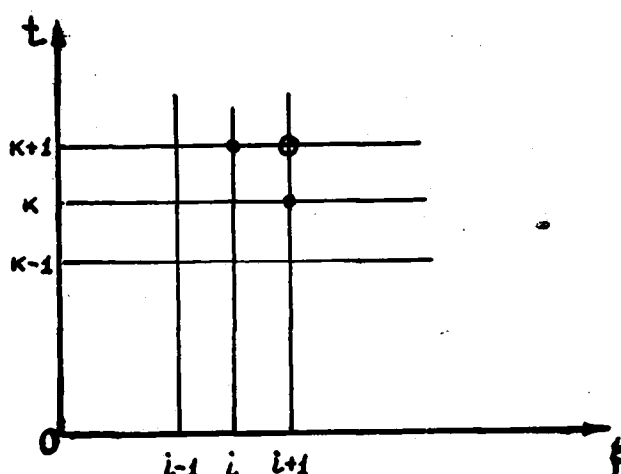


Рис. 1. Неявная схема сеточного метода.

Решая /57/ относительно T_{i+1}^{k+1} и X_{i+1}^{k+1} , получаем

$$\begin{cases} T_{i+1}^{k+1} = \frac{\Delta \xi}{\Delta t + \Delta \xi} (T_{i+1}^k + \Delta t \cdot F_T) + \frac{\Delta t}{\Delta t + \Delta \xi} \left[T_i^{k+1} + \sum_j^6 F_{Dj} [(X_{i+1}^{k+1})_j - (X_i^{k+1})_j] \right], \\ X_{i+1}^{k+1} = \frac{\Delta \xi}{\Delta t + \Delta \xi} (X_{i+1}^k + \Delta t \cdot F_2) + \frac{\Delta t}{\Delta t + \Delta \xi} \left[X_i^{k+1} + F_1 (T_{i+1}^{k+1} - T_i^{k+1}) \right]. \end{cases} \quad /58/$$

в/ Влияние начального приближения на время и характер решения. Для решения системы /58/ необходимо задаться начальным приближением, температурой и концентрациями компонентов на поверхности.

В процессе решения системы /58/ было обнаружено сильное влияние начального приближения. Кривые на рис. 2 показывают итеративный процесс сходимости к решению в зависимости от начального приближения. Начальное приближение задавалось двумя способами:

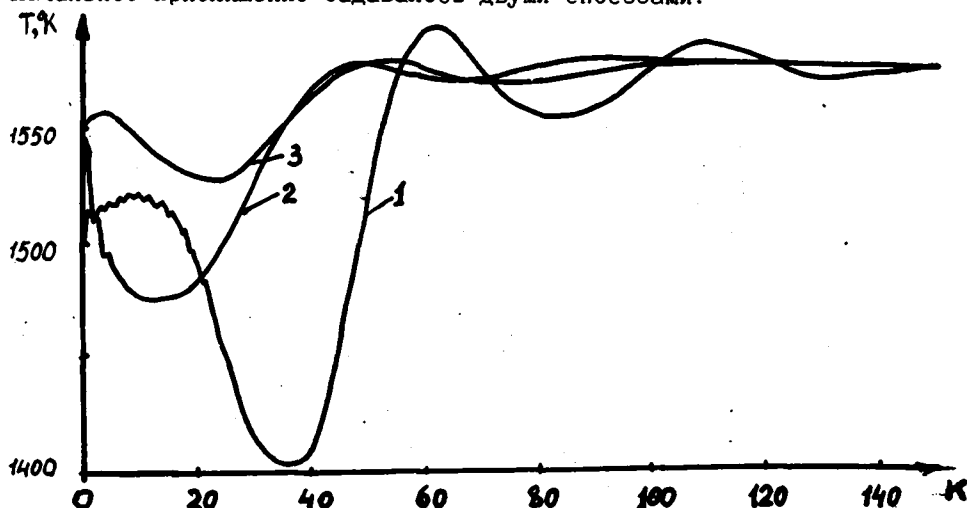


Рис. 2. Влияние начального приближения на сходимость процесса решения.

1/ ступенчатое распределение:

при $\xi = 0$, $x_i = x_{i0}$, где x_{i0} - концентрация компонента вдали от поверхности;

при $\xi \neq 0$, $x_i = x_{iN}$, где x_i - концентрация компонента в пограничном слое по нормали к поверхности;

x_{iN} - концентрация компонента на поверхности.

Этому способу соответствует кривая 1.

2/ Линейное распределение;

при $\xi = 0$, $x_i = x_{i0}$;

при $\xi \neq 0$, $x_i = x_i + \Delta x_i$, где Δx_i может быть положительной или отрицательной величиной.

Этому приближению соответствует кривая 2. Как видно из рис. 2, сходимость для линейного задания начальных условий гораздо лучше, и амплитуда колебаний гораздо меньше.

Кривая 3 соответствует случаю лучшего линейного начального приближения по температуре и концентрациям на поверхности. Решения на рис. 2 не учитывают термодиффузии. Однако поведение итерационного процесса качественно остается таким же.

Т а б л и ц а 1.

№	Условия расчета	Температура в объеме, Т °С	Температура поверхности катализатора, Т °С
1	Без учета стефановского потока, термодиффузии и диффузионной теплопроводности	527	1185
2	Стефановский поток без термодиффузии и диффузионной теплопроводности	527	1145
3	Термодиффузия без стефановского потока и диффузионной теплопроводности	527	1097
4	Учет термодиффузии, стефановского потока без диффузионной теплопроводности	527	1038
5	Модель полная	527	1005

г/ Влияние учета составляющих внешнел диффузионного процесса на расчет температуры поверхности катализатора. В уравнении /49/ первый член в правой части характеризует тепловыделение в результате протекания химических реакций; второй член - тепло, приносимое стефановским потоком, и третий - диффузионную теплопроводность.

В уравнении /50/ первый член в правой части характеризует перенос массы термодиффузией; второй член - перенос массы стефановским

потоком и третий - массовый поток, обусловленный собственно химическими реакциями.

Были проведены расчеты и проанализировано влияние различных составляющих внешнедиффузионного процесса на температуру поверхности катализатора. Для решения системы /58/ были приняты следующие параметры:

$$\Delta \xi = 1 : 30; \quad \Delta t = 0,03;$$

условия в потоке: $V = 1,0 \text{ м/сек}; \quad T_0 = 800^\circ \text{К};$

$$x_{01} = 0,346; \quad x_{02} = 0,227; \quad x_{03} = 0,385; \quad x_{04} = x_{05} = x_{06} = 0;$$

$$x_{07} = 0,042. \text{ Соотношение пар : газ} = 1,1; \quad \text{O}_2 : \text{газ} = 0,650.$$

Из таблицы 1 видно, что наибольший эффект оказывает на температуру поверхности термодиффузия. Так, учет стефановского потока понижает температуру поверхности катализатора T на 40° , а термодиффузия - на 88° .

Ниже, в таблице 2, приведены k_{Ti} , вычисленные по формуле /II'/ для случая 4 из таблицы 1.

Т а б л и ц а 2.

Компонент	CH ₄	O ₂	H ₂ O	CO	H ₂	CO ₂
k_{Ti}	-0,003	+0,012	+0,002	+0,026	-0,09	+0,04

Из таблицы 2 видно, что термодиффузионные отношения для метана и водорода отрицательны, т.е., как самые легкие в данной смеси, они будут накапливаться на поверхности, где температура много выше, чем в объеме. Все остальные компоненты, включая кислород, термодиффузионный поток будет отводить с поверхности, тем самым уменьшая их концентрацию на поверхности. Как показано в работах Бубена [11] в опытах по окислению водорода на платине, термодиффузия кислорода при избытке водорода сильно понижает температуру поверхности катализатора. Так как лимитирующим веществом во внешнедиффузионном процессе парокислородной конверсии метана является также кислород, то следовательно ожидать, что учет термодиффузии будет понижать температуру поверхности катализатора. Расчеты подтверждают это предположение /табл. I/. Здесь следует, однако, иметь в виду, что термодиффузия метана, увеличивая его поток к поверхности катализатора, ведет к увеличению скорости эндотермической реакции, а следовательно, и к уменьшению температуры поверхности.

Как видно из таблицы 1, учет диффузионной теплопроводности в тепловом балансе и учет стефановского потока ведут к понижению температуры катализатора. Причем их суммарный эффект для процесса парокислородной конверсии метана составляет $\sim 73^\circ$.

Таким образом, при расчете наблюдаемых скоростей реакций для внешнедиффузионных процессов с большим перепадом температур между поверхностью катализатора и потоком, особенно когда в реакциях уча-

ствуют компоненты с резко различающимися молекулярными весами /например, H_2 и CO_2 , и т.д./, следует учитывать взаимное влияние процессов диффузии и теплопроводности.

Поступила в редакцию 5.2.1970 г.

Л и т е р а т у р а

1. Д.А.Франк-Каменецкий, Диффузия и теплопередача в химической кинетике, изд-во "Наука", 1967.
2. C.R.Wilke. Chem. Eng. Progr. 46, 95 / 1950 /.
3. А.Г.Лейбуш, А.Н.Грузинцова, Т.В.Фадеева, Хим.пром., 1,18 1970.
4. Р.Арис, Анализ процессов в химических реакторах /перевод с англ./, изд-во. "Химия", 1967.
5. В.А.Кузин, Сб. "Всесоюзная конференция по химическим реакторам", РИО СО АН СССР, Новосибирск, 1965, стр. 471.
6. Н.В.Варгафтик, Термодинамические свойства веществ, Госэнергоиздат, 1956.
7. Н.Ф.Дубовкин, Справочник по углеводородным топливам и их продуктам сгорания, Госэнергоиздат, 1962.
8. И.Ф.Голубев, Вязкость газов и газовых смесей /справочное руководство/, Физматгиз, 1959.
9. Ст.Бретшнайдер, Свойства газов и жидкостей /пер.с польского/, Изд-во. "Химия", 1966.
10. Справочник физико-химических величин под. ред. М.Мищенко, 1955.
11. Н.Я.Вубен, Сборник работ по физической химии, изд-во.АН СССР, 1947, стр.148.