

УДК 551.340; 547.562

МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В СВЧ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОМ ПОЛЕ

И. Л. Хабибуллин, Ф. Ф. Назмутдинов, А. Ф. Габзалилов

Башкирский государственный университет, Уфа

Аннотация. Рассматривается модельная задача, описывающая кинетику эндотермических реакций, стимулируемых нагревом электромагнитным излучением. В основу моделирования положены уравнения энергетического баланса и кинетики химических реакций. В результате численного моделирования показано влияние характеристик электромагнитного излучения на скорость протекания химических реакций.

Ключевые слова: электромагнитное поле, химические реакции, математическое моделирование

Скорость множества химических реакций существенно зависит от температуры. Ускорить или инициировать химическую реакцию можно воздействуя на реагенты сверхвысокочастотным или высокочастотным электромагнитным полем [1]. В одномерном случае система уравнений, описывающих кинетику химических реакций инициируемых электромагнитным нагревом, представляют собой уравнения теплопроводности и кинетики химических реакций:

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - m \rho Q \frac{\partial \eta}{\partial t} + P(x, t), \quad (1)$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = k_0 f(\eta) e^{-\frac{w}{RT}}. \quad (2)$$

Здесь $T(x, t)$ и $\eta(x, t)$ — температура и концентрация конечного продукта химической реакции; c , λ и m — объемная теплоемкость, теплопроводность и пористость; Q — тепловой эффект химической реакции;

k_0 — константа скорости химической реакции; W — энергия активации; R — газовая постоянная. Функция $P(x, t)$ определяет плотность распределенных по объему тепловых источников за счет поглощения энергии электромагнитного излучения. Изменение диэлектрических свойств при нагреве обуславливает зависимость диэлектрической проницаемости среды от координаты. Плотность тепловых источников в слабопоглощающих диэлектриках представляется в виде [2]:

$$P = q_0 \alpha(x, t) e^{-\int_0^x \alpha(x, t) dx}, \quad (3)$$

где q_0 — интенсивность подаваемого излучения; α — показатель поглощения, определяемый частотой излучения и диэлектрическими свойствами исходного сырья и конечного продукта. Если не учитывать зависимость коэффициента поглощения от температуры, тепловые источники имеют вид:

$$P = q_0 \alpha e^{-2\alpha x}. \quad (4)$$

Функция $f(\eta)$ определяется порядком реакции и имеет вид [3]:

$$f(\eta) = (1 - \eta)^n, n = 1, 2, \dots \quad (5)$$

Система уравнений (1)–(2) решается при следующих граничных и начальных условиях:

$$\eta(x, t = 0) = 0, \quad T(x, t = 0) = T_0, \quad (6)$$

$$\frac{\partial T(x = 0, t)}{\partial x} = 0, \quad T(x = L, t) = T_0. \quad (7)$$

Система уравнений решалась методом конечных разностей по неявной схеме. При расчетах принимались следующие базовые значения параметров: $q_0 = 10^5$ Вт/м²; $\lambda = 1$ Вт/м·К; $c = 2 \cdot 10^6$ Дж/м³К; $m = 0.3$; $\rho = 100$ кг/м³; $Q = 10^5$ Дж/кг; $\alpha = 1$ 1/м; $k_0 = 10^{10}$ 1/с; $R = 8.31$ Дж/моль·К; $W = 10^5$ Дж/м.

Результаты расчетов представлены на Рис. 1–4 в виде зависимостей безразмерной температуры $\theta = T/T_0$, концентрации конечного продукта химической реакции η от безразмерной координаты реакционной зоны $z = 2 \alpha x$ в разные моменты времени. Расчеты с различными параметрами показывают, что при уменьшении показателя поглощения излучения средой глубина области нагрева увеличивается. Изменение показателя поглощения возможно при изменении частоты электромагнитного излучения или путем добавления в реакционную смесь диэлектрически активного, но химически инертного вещества, не участвующего в химической реакции. Увеличение температуры приводит к увеличению скорости

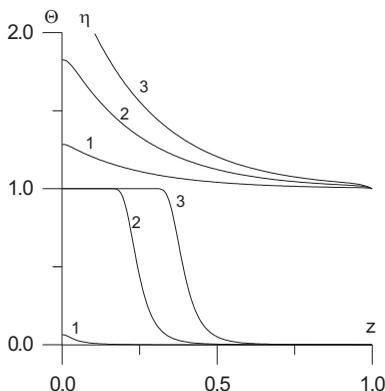


Рис. 1. Температура и концентрация конечного продукта в моменты времени 1800, 5400, 9000

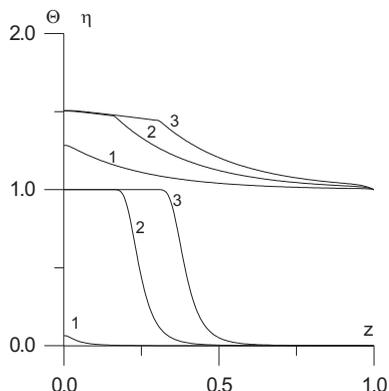


Рис. 2. Температура и концентрация конечного продукта в случае просветления среды в моменты времени 1800, 5400, 9000

химической реакции, однако чрезмерное увеличение температуры в области прореагировавших веществ часто нежелательно. Поэтому процесс можно оптимизировать циклическим нагревом.

На Рис. 1 представлены результаты расчетов в случае отсутствия зависимости коэффициента поглощения от температуры. Кривые 1–3 соответствуют моментам времени 1800, 5400, 9000 и представляют собой температуру и концентрацию конечного продукта. Видно, что образуется волна химической реакции. При этом область прореагировавшего продукта продолжает быстро разогреваться.

На Рис. 2 представлены результаты расчетов в случае, когда зависимость коэффициента поглощения от температуры изменяется немонотонно в виде нормального распределения.

Область с прореагировавшими продуктами имеет коэффициент поглощения $\alpha=0.01$. Кривые 1–3 соответствуют моментам времени 1800, 5400, 9000 с, $q_0 = 10^5$ Вт/м². Из рисунка виден немонотонный характер распределения температуры, обусловленный немонотонностью коэффициента поглощения. Также видно замедление прогресса при малых временах и при температурах выше некоторого предельного значения. Перегрев области за фронтом химической реакции отсутствует. Рис. 3 демонстрирует температуру и концентрацию конечного продукта в один и тот же момент времени ($\tau = 9000$) с различными значениями коэффициента поглощения. Случай сильного уменьшения коэффициента поглощения является

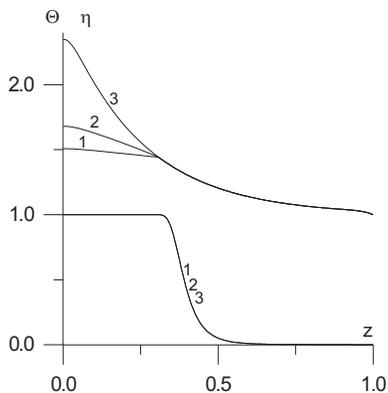


Рис. 3. Температура и концентрация конечного продукта в момент времени 9000 при различных значениях коэффициента поглощения в прореагировавшей области 1) $\alpha=0.01$; 2) $\alpha=0.2$; 3) $\alpha=1$

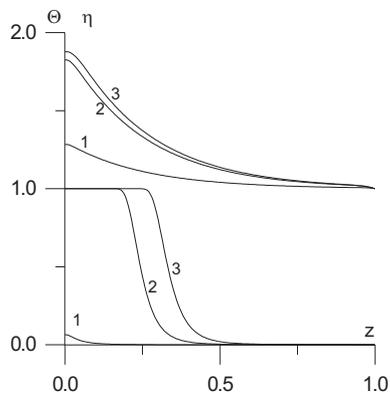


Рис. 4. Температура и концентрация конечного продукта в моменты времени 1800, 5400, 9000 при отключении источника в момент времени 6000

наиболее оптимальным, так как не происходит необоснованного разогрева области, где реакция уже завершилась. При этом скорость реакции не меняется.

На Рис. 4 представлен случай, когда в момент времени 6000 отключается источник излучения. Это приводит к постепенному уменьшению температуры и скорости реакции.

Список литературы

- [1] И. В. Целинский, А. А. Астратъев, А. С. Брыков. Применение микроволнового нагрева в органическом синтезе // Журнал общей химии. 1996. Т. 66, вып. 10. С. 1699–1704.
- [2] И. Л. Хабибуллин Электромагнитная термогидродинамика поляризующихся сред. Уфа: Изд. Башкирск. ун-та, 2000. 246 с.
- [3] Курс физической химии. Герасимов Я. И. и др. Том. 2. М.: Химия, 1973. 324 с.