

НЕРАВНОВЕСНАЯ ТЕРМОДИНАМИКА ТЕПЛОВЫХ ВОЛН В СЛОЕ КАТАЛИЗАТОРА. ФУНКЦИОНАЛ АВТОВОЛНОВОГО РЕШЕНИЯ

А. П. Герасев

Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, 630090 Новосибирск

Рассмотрено термодинамическое описание физико-химических процессов в неподвижном слое катализатора в приближении простейшей (квазигомогенной) модели при протекании обратимой реакции первого порядка. Показано, что физическая природа медленных тепловых волн подчиняется второму началу термодинамики и полное производство энтропии в распределенной открытой и сильно неравновесной системе является функционалом автоволнового решения математической модели. Из однопараметрического семейства автоволновых решений минимум функционала соответствует единственному физически обоснованному решению. Методами неравновесной термодинамики дано обоснование процедуры «обрезания» функции реакции. В то же время сформулирована вариационная задача, при решении которой эта процедура не используется.

ВВЕДЕНИЕ

Физическая природа нелинейных волн в активных средах и вопрос о существовании автоволновых решений математической модели представляют интерес для самых разнообразных областей науки — физики, химии, биологии, экологии и т. д. [1].

Распространение тепловых волн в неподвижном слое катализатора, впервые наблюдавшееся в эксперименте [2], является одним из ярких примеров образования пространственно-временных диссипативных структур в активных неравновесных средах. В работах [3–6] был выполнен качественный и численный анализ одной из простейших математических моделей неподвижного слоя катализатора (квазигомогенной) и показано существование быстрых и медленных тепловых волн. Тепловые волны, распространяющиеся в слое предварительно разогретого катализатора при подаче холодной реакционной смеси, были названы медленными (МТВ) и по принятой классификации относятся к автомодельным решениям второго рода [7]. Причем было показано [6], что существует однопараметрическое семейство автомодельных решений второго рода, удовлетворяющих граничным условиям задачи, из которого необходимо выбрать единственное решение, соответствующее реальному эксперименту.

Природа возникновения упорядоченных структур в различных открытых сильно неравновесных системах [1], вариационные

принципы термодинамики необратимых процессов, начиная с классической работы Онсагера [8, 9], обсуждались многими авторами (см., например, [10–17]). Неподвижный слой катализатора, в котором распространяется МТВ, представляет собой открытую распределенную сильно неравновесную систему, которая описывается нестационарной математической моделью, но переход к автомодельным переменным позволяет понизить размерность пространства исходной модели и свести задачу к стационарной [3–6].

В настоящей работе рассматриваются вопросы термодинамического описания физико-химических процессов в неподвижном слое катализатора и построения энтропии в нелинейной неравновесной системе при стационарном распространении МТВ. Основное внимание сосредоточено на установлении физической величины, отражающей процесс самоорганизации в МТВ, и построения функционала автоволнового решения математической модели (пространственно-временной диссипативной структуры).

УРАВНЕНИЕ БАЛАНСА ЭНТРОПИИ В СЛОЕ КАТАЛИЗАТОРА

Математическая модель нестационарных процессов в неподвижном слое катализатора в приближении пористой среды (как двух взаимопроникающих континуумов) в простейшей постановке состоит из трех подсистем. Модель учитывает химическое превращение веществ

и реакционное тепловыделение, конвективный поток реакционной газовой смеси через слой катализатора и эффективную теплопроводность продуваемого зернистого слоя. Процессы внешнего и внутреннего массо- и теплопереноса в зерне катализатора предполагаются настолько интенсивными, что различие концентраций и температур между газом и катализатором (как на его поверхности, так и внутри) можно пренебречь. Рассматривается течение газа с пренебрежимо малым градиентом давления. Тогда при протекании в слое катализатора обратимой химической реакции $A \rightleftharpoons B$ математическое описание имеет вид

$$\lambda \frac{\partial^2 T}{\partial l^2} - \rho_g u c_p \frac{\partial T}{\partial l} + q C_0 v(T, C) = (\varepsilon_g \rho_g c_p + \varepsilon_c \rho_c c_c) \frac{\partial T}{\partial t}, \quad (1)$$

$$-u \frac{\partial C}{\partial l} - v(T, C) = \varepsilon_g \frac{\partial C}{\partial t} \quad (2)$$

с условиями на границах

$$l = \frac{-L}{2}: \quad \lambda \frac{\partial T}{\partial l} = \rho_g u c_p (T - T_0), \quad C = \frac{C_{A,0}}{C_0}, \quad (3)$$

$$l = \frac{+L}{2}: \quad \lambda \frac{\partial T}{\partial l} = 0 \quad (4)$$

и начальными условиями

$$t = 0: \quad T(0, l) = T_n, \quad C(0, l) = C_n.$$

Здесь C_A, C_B — концентрации реагентов А и В; $C_{A,0}, C_{B,0}$ — концентрации реагентов на входе в слой катализатора; $C_0 = C_{A,0} + C_{B,0}$ — общая концентрация реагентов; $C = C_A/C_0$ — безразмерная концентрация реагента А; c_p, c_c — теплоемкости газа и катализатора; v — скорость химической реакции; T — температура; T_0 — температура на входе в слой катализатора; t — время; u — скорость потока реагентов на полное сечение слоя катализатора; l, L — продольная координата и длина слоя катализатора; q — тепловой эффект реакции; $\varepsilon, \varepsilon_p$ — пористость слоя и зерна катализатора; $\varepsilon_g = \varepsilon + (1 - \varepsilon)\varepsilon_p, \varepsilon_c = 1 - \varepsilon_g$ — объемные доли газовой и твердой фаз; λ — эффективный коэффициент продольной теплопроводности слоя катализатора; ρ_g, ρ_c — плотности газа и катализатора.

Скорость обратимой химической реакции первого порядка описывается следующим выражением:

$$v(T, C) = k \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) C_A \left[1 - \frac{C_B}{C_A K_e(T)}\right], \quad (5)$$

$$K_e(T) = k_e \exp\frac{q}{RT},$$

где E — энергия активации реакции образования вещества В; $K_e(T)$ — константа равновесия реакции; k, k_e — предэкспоненциальные множители константы скорости реакции и константы равновесия соответственно; R — универсальная газовая постоянная.

Известно [16, 18], что уравнение теплового баланса (1) является одной из форм записи закона сохранения энергии, который можно также представить в виде уравнения баланса энтальпии. Предполагая, что реакционная смесь подчиняется закону идеальных газов при условии постоянной удельной теплоемкости и для твердой фазы $dh_c = c_c dT$, а также учитывая уравнение сохранения полного количества вещества в потоке $\varepsilon_g \partial \rho_g / \partial t = -\partial(\rho_g u) / \partial l$, можно показать, что уравнение (1) эквивалентно следующему:

$$\frac{\partial(\varepsilon_g \rho_g h_g + \varepsilon_c \rho_c h_c)}{\partial t} = -\frac{\partial(\rho_g u h_g)}{\partial l} + \frac{\partial}{\partial l} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial l} \right), \quad (6)$$

где $h_g = (\rho_A h_A + \rho_B h_B) / \rho_g$; $h_A(T) = h_A^0 + c_p(T - T_0)$ и $h_B(T) = h_B^0 + c_p(T - T_0)$ — парциальные энтальпии реагентов А и В, отнесенные к единице массы; h_c — энтальпия катализатора, отнесенная к единице массы; ρ_A, ρ_B — плотности реагентов А и В.

Для открытых систем, обменивающихся с окружающей средой тепловой энергией и веществом, при условии локальной квазиравновесности локальная формулировка второго закона термодинамики дается выражением [10, 11, 16]

$$\frac{\partial(\rho s)}{\partial t} = -\operatorname{div} J_{s,\Sigma} + \sigma, \quad (7)$$

где s — энтропия на единицу массы; ρ — полная плотность; $J_{s,\Sigma}$ — полный поток энтропии на единицу поверхности в единицу времени; σ — интенсивность источника энтропии, или производство энтропии на единицу объема в единицу времени.

Основным уравнением термодинамики необратимых процессов является уравнение Гиббса [10, 11, 16, 19]

$$T ds = dh - \frac{1}{\rho} dp - \sum_{k=1}^n \mu_k dy_k, \quad (8)$$

объединяющее первое и второе начала термодинамики для удельных (по массе) локальных величин. Здесь p — давление; h — энтальпия; μ_k и y_k — химический потенциал и массовая концентрация k -го компонента системы. Отметим, что для химических реакций, протекающих без изменения объема, массовые доли реагентов равны мольным долям.

Используя уравнения (7), (8) и термодинамические соотношения [10, 11, 16, 19], можно перейти от баланса энтальпии (6) к балансу плотности энтропии

$$\frac{\partial(\varepsilon_g \rho_g s_g + \varepsilon_c \rho_c s_c)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial l} \left(\rho_g u s_g + \lambda T \frac{\partial(1/T)}{\partial l} \right) + \frac{A \rho_g v}{T} + \lambda T^2 \left(\frac{\partial(1/T)}{\partial l} \right)^2, \quad (9)$$

$$A = R_m T \ln \frac{K_e(T) C_A}{C_B}, \quad (10)$$

где A — химическое сродство реакции в расчете на единицу массы газа; s_g, s_c — энтропии газа и катализатора, отнесенные к единице массы; $R_m = RC_0/\rho_g$.

Отметим, что локальные уравнения баланса (1) и (6) соответствуют энергетическому подходу, а (9) — энтропийному. В то же время первый член в правой части уравнения (9) представляет собой дивергентное слагаемое, а второй и третий — локальное производство энтропии в системе.

МИНИМУМ ПОЛНОГО ПРОИЗВОДСТВА ЭНТРОПИИ В МТВ

Стационарное распространение МТВ является асимптотической характеристикой динамического процесса, которая имеет смысл лишь для слоя катализатора бесконечной длины при достаточно больших временах контакта. Математическим обоснованием существования МТВ является существование в автомобильной системе специальных траекторий, соединяющих стационарные (особые) точки. В [6] были получены строгие результаты без использования «обрезанных» законов тепловыделения [7]. Для этого необходимо расширить область температур до абсолютного нуля и в качестве входных условий взять $T_0 = 0$. Если решение в виде бегущей волны существует, то в системе координат, движущейся со скоростью фронта v_f ($\xi = l - v_f t$, $t = t'$ — время, которое в разных системах отсчета одно и то

же, но производные по нему различаются), оно удовлетворяет следующей стационарной задаче [6]:

$$\frac{dT}{dr} = (1 - \omega)T - (1 - \alpha\omega)Q_1 z, \quad (11)$$

$$\frac{dz}{dr} = K_1(T) \frac{z_e(T) - z}{1 - \alpha\omega}, \quad (12)$$

$$r \rightarrow -\infty: T \rightarrow 0, \quad z \rightarrow 0, \quad (13)$$

$$r \rightarrow +\infty: T \rightarrow T_i, \quad z \rightarrow z_e(T_i). \quad (14)$$

Здесь $r = \xi \rho_g u c_p / \lambda$; $z = (C_{A,0} - C_A) / C_0$; $z_{A,0} = C_{A,0} / C_0$; $C_0 = C_{A,0} + C_{B,0}$; $\alpha = \varepsilon_g / \gamma$; $\gamma = \varepsilon_g + \varepsilon_c \rho_c c_c / \rho_g c_p$; $Q_1 = q C_0 / \rho_g c_p$; $K_1(T) = (\lambda / \rho_g c_p u^2) k \exp(-E/RT) [1 + K_e(T)] / K_e(T)$; $z_e(T) = z_{A,0} - 1 / [1 + K_e(T)]$ — равновесная степень превращения, соответствующая температуре T ; $\omega = \gamma v_f / u$ — безразмерная скорость фронта.

Для автоволновых решений задачи (11)–(14) уравнение баланса энтропии (9) с учетом безразмерных переменных в системе координат, движущейся со скоростью фронта, принимает вид

$$\frac{\rho_g c_p u^2}{\lambda} \frac{d}{dr} \left((1 - \alpha\omega) \rho_g s_g - \frac{\omega}{\gamma} \varepsilon_c \rho_c s_c + \rho_g c_p T \frac{d(1/T)}{dr} \right) = \frac{A \rho_g v}{T} + \frac{(\rho_g u c_p)^2}{\lambda} T^2 \left(\frac{d(1/T)}{dr} \right)^2. \quad (15)$$

Локальное производство энтропии обозначим

$$\sigma = \frac{A \rho_g v}{T} + \frac{(\rho_g u c_p)^2}{\lambda} T^2 \left(\frac{d(1/T)}{dr} \right)^2 = \sigma_{ch} + \sigma_q. \quad (16)$$

Выражение (16) показывает, что σ складывается из двух частей: σ_{ch} — локального производства энтропии, обусловленного протеканием химической реакции, и σ_q — локального производства энтропии, обусловленного переносом теплоты по закону Фурье. Известно, что в силу принципа симметрии Кюри потоки и термодинамические силы различной тензорной размерности не могут быть связаны между собой [10, 11, 16]. Следовательно, соотношения взаимности Онсагера в рассматриваемом случае не играют роли.

Как известно [10, 11, 16], σ_q является положительно определенной квадратичной формой от термодинамических сил:

$$\sigma_q = J_q X_q = L_{qq} X_q^2 = \frac{(\rho_g u c_p)^2}{\lambda} T^2 \left(\frac{d(1/T)}{dr} \right)^2 \geq 0,$$

где $J_q = -\rho_g u c_p \frac{dT}{dr}$ — поток тепла; $X_q = -\frac{\rho_g u c_p}{\lambda T^2} \frac{dT}{dr}$ — термодинамическая сила; L_{qq} — феноменологический коэффициент. Локальное производство энтропии σ_{ch} также является положительно определенной функцией. Эта закономерность вытекает из определения химического сродства реакции, согласно которому при движении системы к глобальному минимуму (равновесию) $A_v > 0$ [10, 11, 16, 19].

Полное производство энтропии в системе равно $P = \int_V \sigma dV$. Для автоволновых решений задачи (11)–(14) в рассматриваемом случае одномерной модели неподвижного слоя катализатора P есть интеграл от (16) по пространственно-временной координате: $P = \int_{-\infty}^{+\infty} \sigma dr$. Покажем на решениях задачи, что полное производство энтропии в системе является положительно определенной ограниченной функцией.

Автоволновое решение задачи (11)–(14) соответствует на фазовой плоскости (T, z) траектории, соединяющей две особые (стационарные) точки системы уравнений (11), (12). Одна из них, определяемая условиями при $r \rightarrow -\infty$, является узловой (скорость химической реакции строго равна нулю при $T_0 = 0$). Вторая — точка пересечения изоклин термодинамического равновесия $z = z_e(T_i)$ и теплового баланса $z = (1 - \omega)T / (1 - \alpha\omega)Q_1$ — является седловой [6]. В седловой стационарной точке (точке термодинамического и теплового равновесия системы) термодинамические потоки и силы равны нулю ($v(T, C) = 0$, $\mathcal{A} = 0$, $J_q = 0$ и $X_q = 0$). Тогда из (16) следует, что σ при $r \rightarrow +\infty$ стремится к нулю. При $r \rightarrow -\infty$ условие (3) относительно тепловых потоков при $\omega \neq 0$ расщепляется на два: $J_q \rightarrow 0$ и $T \rightarrow 0$ [6]. Поэтому из граничных условий (3) при $T \rightarrow 0$ не следует, что термодинамическая сила X_q стремится к нулю. Вообще говоря, изоклина термодинамического равновесия отвечает условиям равновесия обратимой химической реакции ($v(T, C) = 0$, $\mathcal{A} = 0$), а изоклина теплового баланса — условиям теплового равновесия системы, когда градиент температуры равен нулю ($J_q = 0$, $X_q = 0$). Поэтому естественно предпо-

ложить, что и $X_q \rightarrow 0$ при $T \rightarrow 0$. Следовательно, в условиях теплового равновесия системы $\sigma_q = 0$ при $T \neq 0$ и $\sigma_q \rightarrow 0$ при $T \rightarrow 0$. Локальное производство энтропии, обусловленное протеканием химической реакции, также стремится к нулю при $T \rightarrow 0$, в чем нетрудно убедиться, подставив (5), (10) в (16) и найдя соответствующий предел:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{A \rho_g v}{T} = \lim_{T \rightarrow 0} RC_0 \ln \left(k_e \exp \left(\frac{q}{RT} \right) \frac{C_A}{C_B} \right) \times \\ \times k \exp \left(-\frac{E}{RT} \right) C_A \left[1 - \frac{C_B}{C_A k_e \exp(q/RT)} \right] = 0.$$

Так как автоволновые решения задачи (11)–(14) — гладкие ограниченные функции, то для этих решений σ является положительно определенной ограниченной функцией от T и z , которая при $r \rightarrow \pm\infty$ стремится к нулю. Следовательно, полное производство энтропии в системе P для автоволновых (ограниченных) решений модели — положительно определенная ограниченная функция.

Если температура на входе в слой катализатора отлична от нуля, то точка при $r \rightarrow -\infty$ не является стационарной, однако характер поведения автоволновых решений при этом не изменяется [6]. По-прежнему задача имеет однопараметрическое семейство решений, из которого необходимо выбрать единственное физически обоснованное решение.

Введем безразмерную температуру: $\theta = (T - T_0) / \beta T_0$. Тогда задачу (11)–(14) можно записать в следующем виде [6]:

$$\frac{d\theta}{dr} = (1 - \omega)\theta - (1 - \alpha\omega)Qz, \quad (17)$$

$$\frac{dz}{dr} = K(\theta) \frac{z_e(\theta) - z}{1 - \alpha\omega}, \quad (18)$$

$$r \rightarrow -\infty: \theta \rightarrow 0, \quad z \rightarrow 0, \quad (19)$$

$$r \rightarrow +\infty: \theta \rightarrow \theta_{r \rightarrow +\infty}, \quad z \rightarrow z_e(\theta_{r \rightarrow +\infty}). \quad (20)$$

Здесь $\beta = RT_0 / E$; $Q = qC_0 / \rho_g c_p \beta T_0$; $\eta = (E + q) / E$; $K(\theta) = (\lambda / \rho_g c_p u^2) k \exp(-1/\beta) \exp[\theta / (1 + \beta\theta)] [1 + K_e(\theta)] / K_e(\theta)$; $K_e(\theta) = k_e \exp[(\eta - 1) / \beta] \exp[-(\eta - 1)\theta / (1 + \beta\theta)]$; $z_e(\theta) = z_{A,0} - 1 / [1 + K_e(\theta)]$ — равновесная степень превращения, соответствующая безразмерной температуре θ ; $\theta > -1/\beta$. Для того чтобы, согласно условию (20), при $r \rightarrow +\infty$ траектория приходила в стационарную точку, параметры ω и θ_i должны быть связаны соотношением

$$\omega = \frac{\theta_{r \rightarrow +\infty} - Qz_e(\theta_{r \rightarrow +\infty})}{\theta_{r \rightarrow +\infty} - \alpha Qz_e(\theta_{r \rightarrow +\infty})}. \quad (21)$$

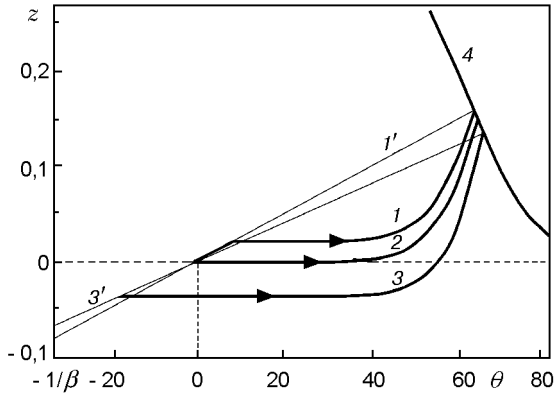


Рис. 1. Траектории системы уравнений (17), (18) на фазовой плоскости при $T_0 = 300$ К:
 $\theta_{r \rightarrow +\infty} = 65,98$ (1), $66,84$ (2), $68,22$ (3); $1'$ и $3'$ — изоклины теплового баланса; 4 — кривая термодинамического равновесия

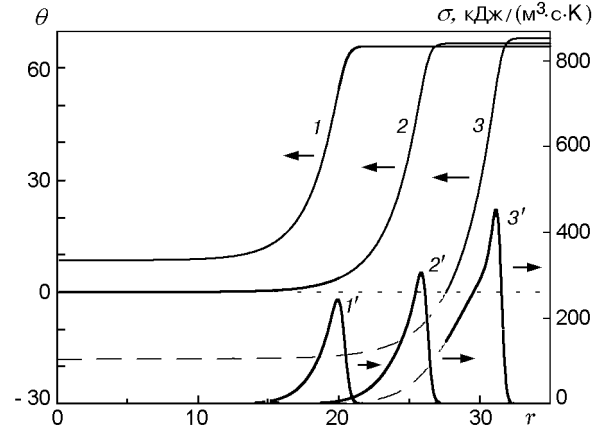


Рис. 2. Профили безразмерной температуры и функции распределения локального производства энтропии по пространственно-временной координате для различных траекторий системы (17), (18):
 номера кривых соответствуют номерам траекторий, представленных на рис. 1

Локальное производство энтропии (16) с учетом (5) и (10) в безразмерных переменных принимает вид

$$\sigma = \frac{(\rho_g u c_p)^2}{\lambda} \left[K(\theta)(z_e(\theta) - z) \frac{R_m}{c_p} \times \ln \frac{K_e(\theta)(z_{A,0} - z)}{1 - z_{A,0} + z} + \left(\frac{\beta}{1 + \beta\theta} \right)^2 \left(\frac{d\theta}{dr} \right)^2 \right]. \quad (22)$$

Подставив (17) в (22), получим

$$\sigma = \frac{(\rho_g u c_p)^2}{\lambda} \left[K(\theta)(z_e(\theta) - z) \frac{R_m}{c_p} \times \ln \frac{K_e(\theta)(z_{A,0} - z)}{1 - z_{A,0} + z} + \left(\beta \frac{(1 - \omega)\theta - (1 - \alpha\omega)Qz}{1 + \beta\theta} \right)^2 \right]. \quad (23)$$

Тогда полное производство энтропии в системе вычисляем по формуле

$$P = \rho_g u c_p \int_{-\infty}^{+\infty} \left[K(\theta)(z_e(\theta) - z) \frac{R_m}{c_p} \times \ln \frac{K_e(\theta)(z_{A,0} - z)}{1 - z_{A,0} + z} + \left(\beta \frac{(1 - \omega)\theta - (1 - \alpha\omega)Qz}{1 + \beta\theta} \right)^2 \right] dr. \quad (24)$$

Для произвольно выбранного значения $\theta_{r \rightarrow +\infty}$, определив $z = z_e(\theta_{r \rightarrow +\infty})$ и ω по соотношению (21), можно численно построить входящую в равновесную точку $(\theta_{r \rightarrow +\infty}, z_e(\theta_{r \rightarrow +\infty}))$ траекторию, интегрируя систему уравнений (17), (18) в направлении, противоположном направлению векторного поля (в «обратном времени»), а по (23) и (24) рассчитать значения σ и P . На рис. 1 показаны траектории системы на фазовой плоскости (θ, z) при температуре на входе в слой катализатора $T_0 = 300$ К, а на рис. 2 — соответствующие профили температуры и функции распределения σ по пространственно-временной координате r . Расчеты выполнялись при следующих характерных значениях параметров: $C_0 = 46,43$ моль/м³; $c_c = 1041,8$ Дж/(кг·К); $c_p = 1255,2$ Дж/(кг·К); $E = 83,68$ кДж/моль; $u = 1$ м/с; $q = 62,76$ кДж/моль; $k = 6,76 \cdot 10^7$ с⁻¹; $k_e = 5,737 \cdot 10^{-5}$; $\varepsilon = 0,42$; $\varepsilon_p = 0,3$; $\lambda = 0,8368$ Дж/(м·с·К); $\rho_g = 1,3$ кг/м³; $\rho_c = 2700$ кг/м³.

Вычислительный эксперимент показал [6], что те фазовые траектории системы (17), (18), которые начинаются при достаточно высоких температурах на плюс бесконечности $\theta_{r \rightarrow +\infty}$, выходят на соответствующие изоклины теплового баланса, пересекая ось температур при $\theta > 0$ и $z = 0$, а затем и ось степеней превращения при $\theta = 0$ и $z < 0$ (кривая 3 на рис. 1).

При достаточно низких значениях $\theta_{r \rightarrow +\infty}$ траектории выходят на изоклину теплового баланса при $\theta > 0$ и $z > 0$, далее располагаются в ее окрестности и за конечное (хотя достаточно большое) «время» r_0 выходят в область $z < 0$ вблизи точки $(0, 0)$. Для кривой 1 (см. рис. 1) это «время» составляет $r_0 \approx 3 \cdot 10^7$. Для всех траекторий характерно малое «время» выхода на изоклину теплового баланса и «медленное» движение в ее окрестности в сторону понижения температуры. Можно сказать, что ту часть траекторий, где происходит «быстрое» движение изображающих точек, следует рассматривать как промежуточную асимптотику решения системы уравнений (17), (18) [7]. Так как при $T_0 \neq 0$ точка при $r \rightarrow -\infty$ не является стационарной ($v(T, z) \neq 0$), траектории вблизи точки $(0, 0)$ выходят в область $z < 0$, достигают вырожденной стационарной точки при $\theta = -1/\beta$ ($T = 0$) и, строго говоря, поставленная задача не имеет решения. С другой стороны, при низких температурах скорость химической реакции пренебрежимо мала, поэтому траектории приближаются к изоклинам горизонтально и плотно прижимаются к ним. Отклонение θ от нуля для траекторий, проходящих вблизи точки $(0, 0)$, мало: $\varepsilon_\theta < 10^{-3}$. Следует отметить, что сепаратрисные траектории не могут пересекать изоклины. Существует единственная траектория, которая приближается к изоклине теплового баланса при $z = 0$ (кривая 2 на рис. 1). Поэтому допустимо искусственно обратить в нуль скорость реакции при $\theta < \varepsilon_\theta$. Тогда условия на входе при $r \rightarrow -\infty$ будут соответствовать состоянию равновесия (особой точке) системы (17), (18) и задача будет иметь решения. Но этого еще не достаточно для выбора единственного физически обоснованного решения задачи. Чтобы отыскать траекторию, которая приближается к изоклине теплового баланса при $z = 0$, следует обращать в нуль («обрезать») скорость реакции при более высоких температурах, чем входная, и показать, что эта процедура не влияет на решение. Данная процедура общепринята в теории горения [7].

Функции распределения σ , σ_q и σ_{ch} по r для всех траекторий имеют ярко выраженный максимум (см. рис. 2). При уменьшении $\theta_{r \rightarrow +\infty}$ траектории проходят в области более низких температур и значения σ , σ_q и σ_{ch} уменьшаются в каждой точке r вместе со своими максимальными значениями. В то же время вы-

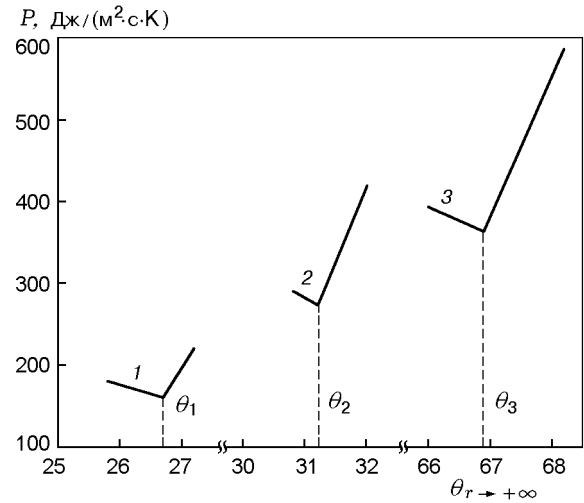


Рис. 3. Зависимость полного произведения энтропии от безразмерной температуры на плюс бесконечности:

1 — $T_0 = 400$ К, $u = 0,3$ м/с, $\theta_1 = 26,73$ ($\omega_1 = -0,266$); 2 — $T_0 = 400$ К, $u = 1$ м/с, $\theta_2 = 31,21$ ($\omega_2 = 0,4338$); 3 — $T_0 = 300$ К, $u = 1$ м/с, $\theta_3 = 66,84$ ($\omega_3 = 0,538$)

числительный эксперимент показал, что полное производство энтропии в системе, вычисленное по (24) в интервале $(r_0, r \rightarrow +\infty)$ или интервале $(r \rightarrow -\infty, r \rightarrow +\infty)$ с условием $K(\theta) = 0$ при $\theta < \varepsilon_\theta$, является функционалом автоволнового решения. Причем зависимость $P(\theta_{r \rightarrow +\infty})$ носит экстремальный характер (рис. 3). Минимум P соответствует единственной траектории, для которой концентрации реагентов практически достигают входных значений ($z = 0$) при температурах ($\theta > 0$) более высоких, чем на входе в слой катализатора (кривой 2 на рис. 3 соответствуют кривые 2 на рис. 1 и 2). Отметим, что при численном поиске минимума P температуру варьировали с точностью 0,001 К. Полученные результаты позволяют предположить линейный характер зависимости $P(\theta_{r \rightarrow +\infty})$ вблизи точки минимума.

Чтобы понять причину возникновения немонотонной зависимости функционала P от $\theta_{r \rightarrow +\infty}$, проанализируем отдельно функции распределения по r локального производства энтропии за счет химической реакции и за счет переноса тепла. При увеличении температуры $\theta_{r \rightarrow +\infty}$ траектории системы (17), (18) проходят в области более высоких температур (см. рис. 1), локальное производство энтропии, обусловленное как протеканием химической реак-

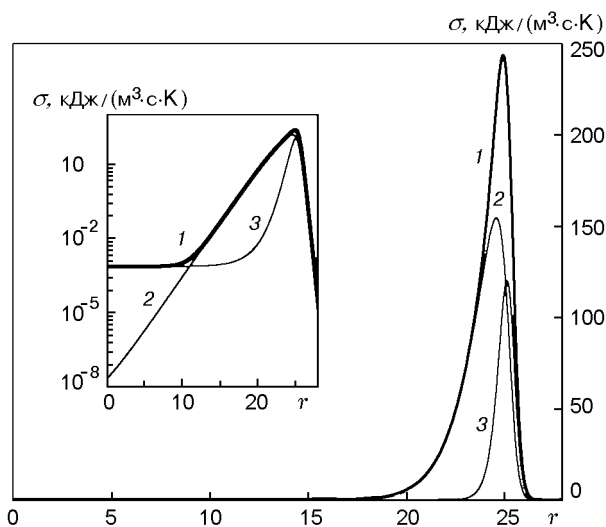


Рис. 4. Функция распределения локального производства энтропии по пространственно-временной координате для траектории системы (17), (18) при $\theta_{r \rightarrow +\infty} = 65,98$:

1 — суммарное значение (соответствует кривой 1' на рис. 2), 2 — вклад от теплопроводности, 3 — вклад от химической реакции

ции, так и переносом тепла, в зоне интенсивного протекания процессов возрастает. Вследствие этого возрастает значение функционала P . Как видно из рис. 4, с понижением температуры вдоль пространственно-временной координаты r уменьшается градиент температуры, что приводит к существенному уменьшению σ_q (кривая 2). В то же время σ_{ch} в каждой точке фазового пространства определяется только локальными значениями концентраций реагентов и температуры и не зависит от их градиентов. Когда траектории решений выходят на изоклину теплового баланса при $z > 0$ (кривая 1 на рис. 1, 2), существенно увеличивается «время» r_0 достижения входных значений концентрации и температуры (расширяется зона реакции). По этой причине полное производство энтропии в системе возрастает как интегральная величина. Точка пересечения зависимостей $P(\theta_{r \rightarrow +\infty})$ разного характера определяет минимум функционала и соответствует физически обоснованному решению задачи — МТВ.

Интересно отметить, что те траектории решений системы (17), (18), которые покидают физическую область фазового пространства и не удовлетворяют граничным условиям зада-

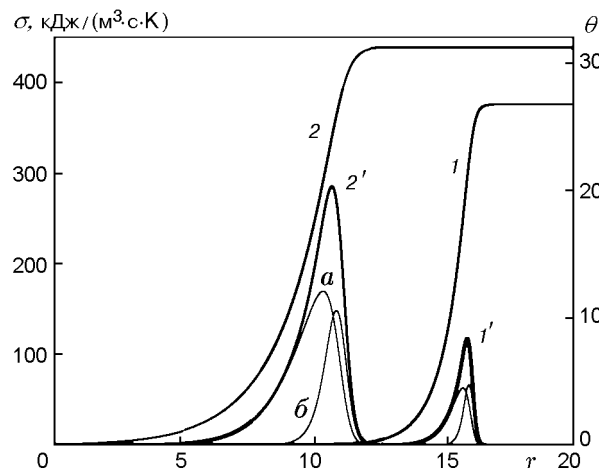


Рис. 5. Профили безразмерной температуры и функции распределения локального производства энтропии по пространственно-временной координате МТВ при $T_0 = 400$ К:

1 — $u = 0,3$ м/с, $\theta_1 = 26,73$ ($\omega_1 = -0,266$);
2 — $u = 1$ м/с, $\theta_2 = 31,21$ ($\omega_2 = 0,4338$); a — вклад от теплопроводности, b — от химической реакции

чи или выходят на изоклину теплового баланса при $z > 0$ (кривые 1, 3 на рис. 1, 2), не лишены физического смысла. Каждая такая траектория может быть физически обоснованным решением задачи в том случае, когда будут выбраны другие значения граничных условий, соответствующие точке на изоклине теплового баланса, к которой приближается в горизонтальном направлении фазовая траектория системы (17), (18).

При повышении температуры на входе в слой катализатора от $T_0 = 300$ К до $T_0 = 400$ К уменьшаются максимальная температура в МТВ, полное производство энтропии в слое катализатора и скорость движения фронта (рис. 2, 3 и 5). При низких линейных скоростях газа может наблюдаться встречное движение МТВ [6]. Так, при $u = 0,3$ м/с МТВ распространяется навстречу потоку газа и ее скорость составляет $\omega_1 = -0,266$ ($v_{f,1} = -0,114$ мм), а при $u = 1$ м/с МТВ распространяется в направлении фильтрации газа со скоростью $\omega_2 = 0,4338$ ($v_{f,2} = 0,619$ мм) (см. рис. 5). Причем можно указать характерные отличия МТВ при встречном и слутном движениях. При встречном движении наблюдаются более крутые градиенты температуры и концентрации во фронте волны, максимальные

температуры ниже температуры адиабатического разогрева реакционной смеси, а степени превращения реагентов существенно возрастают (тепло химической реакции дополнительно расходуется на прогрев холодного участка слоя катализатора). Уменьшается также локальное и полное производство энтропии в системе (см. рис. 3, 5). Следует отметить, что увеличение степени превращения реагентов сопровождается одновременным снижением производительности процесса в целом, так как уменьшается скорость фильтрации газа (количество подаваемого вещества).

Полученные результаты позволяют сформулировать следующую вариационную задачу для расчета МТВ:

$$\frac{d\theta}{dr} = (1 - \omega)\theta - (1 - \alpha\omega)Qz,$$

$$\frac{dz}{dr} = K(\theta) \frac{z_e(\theta) - z}{1 - \alpha\omega},$$

$$P = \rho g u c_p \int_{-\infty}^{+\infty} \left[K(\theta)(z_e(\theta) - z) \frac{R_m}{c_p} \times \right. \\ \left. \times \ln \frac{K_e(\theta)(z_{A,0} - z)}{1 - z_{A,0} + z} + \left(\beta \frac{(1 - \omega)\theta - (1 - \alpha\omega)Qz}{1 + \beta\theta} \right)^2 \right] dr \rightarrow \min,$$

$$r \rightarrow -\infty: \quad \theta \rightarrow 0, \quad z \rightarrow 0,$$

$$r \rightarrow +\infty: \quad \theta \rightarrow \theta_{r \rightarrow +\infty}, \quad z \rightarrow z_e(\theta_{r \rightarrow +\infty}),$$

решение которой существует с дополнительными легко программируемыми условиями: обращение в нуль константы скорости реакции в малой окрестности значений входной температуры ($K(\theta) = 0$ при $\theta < \varepsilon_\theta$) и отбрасывание решений, покидающих физическую область фазового пространства.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Вариационный принцип наименьшего рассеяния энергии первым сформулировал Онсагер [8, 9]. Как было показано позднее [16], этот принцип эквивалентен принципу минимума производства энтропии в стационарном слабо неравновесном состоянии системы [10, 11]. Известно [16], что в пределах линейной теории

для стационарного состояния принцип минимального производства энтропии (наименьшего рассеяния энергии) можно выразить с помощью экстремума как в локальной ($\sigma = \min$), так и в интегральной ($P = \min$) форме или в виде экстремального условия $\delta P \leq 0$.

Явление распространения МТВ в неподвижном слое катализатора описывается нелинейной нестационарной математической моделью, но переход к автомодельным переменным позволяет понизить размерность пространства исходной модели и свести задачу к стационарной. В приближении квазигомогенной модели получено уравнение баланса энтропии в неподвижном слое катализатора и для автоволновых решений модели построены функции распределения локального производства энтропии по пространственно-временной координате. Численно показано, что полное производство энтропии в открытой распределенной сильно неравновесной системе является функционалом автоволнового решения математической модели (пространственно-временной диссипативной структуры). Из однопараметрического семейства решений модели минимум функционала соответствует единственному физически обоснованному решению — МТВ. В то же время анализ показал, что локальная форма принципа ($\sigma = \min$) не выполняется, а в процессе стационарного распространения МТВ происходит точная компенсация термодинамических потоков внутри системы на ограниченном интервале, т. е. этот процесс является структурно устойчивым. Распространение интегральных вариационных принципов на автоволновые решения можно рассматривать как обоснование процедуры «обрезания» скорости реакции. Экстремальные свойства функционала позволяют сформулировать вариационную задачу для расчета тепловых волн без использования этой процедуры, что предпочтительнее с практической точки зрения.

Таким образом, физическая природа явления стационарного распространения МТВ подчиняется второму началу термодинамики.

Автор признателен акад. В. Н. Пармону за полезные обсуждения и внимание к работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Васильев В. А., Романовский Ю. М., Яхно В. Г. Автоволновые процессы / Под. ред. Д. С. Чернавского. М.: Наука, 1987. (Современные проблемы физики).

2. **Франк-Каменецкий Д. А.** Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987.
3. **Киселев О. В.** Теоретическое исследование явления распространения тепловых волн в слое катализатора. Новосибирск: ТОО «Параллель», 1993.
4. **Герасев А. П., Чумакова Н. А., Матрос Ю. Ш., Киселев О. В.** Закономерности распространения быстрых тепловых волн в слое катализатора // Теор. основы хим. технологии. 1993. Т. 27, № 2. С. 165–172.
5. **Gerasev A. P., Chumakova N. A., and Matros Yu. Sh.** Autowave solutions of a mathematical model of a catalytic fixed-bed with a reversible reaction // Chem. Eng. Sci. 1997. V. 52, N 5. P. 693–701.
6. **Герасев А. П., Чумакова Н. А.** Теория распространения медленных тепловых волн в слое катализатора при протекании обратимой реакции // Физика горения и взрыва. 1997. Т. 33, № 5. С. 52–61.
7. **Математическая** теория горения и взрыва / Я. Б. Зельдович, Г. И. Баренблатт, В. Б. Либрович, Г. М. Махвиладзе. М.: Наука, 1980.
8. **Onsager L.** Reciprocal relations in irreversible processes. I // Phys. Rev. A. 1931. V. 37. P. 405–426.
9. **Onsager L.** Reciprocal relations in irreversible processes. II // Phys. Rev. B. 1931. V. 38. P. 2265–2279.
10. **Гленсдорф П., Пригожин И.** Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. М.: Мир, 1973.
11. **Де Гроот С., Мазур П.** Неравновесная термодинамика. М.: Мир, 1964.
12. **Выродов И. П.** О природе экстремальных свойств неравновесных термодинамических систем и их диссипативных функционалов // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62, № 4. С. 865–882.
13. **Выродов И. П.** Обобщение теоремы Онсагера и построение неравновесной энтропии в нелинейной феноменологической термодинамике необратимых процессов // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72, № 2. С. 225–228.
14. **Бахарева И. Ф.** Вариационные принципы неравновесной термодинамики // Журн. физ. химии. 1968. Т. 42, № 10. С. 2394–2398.
15. **Бахарева И. Ф.** О вариационных принципах неравновесной термодинамики // Инж.-физ. журн. 1971. Т. 20, № 6. С. 1105–1110.
16. **Дьярмати И.** Неравновесная термодинамика. М.: Мир, 1974. С. 304.
17. **Окунев А. Г., Пармон В. Н.** Использование термодинамической формы записи кинетических уравнений для анализа обратимых химических процессов. Функционал стационарного состояния // Кинетика и катализ. 1997. Т. 38, № 4. С. 544–553.
18. **Нигматулин Р. И.** Основы механики гетерогенных сред. М.: Наука, 1978.
19. **Пригожин И., Дефэй Р.** Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966.

*Поступила в редакцию 29/IV 1998 г.,
в окончательном варианте — 26/X 1999 г.*