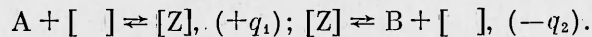


ТЕПЛОВОЙ ФРОНТ В СЛОЕ КАТАЛИЗАТОРА ПРИ ПРОТЕКАНИИ РЕАКЦИИ ПО ДВУХСТАДИЙНОМУ МЕХАНИЗМУ

О. В. Киселев
(Новосибирск)

1. Один из простейших вариантов математической модели, описывающей нестационарное протекание физико-химических процессов в неподвижном слое катализатора, основан на следующих предположениях: в адиабатическом слое катализатора протекает химическая реакция по двухстадийному механизму; первая стадия, в которой осуществляется адсорбция исходного вещества А, экзотермическая; вторая, где десорбируется продукт В, эндотермическая:



Пусть процессы тепло- и массопереноса внутри пористых зерен катализатора настолько интенсивны, что градиенты температуры и концентраций реагентов внутри них незначительны; внешний теплообмен настолько интенсивен, что температуры слоя и газовой смеси не различаются. Тогда в безразмерной форме математическая модель, отражающая нестационарное протекание физико-химических процессов в слое катализатора, представляет собой систему дифференциальных уравнений

$$\begin{aligned} \Theta_\tau &= \Theta_{\xi\xi} - \Theta_\xi + Q_1 f_1(\Theta, x, \eta) - Q_2 f_2(\Theta, y, \eta), \\ \sigma x_\tau &= Le_1 x_{\xi\xi} - x_\xi + f_1(\Theta, x, \eta), \\ \sigma y_\tau &= Le_2 y_{\xi\xi} - y_\xi + f_2(\Theta, y, \eta), \\ \varkappa \eta_\tau &= f_1(\Theta, x, \eta) - f_2(\Theta, y, \eta) \end{aligned} \quad (1)$$

с условиями:

$$\begin{aligned} \xi = -\xi_0: \quad \Theta_\xi - \Theta &= 0, \quad Le_1 x_\xi - x = 0, \quad Le_2 y_\xi - y = 0, \\ \xi = \xi_0: \quad \Theta_\xi &= 0, \quad Le_1 x_\xi = 0, \quad Le_2 y_\xi = 0, \end{aligned} \quad (2)$$

$$\tau = 0: \quad \Theta = \Theta^0(\xi), \quad x = x^0(\xi), \quad y = y^0(\xi), \quad \eta = \eta^0(\xi). \quad (3)$$

Здесь

$$\begin{aligned} \tau &= \rho_g c_g v^2 t / \lambda \gamma; \quad \gamma = \varepsilon + (1 - \varepsilon) \rho_s c_s / \rho_g c_g; \\ \xi &= \rho_g c_g v l / \lambda; \quad \xi_0 = \rho_g c_g v L / 2 \lambda; \quad \sigma = (\varepsilon + (1 - \varepsilon) \varepsilon_p) / \gamma < 1; \\ \varkappa &= (1 - \varepsilon) S_{sp} Z / \gamma (C_{10} + C_{20}); \quad \Theta = (T - T_0) / b T_0; \quad b = R T_0 / E_1; \\ x &= (C_{10} - C_1) / (C_{10} + C_{20}); \quad y = (C_2 - C_{20}) / (C_{10} + C_{20}); \quad \eta = z / Z; \\ x_0 &= C_{10} / (C_{10} + C_{20}); \quad y_0 = C_{20} / (C_{10} + C_{20}); \quad Le_i = \rho_g c_g D_i / \lambda; \\ Q_i &= q_i (C_{10} + C_{20}) / \rho_g c_g b T_0; \quad a = (1 - \varepsilon) S_{sp} Z \lambda / \rho_g c_g v^2; \\ f_1(\Theta, x, \eta) &= K_1(\Theta) (x_0 - x) (1 - \eta) - K_{-1}(\Theta) \eta; \\ f_2(\Theta, y, \eta) &= K_2(\Theta) \eta - K_{-2}(\Theta) (y_0 + y) (1 - \eta); \\ K_j(\Theta) &= a \tilde{k}_j(T_0) \exp(v_j \Theta / (1 + b \Theta)); \quad v_j = E_j / E_1; \\ \tilde{k}_j(T_0) &= \tilde{k}_{j0} \exp(-v_j / b); \quad \tilde{k}_{j0} = \begin{cases} k_{j0}, & j = 1, -2, \\ k_{j0} / (C_{10} + C_{20}), & j = -1, 2; \end{cases} \end{aligned}$$

k_{j0} — предэкспоненциальные множители; E_j — энергии активации; R — газовая постоянная; $T, T_0, T^0(l)$ — температура в слое катализатора, на входе в слой и начальное распределение температуры в слое; $C_i, C_{i0}, C_i^0(l)$ — соответствующие величины концентраций реагентов в газовой смеси ($i = 1$ — исходного вещества А, $i = 2$ — продукта реакции В); Z — плотность активных центров на поверхности катализатора; z — число активных центров на единице площади поверхности катализатора, занятых промежуточными поверхностными соединениями; $q_1, (-q_2)$ — тепловые эффекты стадий каталитической реакции, механизм которой не обязательно рассматривать как элементарный ($q_i > 0$); S_{sp} — удельная

внутренняя поверхность зерна катализатора (отношение площади внутренней поверхности зерна к его объему); c_g, c_s — средние теплоемкости газовой смеси и твердой фазы; ρ_g, ρ_s — средние плотности газовой смеси и твердой фазы; ϵ, ϵ_p — пористости слоя и зерна катализатора; λ — эффективный коэффициент теплопроводности слоя катализатора; D_i — эффективный коэффициент диффузии i -го компонента в газовой смеси; v — скорость потока газовой смеси в слое катализатора; l, L — продольная координата и длина слоя катализатора; t — время.

Пространственно-временная структура «идеального теплового фронта» может существовать лишь в слое катализатора бесконечной длины. При расширении слоя до бесконечности ($\xi_0 \rightarrow \infty$) необходимо сохранить характер течения процессов на входе и выходе из слоя, но теперь условия (2) уже не граничные (границ нет), а будут определять поведение решений системы уравнений (1) на бесконечности.

«Идеальным тепловым фронтом» здесь назван объект, который отличается от наблюдаемого в экспериментах заменой «практически постоянных» его характеристик (скорости распространения, пространственной структуры) на постоянные. Пространственно-временная структура теплового и концентрационных полей названа идеальным тепловым фронтом, поскольку скорость его распространения определяется прежде всего инерционными свойствами теплового поля (концентрационные поля газовых компонентов следуют за тепловым полем практически безынерционно (σ — малый параметр)). Если наряду с σ — малым параметром является κ , то можно считать, что концентрация промежуточного поверхностного соединения η находится в квазистационарном состоянии по отношению к состоянию окружающей среды (Θ, x, y). В этом случае η — функция состояния реакционной среды. В такой постановке ($\kappa = 0$) вопрос о существовании и свойствах теплового фронта уже рассматривался [1, 2]. Параметр κ определяет инерционные свойства процессов, протекающих на поверхности катализатора, по отношению к тепловым процессам. Этот инерционный фактор может оказаться существенным для процессов, протекающих в слое катализатора под давлением, когда параметр γ невелик; для катализаторов с большей адсорбционной способностью и сильно развитой внутренней поверхностью зерен. Настоящая работа в основном посвящена изучению влияния параметра κ на свойства теплового фронта.

2. В дальнейшем рассматривается упрощенный вариант постановки задачи, когда $Le_1 = Le_2 = 0$, а стадии адсорбции и десорбции необратимы, т. е. $K_{-1}(\Theta) = 0, K_{-2}(\Theta) = 0$. В системе координат, связанной с движущимся фронтом ($\tau' = \tau, r = \xi - \omega\tau$), идеальный тепловой фронт, если он существует, является ограниченным решением стационарной задачи

$$\begin{aligned} \Theta'' - (1 - \omega)\Theta' + Q_1 f_1(\Theta, x, \eta) - Q_2 f_2(\Theta, y, \eta) &= 0, \\ (1 - \sigma\omega)x' &= f_1(\Theta, x, \eta), \\ (1 - \sigma\omega)y' &= f_2(\Theta, y, \eta), \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \kappa\omega\eta' &= f_2(\Theta, y, \eta) - f_1(\Theta, x, \eta), \\ r \rightarrow -\infty: \Theta' - \Theta &\rightarrow 0, x \rightarrow 0, y \rightarrow 0, \\ r \rightarrow +\infty: \Theta' &\rightarrow 0. \end{aligned} \quad (5)$$

Эта задача содержит неизвестный параметр ω (безразмерная скорость распространения фронта), который подлежит определению. С размерной скоростью распространения v_F он связан равенством $\omega = \gamma v_F / v$. Здесь принята система отсчета, в которой положительное направление скорости распространения фронта совпадает с направлением фильтрации газа. Система уравнений (4) имеет два линейных интеграла:

энергетический баланс

$$\Theta' = (1 - \omega)\Theta - (1 - \sigma\omega)(Q_1 x - Q_2 y) + A_1 \quad (6)$$

и материальный баланс

$$\kappa\omega\eta + (1 - \sigma\omega)(x - y) = A_2. \quad (7)$$

Здесь A_1 и A_2 — константы интегрирования. Из уравнения (6) и условий (5) при $r \rightarrow -\infty$ следует, что

$$A_1 - \omega\Theta = (\Theta' - \Theta) + (1 - \sigma\omega)(Q_1x - Q_2y) \rightarrow 0,$$

поэтому если $\omega = 0$, то $A_1 = 0$, а если $\omega \neq 0$, то $\Theta \rightarrow A_1/\omega$ при $r \rightarrow -\infty$, и в силу тех же условий (5) $\Theta' \rightarrow A_1/\omega$ при $r \rightarrow -\infty$, т. е. пределы функции $\Theta(r)$ и ее производной при $r \rightarrow -\infty$ существуют и конечны, что возможно лишь тогда, когда $A_1 = 0$.

Наличие интегралов (6) и (7) позволяет понизить порядок системы (4), исключив из нее, например, «ненаблюдаемую» величину η (при этом, правда, появляется новый параметр — A_2):

$$\begin{aligned} \Theta' &= (1 - \omega)\Theta - (1 - \sigma\omega)(Q_1x - Q_2y), \\ (1 - \sigma\omega)x' &= K_1(\Theta)(x_0 - x)(1 - \eta), \end{aligned} \quad (8)$$

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

$$\eta = (A_2 - (1 - \sigma\omega)(x - y))/\omega. \quad (9)$$

Параметры A_2 и ω должны быть таковы, чтобы решение системы (8) при всех r содержалось в физическом объеме фазового пространства

$$\Phi = \{\Theta: \Theta > -1/b\} \times \Phi_0$$

и удовлетворяло условиям (5). Область

$$\Phi_0 = \{(x, y): x \leq x_0; y \geq -y_0; 0 \leq \eta \leq 1\}$$

представляет собой так называемый многогранник реакции и определяет значения переменных (x, y) , при которых размерные величины концентрации газовых компонентов неотрицательны, а нормированная величина концентрации поверхностных соединений заключена в промежутке $[0, 1]$. Условие $\Theta > -1/b$ означает, что абсолютная температура положительна.

3. Согласно условиям (5), при $r \rightarrow -\infty$ в фазовом пространстве переменных (Θ, x, y) траектория решения системы уравнений (8) должна сходиться к началу координат $(0, 0, 0)$ и, следовательно, эта точка должна содержаться в физическом объеме фазового пространства Φ . В соответствии с (9) это возможно, когда

$$0 \leq A_2/\omega \leq 1. \quad (10)$$

Анализ решений системы (8) показывает, что при $r \rightarrow +\infty$ решение может остаться в области Φ только в случае, когда $\omega < 1/\sigma$. При этом монотонные ограниченные функции $x(r)$ и $y(r)$ стремятся к конечным пределам: $x(r) \rightarrow x_0$, $y(r) \rightarrow x_0 - A_2/(1 - \sigma\omega)$. Тогда из первого уравнения (8) в силу условия (5) при $r \rightarrow +\infty$ следует, что

$$\begin{aligned} (1 - \omega)\Theta &= \Theta' + (1 - \sigma\omega)(Q_1x - Q_2y) \rightarrow \\ &\rightarrow (1 - \sigma\omega)((Q_1 - Q_2)x_0 + Q_2A_2/(1 - \sigma\omega)). \end{aligned}$$

Таким образом, при $\omega < 1/\sigma$ решение (8) если остается при $r \rightarrow +\infty$ в области Φ , то сходится к особой точке

$$(\Theta_s, x_s, y_s) = (Q_1x_0 - Q_2y_s)/\delta(\omega), x_0, x_0 - A_2/(1 - \sigma\omega), \quad (11)$$

где $\delta(\omega) = (1 - \omega)/(1 - \sigma\omega)$. Положение особой точки зависит от ω и A_2 . Из (11) по формулам

$$\omega = \frac{\Theta_s - (Q_1x_0 - Q_2y_s)}{\Theta_s - \sigma(Q_1x_0 - Q_2y_s)}, \quad A_2 = \frac{(1 - \sigma)\Theta_s(x_0 - y_s)}{\Theta_s - \sigma(Q_1x_0 - Q_2y_s)} \quad (12)$$

величины ω и A_2 выражаются через параметры Θ_s и y_s — безразмерные значения температуры слоя и концентрации продукта, которые достигаются при полном превращении исходного вещества. В дальнейшем всюду предполагается, что ω выражен через Θ_s и y_s по (12). Фактически первая формула (12) представляет собой интегральный энергетический баланс.

ческий баланс. Его удобно записать в виде

$$\delta(\omega)\Theta_s = Q_1x_0 - Q_2y_s. \quad (13)$$

Материальный баланс (7) в результате исключения из него A_2 принимает вид

$$\varphi(\omega)\eta = (x_0 - x) - (y_s - y), \quad (14)$$

где $\varphi(\omega) = \kappa\omega/(1 - \sigma\omega)$, а условия (10) приводят к следующим ограничениям:

$$0 \leq \eta_0 \leq 1, \quad (15)$$

$$\eta_0 = \lim_{r \rightarrow -\infty} \eta(r) = \frac{x_0 - y_s}{\varphi(\omega)}.$$

Замечание. Если $\omega = 1$, то $A_2 = -(1 - \sigma) \frac{Q_1 - Q_2}{Q_2} x_0$ и в силу (10) $A_2 > 0$, что возможно лишь в случае реакции с отрицательным тепловым эффектом: $Q_1 - Q_2 < 0$. При $\omega = 1$ все точки, лежащие в фазовом пространстве на прямой $(\Theta_s - \text{произвольно}, x_s - x_0, y_s = (Q_1/Q_2)x_0)$, особые. В плоскости параметров (Θ_s, y_s) этому случаю соответствует прямая $y_s = (Q_1/Q_2)x_0$.

В области Φ при $\omega < 1/\sigma$ (а только эти значения параметра являются допустимыми) $y' > 0$. Но при $r \rightarrow -\infty$, согласно (5), должно выполняться условие $y \rightarrow 0$. Это возможно лишь тогда, когда $y_s > 0$. Неравенства $\omega < 1/\sigma$, $y_s > 0$ и (15) определяют допустимую область значений (Θ_s, y_s) . В дальнейшем эта область еще более сузится.

4. К данному моменту о структуре теплового фронта известно, что при $r \rightarrow +\infty$ он стремится к состоянию (Θ_s, x_0, y_s) , где Θ_s и y_s — параметры, подлежащие определению. Известно, что каждая точка вдоль теплового фронта должна содержаться в физическом объеме фазового пространства Φ и что при $r \rightarrow -\infty$ должно достигаться состояние $(0, 0, 0)$. К этому состоянию можно прийти только в результате выполнения надлежащей процедуры «срезки» констант скоростей химической реакции, так как правые части системы уравнений (8) при $(\Theta, x, y) = (0, 0, 0)$ не могут быть равны нулю одновременно. Метод «срезки» предложен в [3], а обоснование выбора искусственно вводимого параметра — температуры «срезки» — дано в [4]. В данном случае, когда имеется две константы скорости химической реакции, метод состоит в следующем.

Каждой паре допустимых значений параметров (Θ_s, y_s) в фазовом пространстве ставятся в соответствие траектории решений системы уравнений (8), входящие при $r \rightarrow +\infty$ в особую точку (Θ_s, x_0, y_s) внутри физического объема фазового пространства Φ ((Θ_s, x_0, y_s) — граничная точка области Φ). Эти траектории продолжают в направлении $r \rightarrow -\infty$. Тогда при некотором конечном $r = r_1$ концентрация одного из веществ достигает своего входного значения (т. е. $x(r_1) = 0$ или $y(r_1) = 0$). Это неизбежно должно произойти, так как в области Φ функции $x(r)$ и $y(r)$ монотонны ($x' > 0$, $y' > 0$). В таком случае при $r = r_1$ делается «срезка» константы скорости химической реакции, ответственной за изменение соответствующей концентрации, т. е. предполагается, что $K_i(\Theta) = 0$ при всех значениях $\Theta < \Theta(r_1)$.

Описанная процедура «срезки» осуществима лишь тогда, когда при всех $r > r_1$ $\Theta(r) > \Theta(r_1)$. При дальнейшем продолжении траектории в направлении $r \rightarrow -\infty$ концентрация вещества, достигшего входного значения при $r = r_1$, не изменяется. Она замораживается на своем входном значении, но концентрация второго вещества изменяется и достигает входного значения при некотором $r = r_2 < r_1$. Тогда, если $\Theta(r_2) < \Theta(r_1)$, при $r > r_2$ делается срезка константы скорости реакции, ответственной за изменение концентрации второго вещества. При продолжении траектории в направлении $r \rightarrow -\infty$ для $r < r_2$ концентрации обоих веществ оказываются замороженными на своих входных значениях, т. е. $x(r) = 0$

и $y(r) = 0$. В результате от системы (8) остается уравнение

$$\Theta' = (1 - \omega)\Theta, \quad (16)$$

решение которого, удовлетворяющее условию $\Theta(r_2) = \Theta_2$, должно стремиться к нулю при $r \rightarrow -\infty$. Это возможно лишь тогда, когда $\omega < 1$. Кроме того, должно быть $\Theta(r_2) > 0$ (в противном случае одна из констант скоростей реакции отлична от нуля при входной температуре). Следовательно, описанный метод может быть осуществлен только при $\Theta_s > \Theta(r_1) > \Theta(r_2) > 0$. Таким образом, побочным результатом этого пункта явилось дополнительное сужение области допустимых значений параметров (Θ_s, y_s) . Окончательно она определяется неравенствами

$$y_s > 0, \Theta_s > 0, \omega < 1, 0 \leq \eta_0 \leq 1. \quad (17)$$

Замечания. 1) При условии $(Q_2 - Q_1)x_0/Q_2 > \kappa(1 - \sigma)$ допустимая область значений параметров (Θ_s, y_s) пуста, а при $0 < (Q_2 - Q_1)x_0/Q_2 < \kappa/(1 - \sigma)$ в допустимой области $0 < \omega < 1$.

2) В п. 3 указывалось, что в случае $Q_1 < Q_2$ в допустимую область параметров может попасть прямая $y_s = (Q_1/Q_2)x_0$ на плоскости (Θ_s, y_s) (это соответствует значению $\omega = 1$ при условии $0 < (Q_2 - Q_1)x_0/Q_2 < \kappa(1 - \sigma)$). Согласно (16), при $\omega = 1$ метод «срезки» может быть осуществлен, если $\Theta(r_2) = 0$, т. е. когда вторая температура «срезки» совпадает со входной температурой. Такая ситуация в принципе возможна, но она структурно неустойчива относительно возмущений входной температуры.

3) Формально метод «срезки» позволяет получить одно экзотическое решение. Если $\kappa/(1 - \sigma) < x_0$ и $K_2(\Theta) \equiv 0$ при $\Theta \leq 0$, то существует решение такое, что $y(r) = 0$, $x'(r) > 0$, $\Theta'(r) < 0$ с параметрами

$$\Theta_s = -\kappa Q_1 x_0 / [(1 - \sigma)x_0 - \kappa], y_s = 0, \omega = (\sigma + \kappa/x_0)^{-1}, \text{ т. е. } 1 < \omega < 1/\sigma.$$

Смысл такого решения состоит в том, что при малой инерционности адсорбционного процесса ($\kappa < (1 - \sigma)x_0$) возможно быстрое распространение фронта экзотермической адсорбции по холодному слою адсорбента. Здесь наблюдается эффект усиления: и фильтрация, и тепловой поток, вызванный теплопроводностью, направлены в одну сторону, поэтому фронт распространяется быстро. В установившемся режиме распространения фронта тепло, выделяющееся при адсорбции, перераспределяется в холодные участки перед фронтом, и температура монотонно падает.

Эти же параметры, но в предположении $\kappa > (1 - \sigma)x_0$ определяют решение, смысл которого совершенно иной: медленное распространение фронта экзотермической адсорбции с возрастающим температурным профилем.

4) При осуществлении процедуры «срезки» необходимо учесть еще два существенных момента. Во-первых, при продолжении траектории в направлении $r \rightarrow -\infty$ может оказаться, что температура раньше достигает своего входного значения, чем концентрация. В таком случае «срезку» сделать невозможно, и соответствующие значения (Θ_s, y_s) недопустимы. Во-вторых, процедура «срезки» должна выполняться в соответствии с поведением функции $K_p(\Theta) = K_2(\Theta)/K_1(\Theta)$. Эта монотонная функция возрастает, если $\nu = E_2/E_1 > 1$, и убывает при $\nu < 1$. Для рассматриваемой задачи естественно считать $\nu > 1$. Пусть $\hat{\Theta}$ такова, что $K_p(\hat{\Theta}) = 1$. Если сначала требуется сделать «срезку» функции $K_1(\Theta)$ при $\Theta < \hat{\Theta}$, то было бы естественно делать «срезку» и функции $K_2(\Theta)$, так как при $\Theta < \hat{\Theta}$ $K_2(\Theta) < K_1(\Theta)$. Но это не приводит к цели: концентрация продукта в таком случае не достигнет входного значения. При $\Theta < \hat{\Theta}$ сначала может быть сделана только «срезка» функции $K_2(\Theta)$, а при $\Theta > \hat{\Theta}$ сначала может быть сделана «срезка» только функции $K_1(\Theta)$. Таким образом, значения (Θ_s, y_s) , приводящие к ситуации, когда необходимо делать неестественную «срезку», следует считать недопустимыми.

Обилие предположений, на которых основана процедура «срезки», вызвано физической сущностью процесса. Оно не препятствует, а лишь помогает построить разумное решение, обладающее наблюдаемыми свойствами.

5. Ниже приводятся условия, при которых решение уравнений (8), выходящее из особой точки при убывании r , достигает входных значений $x=0$, $y=0$ или $\Theta=0$, оставаясь в физическом объеме фазового пространства. Для этой цели удобно нормировать фазовые переменные:

$$\tau = \Theta/\Theta_s, u = x/x_0, v = y/y_s.$$

Тогда система уравнений (8) примет вид

$$\begin{aligned} \tau' &= (1 - \sigma\omega) (Q_2 y_s / \Theta_s) ((p_0 - 1) \tau - p_0 u + v), \\ (1 - \sigma\omega) u' &= K_1(\Theta_s \tau) (1 - u) (1 - \eta), \\ (1 - \sigma\omega) v' &= (1/y_s) K_2(\Theta_s \tau) \eta, \end{aligned} \quad (18)$$

где

$$\eta = (x_0(1 - u) - y_s(1 - v)) / \varphi(\omega); p_0 = Q_1 x_0 / Q_2 y_s.$$

Если оставить в стороне отмеченный выше экзотический случай, то $\Theta_s > 0$, $y_s > 0$, и решение, определяемое по описанной процедуре «срезки», неотрицательно. Поэтому в физическом объеме фазового пространства можно выделить область, в которой должно содержаться решение. В новой системе координат она представляется в виде

$$\begin{aligned} \tilde{\Phi} &= \{\tau: \tau \geq 0\} \times \tilde{\Phi}_0, \\ \Phi_0 &= \{(u, v): 0 \leq u \leq 1; 0 \leq v \leq 1; 0 \leq \eta \leq 1\}. \end{aligned}$$

Поведение решений системы (18) в окрестности особой точки (1, 1, 1) определяется линеаризованной системой уравнений, собственные числа которой равны $\mu_1 = (1 - \sigma\omega) (p_0 - 1) Q_2 y_s / \Theta_s - 1 - \omega$, $\mu_2 = -K_1(\Theta_s) / (1 - \sigma\omega)$, $\mu_3 = K_2(\Theta_s) / \omega$. Если $\omega < 0$, то $\mu_1 > 0$, $\mu_2 < 0$ и $\mu_3 < 0$, а если $0 < \omega < 1$, то $\mu_1 > 0$, $\mu_2 < 0$ и $\mu_3 > 0$, поэтому каждой паре допустимых значений (Θ_s, y_s) таких, что $0 < \omega < 1$, соответствует единственная траектория, выходящая при убывании r из особой точки внутрь области $\tilde{\Phi}$. Эта траектория выходит из особой точки по направлению второго собственного вектора. Если же допустимые значения (Θ_s, y_s) таковы, что $\omega < 0$, то из особой точки при убывании r выходит однопараметрическое семейство траекторий, образующее двухмерное многообразие. В этом случае подлежат определению уже не два параметра, а три: к (Θ_s, y_s) добавляется параметр, нумерующий траектории однопараметрического семейства.

В дальнейшем разбирается случай положительного направления скорости распространения фронта ($0 < \omega < 1$). Случай распространения фронта навстречу потоку газа ($\omega < 0$), хотя и важен в теоретическом отношении, не представляет пока практического интереса для технологии. Кроме того, приведенные ниже условия получены в предположении $Q_1 \geq Q_2$ и $E_2 > E_1$.

Анализ решений системы уравнений (18) показал, что при сделанных предположениях часть траектории, выходящей при убывании r из особой точки (1, 1, 1) и содержащаяся в области $\tilde{\Phi}$, находится в более узкой области, определяемой неравенствами:

$$\max \{p_0 u - (p_0 - 1) \tau, G_0(u)\} < v < \min \{1 - \pi(\tau) (1 - u), G(x_0/y_s, u, \tau)\}, \quad (19)$$

$$u < g_1(v), \quad (20)$$

из которых следует, что траектория монотонна по всем компонентам:

$$\tau' > 0, u' > 0, v' > 0, \eta' > 0.$$

Здесь

$$G(p, u, \tau) = 1 - \frac{1-u}{y_s} \left[x_0 - \frac{\varphi(\omega)}{(1-u) + K_p(\Theta_s \tau)/py_s} \right];$$

$$G_0(u) = G(\pi_1(\tau), u, \tau) = 1 - \frac{1-u}{y_s} \left[x_0 - \frac{\varphi(\omega)}{(1-u) + (K_p(\Theta_s) + \varphi(\omega))/x_0} \right];$$

$$\pi_1(\tau) = \frac{x_0}{y_s} \frac{K_p(\Theta_s \tau)}{K_p(\Theta_s) + \varphi(\omega)}; \quad \pi(\tau) = \frac{x_0}{y_s} \frac{K_p(\Theta_s \tau)}{K_p(\Theta_s \tau) + \varphi(\omega)};$$

$$g_1(v) = 1 - \frac{y_s}{x_0} \frac{1-v}{1 - \exp(-y_s/(x_0 - v)/\varphi(\omega))\varphi(\omega)/(K_p(\Theta_s) + \varphi(\omega))}$$

Неравенства (19), (20) используются для получения достаточных условий выхода траектории на одну из граней: $u=0$, $v=0$ или $\tau=0$. Именно, если $\pi(0) > 1$ или $G(x_0/y_s, 0, 0) < 0$, то траектория из особой точки выходит на грань $v=0$ при $\tau > 0$, $u > 0$. Указанные условия представляются в виде

$$\eta_0 < \begin{cases} y_s/K_p(0), & \text{если } x_0 K_p(0)/(x_0 + K_p(0)) < y_s < x_0, \\ x_0/(x_0 + K_p(0)), & \text{если } 0 < y_s < x_0 K_p(0)/(x_0 + K_p(0)). \end{cases} \quad (21)$$

Если $G_0(0) > 0$ или $g_1(0) < 0$, то траектория из особой точки выходит на грань $u=0$ или $\tau=0$ при $v > 0$. Эти условия представляются в виде

$$\eta_0 < \begin{cases} y_s/(x_0 + K_p(\Theta_s)), & \text{если } \varphi(\omega) > y_s/\ln[1 + y_s/(x_0 - y_s + K_p(\Theta_s))], \\ [\exp(-y_s/\varphi(\omega)) - (x_0 - y_s)/x_0] x_0/K_p(\Theta_s), & \text{если} \\ y_s/\ln(1 + y_s/(x_0 - y_s)) < \varphi(\omega) < y_s/\ln[1 + y_s/(x_0 - y_s + K_p(\Theta_s))]. \end{cases} \quad (22)$$

Наконец, при выполнении условия

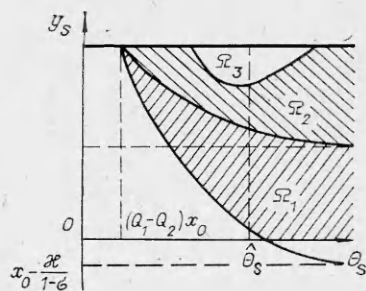
$$(K_p(\Theta_s) + \varphi(\omega))/(K_p(\Theta_s) + x_0) B(1) < y_s/(K_p(\Theta_s) + x_0) - \eta_0 \quad (23)$$

траектория выходит на грань $\tau=0$ при $u > 0$, $v > 0$, а если выполнено условие

$$[1 + (\varphi(\omega) - x_0)/K_p(0)]/B(0) > y_s/K_p(0) - \eta_0 \quad (24)$$

совместно с (22), то траектория выходит на грань $u=0$ при $\tau > 0$, $v > 0$. Здесь $B(\tau) = \varphi(\omega) (1 - \sigma\omega)^2 Q_2/\Theta_s K_1(\Theta_s \tau)$. Далее необходимо убедиться в том, что полученные условия выхода решения на каждую из граней определяют области, имеющие непустое пересечение с допустимой областью значений параметров (17) при $\omega > 0$. Анализ получающейся при этом системы неравенств позволил выявить структуру допустимой области значений (Θ_s, y_s) , для которых $0 < \omega < 1$. Оказалось, что эта область Ω разбивается на три части, показанные на рисунке.

Параметрам из области Ω , соответствуют траектории, выходящие из особой точки и достигающие входного значения по концентрации продукта ($i=1$), концентрации исходного вещества ($i=2$), температуре ($i=3$) раньше, чем по другим компонентам решения. При этих значениях (Θ_s, y_s) сначала делается «срезка» функции $K_2(\Theta)$ ($i=1$), $K_1(\Theta)$ ($i=2$), а значения $(\Theta_s, y_s) \in \Omega_3$ не являются допустимыми.



Области Ω_1 и Ω_2 непустые и неограниченные. Для области Ω_3 найдены достаточные условия ее существования и необходимые условия ее отсутствия. Область Ω_3 ограничена.

Линия $\Theta_s = \hat{\Theta}_s$ на рисунке разделяет область Ω на две части: при $\Theta_s < \hat{\Theta}_s$, $K_p(\Theta_s) < 1$, при $\Theta_s > \hat{\Theta}_s$, $K_p(\Theta_s) > 1$. Если $(\Theta_s, y_s) \in \Omega_2$ и $\Theta_s < \hat{\Theta}_s$, то при некотором $\Theta < \Theta_s$ требуется делать «срезку»

функции $K_1(\Theta)$. Но при этом значении Θ $K_2(\Theta) < K_1(\Theta)$, поэтому такая «срезка» неестественна. Так что при $\Theta_s < \hat{\Theta}_s$ допустима только область Ω_1 .

Для параметров из области Ω_1 , после того как сделана «срезка» функции $K_2(\Theta)$, траектория с «замороженной» на входном значении концентрацией продукта продолжается до тех пор, пока не достигнет входного значения концентрация исходного вещества (при этом соответствующее значение температуры больше входного). Тогда делается «срезка» функции $K_1(\Theta)$.

Для параметров из области Ω_2 , после того как сделана «срезка» функции $K_1(\Theta)$, траектория с «замороженной» на входном значении концентрацией исходного вещества продолжается далее. Здесь возможны два случая: либо достигается входная концентрация продукта, а температура больше входной, тогда делается «срезка» функции $K_2(\Theta)$, либо достигается входная температура, а концентрация продукта входного значения не достигла, параметры, соответствующие этому случаю, недопустимы. Область таких параметров примыкает к Ω_3 .

6. Итак, допустимая область параметров (Θ_s, y_s) состоит из двух частей: Ω_1 и Ω_2 . В таком случае определены функции

$$T_1(\Theta_s, y_s) = \tau_1; \quad U(\Theta_s, y_s) = \begin{cases} u_1, & \text{если } (\Theta_s, y_s) \in \Omega_1, \\ v_1, & \text{если } (\Theta_s, y_s) \in \Omega_2, \end{cases}$$

ставящие в соответствие допустимым параметрам значения фазовых переменных в момент первой «срезки». Определена также функция, ставящая в соответствие состоянию системы в момент первой «срезки» температуру второй «срезки» при заданных (Θ_s, y_s) :

$$T_2(T_1, U, \Theta_s, y_s) = \tau_2.$$

Тогда

$$\tau_2 = T_2(T_1(\Theta_s, y_s), U(\Theta_s, y_s), \Theta_s, y_s) = \chi(\Theta_s, y_s), \quad (25)$$

т. е. в конечном счете вторая температура «срезки» — это функция Θ_s и y_s .

Структура идеального теплового фронта, полученная описанным методом, зависит от искусственно введенного параметра τ_2 . Однако если чувствительность структуры к возмущениям τ_2 велика, то такая структура не имеет никакого отношения к наблюдаемой. Напротив, параметры (Θ_s, y_s) являются характеристиками идеального теплового фронта, если они обладают наименьшей чувствительностью к возмущениям τ_2 . Высказанное предположение фактически определяет понятие идеального теплового фронта, но пользоваться им удобнее в другой форме: значения (Θ_s^*, y_s^*) — истинные характеристики идеального теплового фронта, если параметр τ_2 наиболее чувствителен к возмущениям этих значений.

Если $\varepsilon_0 > 0$ — заданная точность в определении чувствительности, то, согласно (25), любые величины (Θ_s, y_s) из области, определяемой неравенством

$$\left| \frac{\partial^2 \chi(\Theta_s, y_s)}{\partial \Theta_s \partial y_s} \right| > \varepsilon_0^{-1} \quad (26)$$

с заданной точностью ε_0 определяют истинные характеристики идеального теплового фронта. Эта точность не может быть сколь угодно высокой (т. е. $\varepsilon_0 > 0$ — сколь угодно малым). Если неравенство (26) определяет пустую область значений параметров (Θ_s, y_s) , тепловой фронт с заданной точностью ε_0 вырождается [4].

Основной результат данной работы состоит в разработке строгого подхода к проблеме существования стационарного теплового фронта, распространяющегося по слою катализатора в условиях большой инер-

ционности процессов, протекающих на поверхности катализатора. Изучена структура допустимой области значений искомых параметров.

Пользуясь случаем, автор выражает глубокую признательность Ю. Ш. Матросу за обсуждение результатов работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. О. В. Киселев, Ю. Ш. Матрос. ФГВ, 1980, 16, 2, 25.
2. О. В. Киселев, Ю. Ш. Матрос.— В кн.: Математическое моделирование химических реакторов. Новосибирск: Наука, 1984.
3. Я. Б. Зельдович. ЖФХ, 1948, 22, 1, 27.
4. А. П. Алдушин, В. Д. Луговой, А. Г. Мержанов и др. Докл. АН СССР, 1978, 243, 6, 1434.

Поступила в редакцию 27/XII 1985

О ГОРЕНИИ БЕЗГАЗОВЫХ СОСТАВОВ ПРИ НАЛИЧИИ ТЕПЛОПТЕРЬ

А. Н. Фирсов, К. Г. Шкадинский
(Черноголовка)

Процесс распространения фронта горения безгазовых составов в реальных условиях, как правило, неадиабатичен. Фундамент современных представлений о роли теплопотерь сформулирован Я. Б. Зельдовичем в [1]. Потери тепла при горении могут быть обусловлены излучением, конвекцией и кондуктивной теплопроводностью. К настоящему времени в литературе опубликован ряд теоретических и экспериментальных работ, посвященных как строгому обоснованию результатов [1], так и переносу их на другие классы горючих веществ и условий теплообмена [2—20].

Теплопотери вызывают перестройку структуры фронта горения (вплоть до срыва горения), могут изменить его геометрию (делая ее существенно неоднородной), влияют на устойчивость стационарного фронта горения и являются одной из причин неполноты превращения.

Настоящая работа посвящена анализу методами численного моделирования неоднородных факторов воздействия теплопотерь на горение конденсированных безгазовых составов: искривленности фронта горения, недогорания, динамики пульсаций при потере устойчивости стационарного режима.

Постановка задачи. Процесс неадиабатического распространения фронта горения в пластине безгазового состава можно описать следующей системой безразмерных уравнений:

$$\frac{\partial \Theta}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \Theta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Theta}{\partial y^2} + \frac{1}{\gamma} \frac{\partial \eta}{\partial \tau} \quad (1)$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial \tau} = \gamma (1 - \eta) \exp(\Theta/(1 + \beta\Theta)), \quad (2)$$

удовлетворяющей краевым

$$\frac{\partial \Theta}{\partial y} \Big|_0 = 0, \quad \frac{\partial \Theta}{\partial y} \Big|_L = -\alpha (\Theta - \Theta_n), \quad (3)$$

$$\Theta(-\infty, y) = \Theta(+\infty, y) = \Theta_n \quad (4)$$

и начальным условиям

$$\Theta(x, y, 0) = f(x, y), \quad \eta(x, y, 0) = g(x, y). \quad (5)$$

Безразмерные параметры: $\tau = t/t_0$ — время, $x = \bar{x}/x_0$, $y = \bar{y}/x_0$ — пространственные переменные, $\beta = RT_*/E$, $\gamma = \frac{cRT_*^2}{QE}$, $\alpha = \bar{\alpha}x_0/\lambda$ — пара-