

Рис. 5. Распределение эффективной турбулентной вязкости в поперечных сечениях факела 3 (кривые 1) и инертной струи 3а (кривые 2).
x, мм: а) 10, б) 50, в) 130.

факела. Такой эффект наблюдался экспериментально в работе [1] и объясняется уменьшением эффективной турбулентной вязкости (см. формулу (3) и рис. 5), вызванным повышением температуры во фронте пламени и ускорением течения, т. е. в конечном итоге — переходом тепловой (химической) энергии в кинетическую. Сравнение распределения μ_e в трех характерных сечениях в факеле (см. рис. 5, 1) и в инертной струе (см. рис. 5, 2) наглядно показывает «ламинаризацию» течения, т. е. уменьшение турбулентной вязкости в реагирующей струе, вследствие чего такая струя становится дальнобойнее инертной.

Поступила в редакцию 29/IX 1983,
после доработки — 7/II 1984

ЛИТЕРАТУРА

1. T. Takagi etc. Comb. Flame, 1980, 37, 163.
2. Л. А. Вулис, В. П. Камаров. Теория струй вязкой жидкости. М.: Наука, 1965.
3. В. И. Головичев, Г. В. Клиничик. — В кн.: Исследование горения газообразных топлив. Новосибирск, 1977.
4. V. E. Launder, D. B. Spalding. Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering, 1974, 3.
5. D. B. Spalding. GENMIX — a general computer program for twodimensional parabolic phenomena. Pergamon Press, 1977.
6. Л. А. Вулис и др. Основы теории газового факела. Л.: Энергия, 1968.
7. W. Lenz, B. Cünther. Comb. Flame, 1980, 37, 63.

АНАЛИЗ МОДЕЛИ ХИМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА С ФАЗОВЫМ ПРЕВРАЩЕНИЕМ

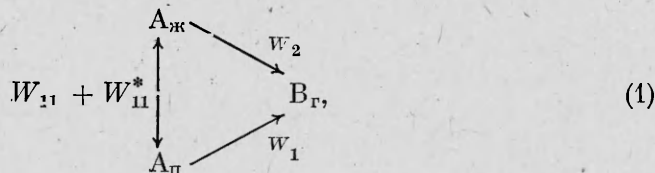
Т. А. Акрамов, В. А. Кириллов
(Новосибирск)

В последнее время проявляется значительный интерес к исследованию сильноэкзотермических реакций гидрирования или окисления органических веществ в неподвижном слое катализатора [1—5], а также в двухфазных реагирующих потоках [6]. Установлено, что при протекании таких реакций происходит интенсивный фазовый переход, вследствие которого повышается концентрация испаряющегося реагирующего вещества и становится существенным вклад гетерогенно-каталитической реакции в паровой фазе в общий тепловой баланс реактора. Экспериментальные исследования, проведенные на реакциях гидрирования циклооктана в циклооктан [1], α -метилстирола [2], кротонового альдегида [3], бензила [4], позволили установить существование нескольких стационарных состояний на пористом зерне и в слое катализатора, а также колебательные режимы, связанные с изменением доли смоченной поверхности [5].

Возникает задача разработки довольно простой математической модели, на основании которой можно было бы провести численный анализ и выявить области возникновения множественности стационарных режимов и колебаний применительно к реакциям с фазовыми превращениями.

Математическая модель

Рассмотрим реакцию, сопровождающуюся фазовым и химическим превращениями на поверхности катализатора в обеих фазах,



где $A_{\text{ж}}$ — вещество в жидкой фазе, которое может испаряться ($A_{\text{п}}$) и химически превращаться со скоростями W_1 (паровая фаза) и W_2 (жидкая фаза) в газ ($B_{\text{г}}$). Последний плохо растворим в жидкости.

Примем, что градиенты температур катализатора и потока по длине реактора незначительны, а процессы переноса вещества квазистационарны относительно прогрева катализатора. Такая ситуация наблюдается при наличии достаточно высокой теплопроводности зернистого слоя или его малой протяженности. С учетом принятых допущений запишем уравнения теплового баланса

$$\begin{aligned}
 \frac{d\Theta}{dt} &= Q [W_1 Q_1 + W_2 Q_2 - W_{11}^* + \alpha (T - \Theta)] = f_1(\Theta, T), \\
 \delta \frac{dT}{dt} &= Q [G(T^0 - T) - W_{11} + \alpha(\Theta - T)] = f_2(\Theta, T).
 \end{aligned}
 \quad (2)$$

Здесь Θ и T — температуры катализатора и смеси; $\delta = \frac{\rho_{\text{см}} c_{\text{см}}}{\rho_{\text{к}} c_{\text{к}} (1 - \varepsilon)}$; $Q = Sh/V\rho_{\text{к}} c_{\text{к}} (1 - \varepsilon)$; $Q_i = Q_i/h$; $G = Gc_{p2}/Sh$; S — площадь поверхности слоя катализатора; V — объем реактора; ε — пористость; $\rho_{\text{к}}$, $c_{\text{к}}$ и $\rho_{\text{см}}$, $c_{\text{см}}$ — плотность и теплоемкость катализатора и смеси соответственно; Q_i — тепловые эффекты реакций; h — теплота испарения; G — количество подводящей в реактор жидкости при температуре T^0 ; α — коэффициент теплообмена между катализатором и потоком; c_{p2} — теплоемкость жидкости; W_{11} — скорость фазового перехода в свободном объеме зернистого слоя, а W_{11}^* — на поверхности катализатора; W_1 , W_2 — скорости химических реакций, протекающих на поверхности катализатора в паровой и жидкой фазах

$$\begin{aligned}
 W_1 &= k_1^0 \rho_1 y_{11} (1 - \eta) \exp \left[\frac{E_1}{R} \left(\frac{1}{\Theta^*} - \frac{1}{\Theta} \right) \right], \\
 W_2 &= k_2^0 \rho_2 \eta \exp \left[\frac{E_2}{R} \left(\frac{1}{\Theta^*} - \frac{1}{\Theta} \right) \right],
 \end{aligned}
 \quad (3)$$

(y_{11} — концентрация испаряющегося компонента А в паровой фазе; $\rho_{1,2}$ — плотность фазы (индекс 1 соответствует пару, 2 — жидкости); η — доля смоченной поверхности). Для решения системы (2) необходимо получить выражения для расчета скоростей фазовых переходов W_{11} , W_{11}^* и η .

Если химическое превращение по схеме (1) в жидкой фазе протекает с непосредственным выделением газа В на поверхности катализатора таким образом, что происходит насыщение его парами компонента А, несложно получить, что

$$W_{11}^* = W_2 \frac{y_{11}^*}{1 - y_{11}^*},$$

где индекс * относится к условиям на поверхности катализатора.

Выражение для расчета доли смоченной поверхности η запишем, исходя из следующих соображений. Известно [7], что при интенсивном потоке пара от поверхности устанавливается некоторая критическая ско-

рость его отвода, зависящая от смачиваемости нагревателя и физических свойств жидкости и пара. Предполагая, что такая ситуация имеет место, запишем материальный баланс для участка поверхности катализатора

$$G^*(1 - \eta) = W_2 + W_{11}^* \quad (4)$$

что приводит к выражению

$$\eta = \frac{G^*(1 - y_{11}^*)}{G^*(1 - y_{11}^*) + k_2^0 \rho_2 \exp \left[\frac{E_2}{R} \left(\frac{1}{\Theta^*} - \frac{1}{\Theta} \right) \right]}$$

(G^* — критический поток вещества).

Поскольку принимается квазистационарность процессов массопереноса, то расход парогазовой смеси равен сумме скоростей испарения и реакции: $\bar{G}x = (W_{11} + W_{11}^* + W_2)S$. Отсюда

$$W_{11} = G\beta x - \frac{W_2}{1 - y_{11}^*}, \quad \beta = \frac{h}{c_{p2}},$$

$$x = \frac{\alpha_1 \rho_1}{\alpha_1 \rho_1 + \alpha_2 \rho_2} = \frac{\alpha_1 \rho_1}{\rho_{см}}, \quad \alpha_1 = \frac{\rho_2 - \rho_{см}}{\rho_2 - \rho_1}$$

а α_1, α_2 — объемные доли парагаза и жидкости соответственно. Плотность пара ρ_1 при постоянном давлении p находится из уравнения состояния $p = \rho_1 \bar{R}T$. Для замыкания системы необходимо определить концентрации y_{11} и y_{11}^* . Воспользуемся для этого законами Рауля, Дальтона и Клаузиуса — Клапейрона:

$$y_{11} = \frac{p_0}{p} \exp \left[\frac{H}{R} \left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T} \right) \right],$$

$$y_{11}^* = \frac{p_0}{p} \exp \left[\frac{H}{R} \left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T + \xi \Theta} \right) \right]. \quad (5)$$

Здесь p_0 — давление насыщенного пара компонента А при температуре T' ; p — общее давление в реакторе. Коэффициент ξ учитывает тот факт, что испарение А на поверхности катализатора происходит не при температуре Θ , а при некоторой промежуточной между температурой жидкости T в объеме реактора и катализатора. Если зерно катализатора частично смочено, то концентрация вещества А на его поверхности может быть промежуточной между y_{11} и y_{11}^* , что влияет на W_1 . В дальнейшем при исследовании системы (2) без ограничения общности положим $Q = 1$, а зависимость W_1 от концентрации определим по формулам (3).

Анализ стационарных решений

Стационарные решения (2), удовлетворяющие системе нелинейных уравнений

$$f_1(\Theta, T) = 0, \quad (6)$$

$$f_2(\Theta, T) = 0, \quad (7)$$

исследовали следующим образом: из (7) при фиксированной T находилось решение $\Theta(T)$, которое подставлялось в (6); затем из полученного выражения находился параметр $k_1^0 Q_1 = D_1(T)$,

$$D_1(T) = \frac{\alpha [\Theta(T) - T] + W_{11}^* [\Theta(T), T] - W_2 [\Theta(T), T] Q_2}{\rho_1 y_{11} (1 - \eta [\Theta(T), T]) \exp \left[\frac{E_1}{R} \left(\frac{1}{\Theta^*} - \frac{1}{\Theta} \right) \right]}. \quad (8)$$

Дальнейший анализ числа решений и их устойчивости проводили численно обычным расчетом функции $D_1(T)$.

Покажем обоснованность выбранной процедуры. Очевидно, что при $T > T^0$ $\lim_{\Theta \rightarrow 0} f_2(\Theta, T) < 0$, а $\lim_{\Theta \rightarrow +\infty} f_2(\Theta, T) = +\infty$. В силу непрерывности функции $f_2(\Theta, T)$ существует по крайней мере одно $\Theta(T) > 0$ такое, что $f_2[\Theta(T), T] = 0$. Однозначная разрешимость следует из того, что $a_{21} = \frac{\partial f_2(\Theta, T)}{\partial \Theta} > 0$ при $\Theta, T > 0$. Действительно,

$$a_{21} = \alpha + \frac{W_2}{1 - y_{11}^*} \left[\frac{\partial}{\partial \Theta} \ln \left(W_2 \frac{1}{1 - y_{11}^*} \right) \right] = \alpha + G^* (1 - \eta) \eta (\lambda_2 + \lambda_3 \kappa) > 0, \quad (9)$$

где $\lambda_2 = E_2/R\Theta^2$; $\lambda_3 = H\xi/R(T + \xi\Theta)^2$; $\kappa = y_{11}^*/(1 - y_{11}^*)$. Используя равенства (4)–(8) и обозначения $\lambda_1 = E_1/R\Theta^2$; $\lambda_4 = H/R(T + \xi\Theta)^2$, можно вычислить в стационарной точке остальные элементы матрицы $A = (a_{ij})$

$$\begin{aligned} a_{11} &= \frac{\partial f_1}{\partial \Theta} = Q_1 W_1 \lambda_1 + Q_2 W_2 \lambda_2 - W_{11}^* \lambda_2 - \\ &\quad - (\lambda_2 + \lambda_3 \kappa) (1 - \eta) \left[\alpha (\Theta - T) - \frac{Q_1 W_1}{1 - \eta} \right] - \kappa G^* \lambda_3 (1 - \eta) - \alpha, \\ a_{12} &= \frac{\partial f_1}{\partial T} = Q_1 W_1 \left[\frac{1}{T} \left(\frac{H}{RT} - 1 \right) \right] - \\ &\quad - (1 - \eta) \lambda_4 \kappa \left[\alpha (\Theta - T) - \frac{Q_1 W_1}{1 - \eta} \right] - \kappa G^* \lambda_4 (1 - \eta) + \alpha, \\ a_{22} &= \frac{\partial f_2}{\partial T} = -\alpha - G + G \rho_2 \frac{\rho_2}{(\rho_2 - \rho_1) T} + \kappa G^* \lambda_4 (1 - \eta). \end{aligned}$$

При вычислении a_{ij} предполагалось, что в стационарной точке (Θ, T) значения y_{11} , y_{11}^* из (5) меньше единицы.

Докажем формулу, связывающую $\det A$ и производную $\frac{dD_1(T)}{dT}$. По теореме о неявной функции для решения (7) $\Theta = \Theta(T)$ в силу (9) верно равенство

$$\frac{d\Theta(T)}{dT} = -a_{22} [\Theta(T), T] / a_{21} [\Theta(T), T]. \quad (10)$$

Подставим выражение (8) вместо $k_1^0 Q_1$ в (6) и продифференцируем полученное тождество по T . Отсюда, используя (10), легко получаем следующую формулу:

$$\frac{dD_1(T)}{dT} = \frac{\det A [\Theta(T), T]}{\rho_{11} y_{11} \exp \left\{ \frac{E_1}{R} \left[\frac{1}{\Theta^*} - \frac{1}{\Theta(T)} \right] \right\} \cdot [1 - \eta (\Theta(T), T)] \cdot a_{21} [\Theta(T), T]}. \quad (11)$$

Из (11) видно, что участки монотонного убывания функции $D_1(T)$ соответствуют неустойчивым стационарным точкам типа «седла» системы (2).

Бифуркация периодических решений

Для анализа периодических решений системы (2) применим метод бифуркации рождения цикла (БРЦ) из стационарного решения [8]. Условия БРЦ имеют вид

- 1) $a_{11} + a_{22}/\delta = 0$ или $\delta - -a_{22}/a_{11} > 0$;
- 2) $\det A = a_{11} a_{22} - a_{12} a_{21} > 0$.

Стационарные решения (2) не зависят от δ , поэтому для выполнения обоих условий достаточно найти хотя бы одно значение T такое, когда a_{11} и a_{22} имеют разные знаки, а $\det A > 0$.

Поскольку a_{21} и δ положительны, то из требования 2) получаем необходимое условие БРЦ

$$a_{12} = Q_1 W_1 \left[\frac{1}{T} \left(\frac{H}{RT} - 1 \right) \right] - (1 - \eta) \lambda_4 \kappa \left[\alpha (\Theta - T) - \frac{Q_1 W_1}{1 - \eta} \right] - \kappa G^* \lambda_4 (1 - \eta) + \alpha < 0. \quad (12)$$

Из анализа (12) можно сделать некоторые качественные выводы, облегчающие численный поиск области параметров, для которых возможны колебания в физически реальных областях значений температур.

Как правило, $H/RT > 1$, поэтому очевидно, что при $k_1^0 \rightarrow \infty$ ($D_1 \rightarrow \infty$) либо $k_2^0 \rightarrow 0$ ($\eta \rightarrow 1$) БРЦ невозможна. Эти крайние случаи означают, что бифуркации не имеют места как при сильном разогреве катализатора (вследствие $k_1^0 \rightarrow \infty$), так и при полностью смоченной поверхности (следствие $k_2^0 \rightarrow 0$).

Рассмотрим ситуацию, когда $k_1^0 \rightarrow \infty$ и $k_2^0 \rightarrow 0$, но так, чтобы произведение $k_1^0 k_2^0$ было ограничено. В этом случае условие бифуркации имеет вид

$$1/T \cdot (H/RT - 1) + \lambda_4 \kappa < 0.$$

Отметим, что подобное необходимое условие получено в [9] для модели с переменными давлением p и расходом G в случае $k_2^0 = 0$. В определении функции y_{11}^* по формулам (5) участвует не только температура катализатора Θ , но и смеси T . Покажем, что для интерпретации малых температурных колебаний в модели явная зависимость от T необходима. Действительно, если y_{11}^* не зависит явно от T , то $\lambda_4 = \frac{\partial}{\partial T} \ln y_{11}^* = 0$ и необходимое условие (12) для реальных значений параметров системы не выполняется.

Из проведенного анализа вытекает, что колебания могут возникать путем БРЦ для «средних» значений параметров k_1^0, k_2^0 и η вокруг средних значений температур Θ и T .

Численный анализ модели

На основании численного анализа определяли число и устойчивость стационарных режимов, возникновение и исчезновение периодических решений, величины амплитуд и периода колебаний. Расчеты проводили при следующих значениях параметров модели:

$$\begin{aligned} Q_1 &= 3 \div 5, \quad Q_2 = 2, \quad E_1/E_2 = 2, \quad H/E_2 = 1,736, \quad E_2/E = 0,8, \quad \xi = 1/6, \\ \nu &= E/RT_0 = 15, \quad \beta\nu/T_0 = 10, \quad \alpha T^0/\nu = 0,05, \quad GT_0/\nu = 0,03 \div 0,3, \\ \Theta^*/T_0 &= 2, \quad T'/T_0 = 1,666, \quad T^0/T_0 = 1, \quad \rho_{см}/\rho_2 = 0,001 \div 0,5, \\ G^*/k_2^0 \rho_2 &= 0,2 \div 1,7, \quad k_1^0/k_2^0 = 0 \div 1000, \quad p/p_0 = 0,1 \div 10, \\ p_0 &= 10^6 \text{ МПа}, \quad \rho_2 = 10^3 \text{ кг/м}^3, \quad T_0 = 300 \text{ К}, \quad k_2^0 = (0,5 \div 5) \cdot 10^{-3} \text{ м/с}. \end{aligned}$$

На первом этапе для уточнения параметров модели, а также проверки ее предсказательных свойств проведена обработка экспериментальных данных по кипению жидкостей на нагреваемых поверхностях. С этой целью использовалась работа [10], где приведена зависимость теплового потока от перегрева поверхности. Применительно к условиям химической реакции, рассматриваемой в настоящей работе, можно принять, что тепловой поток $q = W_1 \bar{Q}_1 + W_2 \bar{Q}_2 - W_{11}^* h$ и перегрев $\Delta T = \Theta - T$. Кривая $q(\Delta T)$, рассчитанная из стационарного уравнения (6), представлена на рис. 1. Качественно она совпадает с экспериментальными данными [10] и может быть охарактеризована такими же тепловыми режимами, как и кривая кипения: пузырьковым, переходным и пленочным (соответст-

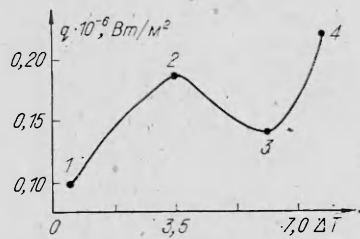


Рис. 1. Зависимость теплового потока q от перепада $\Delta \tilde{T} = v \left(\frac{\Theta - T}{T_0} \right)$. $T/T_0 = 1,4$, $G^*/k_2^0 v_2 = 1$, $p/p_0 = 2$, $D_1 = 0,76$ м/с, $k_2^0 = 0,001$ м/с.

венно участки 1—2, 2—3, 3—4). Характерно, что коэффициенты теплообмена, определенные по уравнению (6), имеют такую же многозначную зависимость α от q , как и в [10]. Таким образом, качественно модель передает основные характеристики процесса с фазовым переходом.

Численный анализ функции $D_1(T)$ показал, что система (2) может иметь до пяти стационарных решений, из которых два лишены практического значения, хотя они устойчивы. Эти решения соответствуют очень низким и очень высоким температурам в реакторе. Оставшиеся три находятся в области температур, имеющей практический интерес.

На рис. 2 представлена зависимость $D_1(T)$, показывающая существование трех стационарных решений в области $300 \leq T \leq 500$ К. Координаты оси абсцисс, соответствующие точкам пересечения прямой, параллельной этой оси, с графиком $D_1(T)$, являются стационарными значениями T . Однако физический смысл имеют лишь стационарные решения, соответствующие положительным $D_1 = k_1^0 Q_1$.

Функции, лежащие на ветвях AB и EF , в силу (11) определяют неустойчивые стационарные точки. По физическому смыслу ветвь AB соответствует протеканию реакции на поверхности катализатора преимущественно в жидкой фазе, когда вклад испарения и превращения в паровой фазе пренебрежимо мал и неустойчивость связана с превышением тепловыделения за счет химической реакции W_2 над выносом тепла из реактора. Участок EF характеризуется, напротив, интенсивным протеканием реакции в паровой фазе W_1 , когда $W_2 \sim 0$ из-за $\eta \sim 0$. Неустойчивость связана с превышением тепловыделения $W_1 Q_1$ над выносом тепла из реактора.

На ветви $C'E$ можно выделить участки: $C'C$, CD и DE . Участку $C'C$ соответствуют устойчивые стационарные решения (a_{11} и a_{22} отрицательны). Их появление обусловлено увеличением вклада испарения в общий тепловой баланс реактора, когда еще влияние W_1 недостаточно велико. По мере повышения температуры возрастает скорость испарения и концентрация реагирующего вещества в паровой фазе. Это приводит к возрастанию тепловыделения за счет реагирования на поверхности катализатора паровых компонентов. Если теперь $W_1 Q_1$ превышает затраты тепла на испарение жидкости и вынос тепла из реактора, то наблюдаются неустойчивые стационарные точки. Такая си-

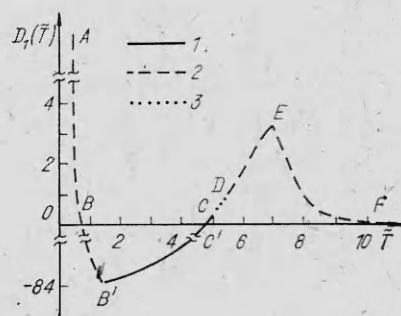
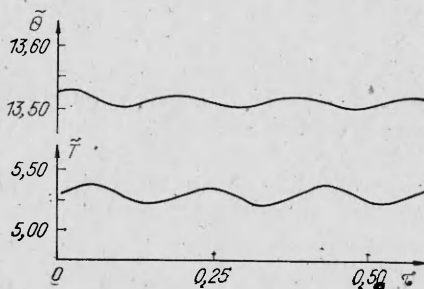


Рис. 2. Характер зависимости D_1 от $\tilde{T} = v(T/T_0 - 1)$. $\rho_{cm}/\rho_0 = 0,02$, $GT^0/v = 1,125$, $G^*/k_2^0 v_2 = 1$, $p/p_0 = 2$, $k_2^0 = 0,001$ м/с.

1 — устойчивое стационарное решение; 2 — неустойчивое; 3 — решения, в которых происходит БРЦ.

Рис. 3. Колебания температур с малой амплитудой. $\tau = Gt/V\rho_2$, $\Theta = v(\Theta/T_0 - 1)$, $\tilde{T} = v(T/T_0 - 1)$, $\delta = 0,01$, $D_1 = 0,761$ м/с (остальные параметры аналогичны рис. 2).



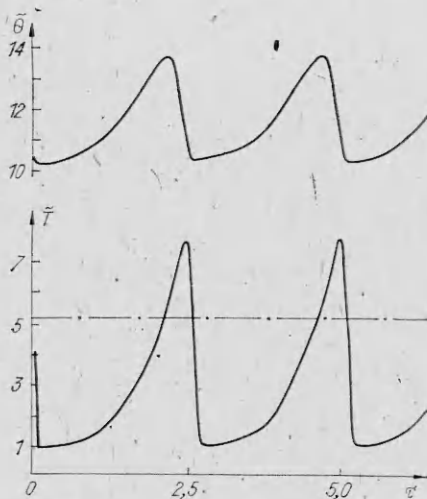


Рис. 4. Колебания температур $\bar{\Theta}$ и \tilde{T} с большой амплитудой, $\delta = 0,05$, $D_1 = 0,76$ м/с (остальные параметры аналогичны рис. 2).

--- соответствует стационарному решению, где происходит БРЦ.

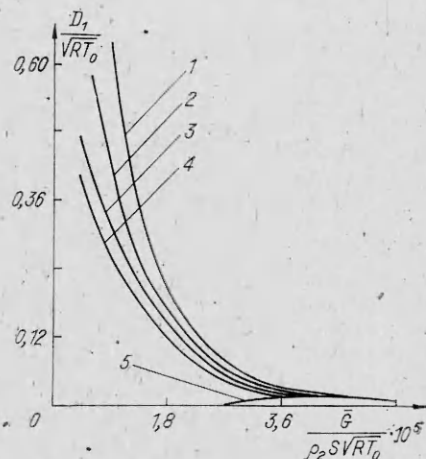


Рис. 5. Области параметров (D_1, G) , при которых происходит БРЦ. $\rho_{cm}/\rho_2 = 0,5$,

$$G^*/k_2^0 \rho_2 = 1, \quad k_2^0 = 0,001 \text{ м/с.}$$

$p/p_0 = 0,1$ (1), 1 (2), 5 (3), 10 (4); 5 — общая нижняя граница области для условий 1—4.

туация имеет место на участке DE ($a_{11} > 0$, $a_{22} > 0$). Отрезок CD характерен тем, что на соответствующих ему стационарных решениях возможна бифуркация рождения цикла ($a_{11} > 0$, $a_{22} < 0$). Положительность a_{11} обеспечивается главным образом тепловыделением за счет реакций в жидкой и паровой фазах, а отрицательность a_{22} — потоком вещества, подаваемого в реактор. На этом участке важное влияние на возникновение бифуркации оказывает параметр δ , характеризующий отношение объемных теплоемкостей потока и катализатора (c_{cm}/c_k). Действительно, при больших объемных теплоемкостях катализатора, что соответствует малым δ , имеем $|a_{22}|/\delta > a_{11}$. Это означает устойчивость стационарного состояния, т. е. повышение c_k «глушит» колебания в реакторе. Противоположная ситуация наблюдается при больших δ . В этом случае $|a_{22}|/\delta < a_{11}$ и стационарное решение неустойчиво, т. е. увеличение c_{cm} способствует возникновению неустойчивости в стационарной точке. Теперь ясно, что при $\delta = \delta^* = |a_{22}|/a_{11}$ происходит БРЦ и возникают малые температурные колебания.

В отличие от неустойчивых колебаний, полученных в [9] для модели с переменным давлением и расходом, в рассматриваемой системе уравнений возникающие путем БРЦ периодические решения устойчивы. Амплитуды колебаний и их период при изменении параметров δ и D_1 могут достигать значительных величин. В случае малых по амплитуде колебаний температур можно получить следующую оценку на период в области $\delta \sim \delta^*$ [8]:

$$\tau \approx \frac{2\pi \sqrt{\delta}}{Q \sqrt{\det A}},$$

откуда следует, что период зависит главным образом от δ и Q , поскольку $\det A$ в области бифуркации изменяется незначительно. Варьируя соотношение теплоемкостей фаз и катализатора, их доли и удельную поверхность слоя, можно получить довольно широкий спектр частот от нескольких единиц до сотен герц. Для примера, приведенного на рис. 3, частота колебаний близка к 50 Гц, а на рис. 4—5 Гц. Амплитуда колебаний довольно сильно зависит от активности k_1^0 . Так, с увеличением $D_1 = D_1^*$, где D_1^* — бифуркационное значение при заданном δ , амплитуда возрастает от нескольких (см. рис. 3) до нескольких десятков градусов

(рис. 4). Поскольку увеличение активности можно интерпретировать как возрастание теплового потока при кипении жидкостей, то зависимости амплитуд и частот от k_1^0 подтверждают результаты [11], полученные при движении кипящей жидкости в трубах.

Следует отметить, что использование в качестве концентрации реагирующего вещества на поверхности катализатора y_{11}^* (это соответствует замене y_{11} на y_{11}^* в выражении W_1 в (3)) принципиально нового ничего не дает, изменяются только значения параметров модели, при которых имеют место множественность стационарных решений и незатухающие колебания.

На рис. 5 приведены обобщенные данные по влиянию давления, расхода на слой и активности катализатора k_1^0 на области существования устойчивых колебательных режимов. Для значений параметров из области, ограниченной кривыми и осями координат, у системы (2) существуют устойчивые периодические решения. Из рис. 5 следует, что увеличение G и p сжимает область констант активности катализатора, при которых наблюдаются колебания; возрастание G при постоянном давлении резко сужает область колебательных режимов и даже приводит к их полному исчезновению; уменьшение G резко расширяет область констант, где имеют место колебания.

Таким образом, приведенная математическая модель процесса с фазовым превращением позволяет исследовать основные характеристики стационарных и нестационарных режимов в химических реакторах.

Поступила в редакцию 12/1 1984

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Hanika, V. Vosecky, V. Ruzicka. Chem. Eng. J., 1981, 21, 2, 109.
2. S. Morita, J. M. Smith. Ind. Chem. Eng. Fund., 1978, 17, 2, 113.
3. W. Sedriks, C. N. Kenney. Chem. Eng. Sci., 1973, 28, 2, 559.
4. C. N. Satterfield, F. Ozel. AICh J., 1973, 19, 6, 1259.
5. M. Crine, P. Marchot. Intern. Symp. Chem. Eng. of gas — liquid — solid catalyst reactors. Liege, 1978.
6. В. С. Бесков, Т. В. Харькова, Э. А. Новиков. Теорет. основы хим. техн., 1979, 13, 1, 120.
7. С. С. Кутателадзе. Основа теории теплообмена. М.: Атомиздат, 1979.
8. Д. Марсен, М. Мак-Кракен. Бифуркация рождения цикла и ее приложения. М.: Мир, 1980.
9. Т. А. Акрамов, В. А. Кириллов.— Тез. докл. VI Всесоюз. конф. «Математические методы в химии». Ереван, 1982.
10. С. С. Кутателадзе.— В кн.: Теплопередача при кипении и конденсации. Новосибирск, 1978.
11. Yih-Yun Hsu, R. W. Graham. Transport processes in boiling and two phase systems. W. L. Mc-Graw-Hill book, 1977.

ОКИСЛЕНИЕ ЧАСТИЦ МЕТАЛЛА В ЗОНЕ ПРОГРЕВА ПРИ ГОРЕНИИ СВС-СИСТЕМ

В. Н. Блошенко, В. А. Бокый, П. П. Боровинская
(Черноголовка)

В настоящей работе применительно к горению простейших бинарных систем $M + X \rightarrow MX$, где M — металл, X — неметалл, MX — продукт, рассмотрена задача об изменении концентрации примесного кислорода в частицах металла за время пребывания их в зоне прогрева (окисление частиц металла), и на основе полученных результатов проведено обсуждение экспериментальных данных по синтезу карбида титана методом СВС в вакууме [1] в бомбе постоянного давления [2].

Рассмотрим системы, для которых хотя бы один компонент не плавится во фронте горения и адиабатическая температура горения ниже температуры плавления конечного продукта. Для таких систем конечный