

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Елецкий. Физика плазмы, 1975, 1, 4, 684.
2. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., «Наука», 1967.
3. С. W. Rosenberg, K. L. Wray. J. Chem. Phys., 1971, 51, 3, 1406.
4. Я. Б. Зельдович, А. С. Комpaneец. Теория детонации. М., Гостехиздат, 1955.

К ТЕОРИИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТОРОВ ВЫТЕСНЕНИЯ

А. А. Бутаков, Э. И. Максимов, К. Г. Шкадинский

(Черноголовка)

Вопрос о закономерностях протекания экзотермических реакций в реакторах вытеснения с учетом продольного тепло- и массопереноса рассматривался неоднократно [1—8]. В [1—2] показана возможность существования области неединственности стационарных состояний, в [3—5] исследована устойчивость этих состояний, в [6—8] получены критериальные соотношения для априорной оценки границ областей существования единственности и множественности стационарных состояний. Дополнить и углубить представления о закономерностях протекания экзотермических реакций в реакторах вытеснения можно, рассматривая задачу с позиций теории горения [9].

В данной работе исследуются закономерности протекания экзотермической реакции в адиабатическом реакторе конечной длины с привлечением главным образом результатов работ [10—12], в которых изучались закономерности процессов горения в полубесконечном адиабатическом потоке.

Система уравнений, описывающая процесс, в безразмерных переменных имеет следующий вид:

$$\partial\theta/\partial\tau = 1/Pe \cdot \partial^2\theta/\partial\xi^2 - \partial\theta/\partial\xi + Da/\gamma \cdot (1-\eta)^n \exp[\theta/(1+\beta\theta)], \quad (1)$$

$$\partial\eta/\partial\tau = Le/Pe \cdot \partial^2\eta/\partial\xi^2 - \partial\eta/\partial\xi + Da \cdot (1-\eta)^n \exp[\theta/(1+\beta\theta)]. \quad (2)$$

Граничные условия:

$$\tau > 0, \xi = 0: d\theta/d\xi = Pe\theta, \quad d\eta/d\xi = Pe/Le \eta. \quad (3)$$

$$\tau > 0, \xi = 1: d\theta/d\xi = 0, \quad d\eta/d\xi = 0. \quad (4)$$

Начальные условия:

$$\tau = 0, \theta = \theta_n, \quad \eta = \eta_n. \quad (5)$$

Здесь $\theta = \frac{E}{RT_0}(T - T_0)$, $\eta = (c_0 - c)/c_0$, $\tau = u_f t/L$, $\xi = x/L$, $\gamma = \frac{RT_0^2 c_p \rho}{E Q c_0}$,

$$\hat{p} = \frac{RT_0}{E}, \quad Da = \frac{L c_0^{n-1} k_0 \exp(-E/RT_0)}{u_f}, \quad Pe = u_f L/a, \quad Le = D/a, \quad \pi = p\mu/\rho_r RT_r,$$

$T_r = T_0 + Q/c_p$, c — концентрация вещества, c_0 — концентрация вещества во впускной трубе при $x = -\infty$, c_p — теплоемкость, E — энергия активации, k_0 — предэкспонент, n — порядок реакции, R — газовая постоянная, Q — теплота реакции, T — температура, T_0 — температура реагента во впускной трубе при $x = -\infty$, T_r — температура горения, u_r — скорость распространения пламени, u_f — скорость потока вещества, x — координата, λ — теплопроводность, ρ — плотность, L — длина реактора, D — коэффициент диффузии, a — коэффициент температуропроводности, p — давление, μ — средний молекулярный вес газообразных продуктов, ρ_r — плотность конденсированного вещества, t — время, λ_r — коэффициент теплопроводности газа.

В зависимости от причин, стимулировавших постановку задачи, граничные условия (3) могут иметь другой вид [10, 11]. В каждом случае можно дать физическую трактовку, оправдывающую задание тех или иных граничных условий [12]. Граничные условия (3) данной задачи возникают при сопряжении решений в реакторе и впускной трубе, в которой предполагается отсутствие химического превращения вещества. Такие условия хорошо выполняются, например, в реакторах вытеснения с неподвижным слоем катализатора.

Основной физический результат работ [10—12] заключается в том, что в зависимости от соотношения скорости горения u_r и скорости потока u_f в полубесконечном адиабатическом потоке реагирующего вещества может быть три режима протекания процесса.

1. $u_r(T_0)/u_f > 1$ — в реакторе устанавливается режим горения; фронт пламени расположен вблизи входа в реактор.

2. $u_r(T_0)/u_f \ll 1$ — индукционный режим (или самовоспламенение по [11]). Расстояние от входа в реактор до фронта пламени велико.

3. Авторами [10] режим при $u_r(T_0)/u_f < 1$ назван промежуточным. Опишем его подробнее.

В рассмотренных неравенствах фигурирует скорость распространения пламени по веществу, имеющему температуру T_0 и концентрацию c_0 . В случае, когда $u_r(T_0) < u_f$, фронт пламени относится потоком на значительное расстояние от входа в реактор. Реагент, проходя это расстояние, саморазогревается за счет идущей в нем с небольшой скоростью химической реакции. (Скорость реакции при T_0 не равна нулю.) В результате обеспечиваются условия, при которых стационарное местоположение фронта пламени оказывается гораздо ближе ко входу в реактор, а именно: на таком удалении от входа, где температура реагента достигла величины T'_0 ($T'_0 > T_0$). В этом случае $u_r(T_0) < u_r(T'_0) = u_f$. Величина T'_0 определяется, согласно [12], из равенства

$$T'_0 = T_r - \frac{Qu_r(T_r)}{c_p u_f} \quad (6)$$

В [12] индукционный и промежуточный режимы объединены одним термином — режим отрыва, поскольку в обоих случаях расстояние от входа в реактор до фронта пламени велико. Применительно к химическим реакторам более удачна терминология, предложенная в [9], согласно которой индукционный режим назван самоускоряющимся, а режим горения — самораспространяющимся.

В [11] показано, что для активированных реакций ($RT_0/E \ll 1$) существует резкий переход от горения к режиму отрыва при изменении скорости потока. Критическое условие, разделяющее эти два режима, определяется соотношением

$$u_r(T_r)/u_f = 1. \quad (7)$$

Рассмотрим протекание газофазных гомогенных реакций. Для большинства реакций данного класса справедливо допущение о равенстве коэффициентов температуропроводности и диффузии ($Le=1$). В этом случае критическое условие (7) можно записать, используя полученное в [13] выражение для линейной скорости нормального горения газов в виде:

$$u_f = u_r(T_r) = \sqrt{\frac{2n! \lambda k_0 \exp(-E/RT_r) c_0^{n-1}}{\rho Q (T_r - T_0)^n}} (RT_r^2/E)^{n+i} \quad (8)$$

Учитывая изменение плотности газов от температуры в виде $\rho = \rho_0 T_0/T_r$ (где ρ_0 — плотность газа при температуре T_0) и проделав несложные

арифметические операции, получим критическое условие перехода от горения к режиму отрыва в параметрической форме

$$Pe = \frac{2n! \exp\left(\frac{1}{\gamma + \beta}\right) \cdot (\gamma + \beta)^{2(n+1)} \left(1 + \frac{\beta}{\gamma}\right) Da}{\gamma^{n+1}} \quad (9)$$

Соотношение (9) в параметрической плоскости $Pe - Da$ описывает прямую (рис. 1, 1), которая является верхней границей области существования режима горения. Нижнюю границу этой области можно получить из условия равенства ширины зоны интенсивной химической реакции (ξ_{sp}) и длины реактора (L), поскольку при длине реактора, меньшей, чем ширина этой зоны, процесс горения становится невозможным. Согласно [14], ширина зоны интенсивной химической реакции равна по порядку величины $(\gamma + \beta)^2 a / \gamma u_r$. Поскольку в стационарном режиме $u_r = u_j$, уравнение нижней границы области режима горения ($\xi_{sp} = L$), записанное в параметрической форме, будет иметь вид

$$Pe = (\gamma + \beta)^2 / \gamma \quad (10)$$

Соотношение (10) описывает в плоскости $Pe - Da$ прямую, параллельную оси Da (см. рис. 1, 2).

Рассмотрим критическое условие существования промежуточного режима. Из физических соображений ясно, что промежуточный режим может существовать в реакторе конечной длины лишь в том случае, если температура реагента достигает величины T'_0 в пределах длины реактора. Критическим условием существования промежуточного режима будет условие достижения T'_0 на конце реактора. Поскольку при увеличении температуры по длине реактора от T_0 до T'_0 ее градиенты невелики, влиянием продольного переноса можно пренебречь. Интегрируя укороченное уравнение (1) (без члена со второй производной) в пределах от 0 до θ_1 , где $\theta_1 = \frac{E}{RT'_0} (T'_0 - T_0)$, и используя соотношения (6), (8), (9), получим критическое условие существования промежуточного режима в параметрическом виде

$$Pe = \frac{2n! \exp\left(\frac{1}{\gamma + \beta}\right) \cdot (\gamma + \beta)^{2(n+1)} (1 + \beta/\gamma) Da}{\gamma^{n+1} \left[\gamma \ln \left(1 - \frac{Da}{\gamma(1 + 2\beta + n\gamma)}\right) + 1 \right]^2} \quad (11)$$

Это уравнение в плоскости $Pe - Da$ описывает кривую 3 на рис. 1.

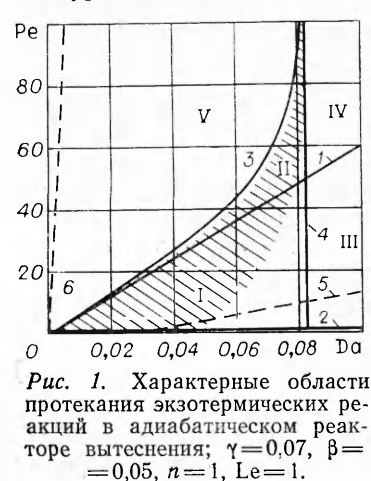


Рис. 1. Характерные области протекания экзотермических реакций в адиабатическом реакторе вытеснения; $\gamma = 0,07$, $\beta = 0,05$, $n = 1$, $Le = 1$.

При нулевых начальных условиях ($\theta_n = 0$, $\eta_n = 0$) любой из перечисленных выше режимов может реализоваться в реакторе конечной длины лишь в случае, если время пребывания вещества в реакторе больше или равно периоду индукции теплового самовоспламенения этого вещества. Найдем критическое условие самовоспламенения в приближении реактора идеального вытеснения. (Как следует из [15], при достаточно малых значениях параметров γ и β , либо при высоких значениях Pe [16] такое приближение не является грубым.) Модель реактора идеального вытеснения можно легко свести к нестационарной задаче теплового взрыва в периодическом реакторе идеального смешения [15]. Критиче-

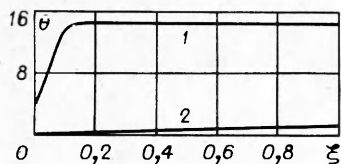


Рис. 2. Распределение температуры по длине реактора в зависимости от начальных условий.

1 — режим горения, $\theta_n=10$, $\eta_n=0,8$; 2 — квазизотермический режим [20], $\theta_n=0$, $\eta_n=0$ ($Pe=20$, $Da=0,05$, $\gamma=0,07$, $\beta=0,05$, $n=1$).

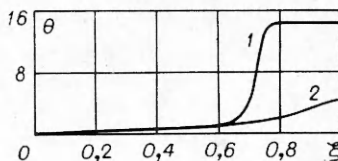


Рис. 3. Распределение температуры по длине реактора в зависимости от начальных условий.

1 — $\theta_n=10$, $\eta_n=0,8$; 2 — $\theta_n=0$, $\eta_n=0$ ($Pe=55$, $Da=0,075$, $\gamma=0,07$, $\beta=0,05$, $n=1$).

ским условием самовоспламенения реагента будет равенство адиабатического периода индукции теплового взрыва ($\tau_{ад}$) [14] и времени пребывания вещества в реакторе ($\tau_{пр}$)

$$\tau_{ад} = \tau_{пр}. \quad (12)$$

Чтобы найти выражение для адиабатического периода индукции, необходимо проинтегрировать укороченное уравнение (1) (без члена со второй производной) в размерном виде в пределах от T_0 до T_r . Интегрирование с точностью до величин второго порядка малости и последующая подстановка в (12) дает критическое условие самовоспламенения, параметрическая форма которого имеет вид

$$Da = \gamma(1 + 2\beta + n\gamma). \quad (13)$$

Уравнению (13) в плоскости $Pe - Da$ соответствует прямая, параллельная оси Pe (рис. 1, 4). Линии, описываемые соотношениями (9) — (11), (13), разбивают плоскость $Pe - Da$ на несколько областей (см. рис. 1, I—V).

Рассмотрим закономерности протекания процесса в каждой области, привлекая результаты численного решения системы уравнений (1) — (5), выполненного на ЭВМ по неявной разностной схеме с динамически регулируемым пространственным шагом.

Область I ($\tau_{ад} > \tau_{пр}$, $u_r(T_0) > u_f$). При нулевых начальных условиях ($\theta_n=0$, $\eta_n=0$) реакционная смесь будет покидать реактор, так и не успев воспламениться. При больших значениях θ_n и η_n (например, $\theta_n=1/\gamma$, $\eta_n=1$) реакционная смесь как бы зажигается в начальный момент, после чего в реакторе устанавливается режим горения. На рис. 2 показаны два характерных профиля температуры, устанавливающиеся в реакторе в зависимости от начальных условий. В случае рис. 2, 2 достигаемые на выходе реактора температура и глубина превращения так же, как и их градиенты вдоль оси реактора, малы. В случае рис. 2, 1 имеют место большие реакционные разогревы и высокая глубина превращения; зона интенсивной химической реакции¹ сосредоточена вблизи входа в реактор. Следовательно, в рассмотренной области I существует неединственность стационарных состояний процесса.

В области II ($\tau_{ад} > \tau_{пр}$, $u_r(T_0) < u_f$), как и в области I, существует неединственность стационарных состояний, а именно: при малых θ_n , η_n в реакторе устанавливается квазизотермический режим, а при $\theta_n \rightarrow 1/\gamma$, $\eta_n \rightarrow 1$ — промежуточный. Характерные стационарные профили температуры показаны на рис. 3, где видно, что промежуточный режим (кривая 1) существенно отличается от режима горения (см. рис. 2, 1): зона интенсивной химической реакции находится на значительном уда-

¹ Согласно [13], зона интенсивной химической реакции сосредоточена в окрестности достижения максимального значения температуры.

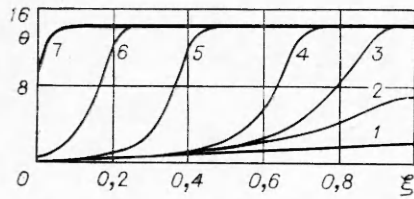


Рис. 4. Изменение распределения температуры по длине реактора в процессе установления режима горения. τ равно: 1—0,33, 2—0,7, 3—0,88, 4—1,06, 5—1,8, 6—2,53, 7—3,53 ($Pe=20$, $Da=0,1$, $\gamma=0,07$, $\beta=0,05$, $n=1$).

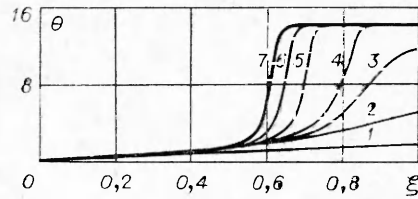


Рис. 5. Изменение распределения температуры по длине реактора в процессе установления промежуточного режима.

τ равно: 1—0,3, 2—0,63, 3—0,79, 4—0,96, 5—1,96, 6—2,63, 7—3,96 ($Pe=70$, $Da=0,1$, $\gamma=0,07$, $\beta=0,05$, $n=1$).

лении от входа в реактор, и тепловой поток во входное сечение реактора практически равен нулю. Квазиизотермический режим (рис. 3, 2) принципиально не отличается от такого области I.

В области III ($\tau_{ад} < \tau_{пр}$, $u_r(T_0) > u_f$) реакционная смесь и при нулевых начальных условиях успеет воспламениться прежде, чем покинет реактор. Следовательно, в этой области существует одно стационарное состояние — режим горения. На рис. 4 показан характерный стационарный профиль температуры, соответствующий этому режиму (жирная кривая), а также динамика его установления (кривые 1—6). Видно, что вначале происходит воспламенение реагирующей смеси и формирование фронта горения, затем фронт начинает двигаться навстречу потоку практически с постоянной скоростью ($u_r - u_f$) без изменения своей геометрической формы.

Область IV ($\tau_{ад} < \tau_{пр}$): а) $u_r(T_0) < u_f$, б) $u_r(T_0) \ll u_f$. Это область существования единственного стационарного состояния — режима отрыва, включающего в себя как промежуточный, так и индукционный режим. На рис. 5 показан стационарный профиль температуры (жирная кривая) и динамика его установления (кривые 1—6), соответствующие промежуточному режиму. На рис. 6 показаны аналогичные кривые, соответствующие индукционному режиму. Как видно из рис. 5, установление промежуточного режима происходит следующим образом. Одновременно с воспламенением формируется фронт пламени, который движется навстречу потоку вещества. Поскольку фронт движется по прогретому веществу с плавно уменьшающейся в направлении движения фронта температурой, скорость его движения уменьшается, пока не наступит равенство $u_r(T_0) = u_f$.

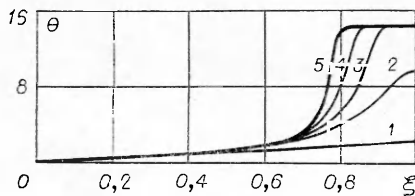


Рис. 6. Изменение распределения температуры по длине реактора в процессе установления индукционного режима.

τ равно: 1—0,33, 2—0,7, 3—0,88, 4—1,06, 5—1,8 ($Pe=20$), $Da=0,1$, $\gamma=0,07$, $\beta=0,05$, $n=1$).

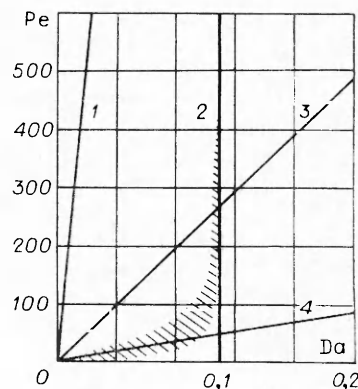


Рис. 7. Изменение границ областей режима горения и неединственности стационарных состояний в зависимости от Le. 1, 3— $Le=0$; 2— $Le=1$ ($\gamma=0,1$, $\beta=0$, $n=1$).

В индукционном режиме (см. рис. 6) после воспламенения образовавшийся фронт пламени не движется навстречу потоку. Такая ситуация возникает либо при очень высоких значениях критерия Pe (когда член $1/Pe \cdot \partial^2\theta/\partial\xi^2$ в уравнении (1) очень мал), либо когда значения параметров γ и β велики. Как отмечено в [12], между промежуточным и индукционным режимом нет четко выраженной границы, и, по существу, индукционный является вырожденным промежуточным. Отметим, что вырождение промежуточного режима в индукционный (вырождение процесса самораспространения фронта экзотермической реакции) в зависимости от параметров γ и β требует самостоятельного изучения.

В области V ($\tau_{ад} > \tau_{пр}$, $u_r(T_0) < u_r(T_0') < u_i$) возможно только одно стационарное состояние — квазиизотермический режим.

До сих пор рассматривалась задача для $Le=1$, что в большинстве случаев соответствует гомогенным газофазным реакциям². В случае жидкофазных гомогенных реакций, как правило, справедливо допущение $Le=0$. Линейная скорость распространения пламени для конденсированных веществ, согласно [18], имеет вид

$$u_r = \left[\sigma_n \frac{\lambda}{\rho Q} \frac{RT_r^2}{E} \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT_r}\right) \right]^{1/2}.$$

Для реакции нулевого порядка ($n=0$) $\sigma_0=2$, для мономолекулярной ($n=1$), $\sigma_1=1,1$ и для бимолекулярной реакции ($n=2$) $\sigma_2=0,73$. Критическое условие (7) в данном случае будет иметь вид

$$Pe = \frac{\sigma_n \exp\left(\frac{1}{\gamma + \beta}\right) (\gamma + \beta)^2}{\gamma} Da. \quad (14)$$

Соответственно критическое условие существования промежуточного режима в реакторе вытеснения будет описываться уравнением

$$Pe = \frac{\sigma_n \exp\left(\frac{1}{\gamma + \beta}\right) (\gamma + \beta)^2 Da}{\gamma^2 \left[\gamma \ln\left(1 - \frac{Da}{\gamma(1 + 2\beta + n\gamma)}\right) + 1 \right]^2}. \quad (15)$$

Критическое условие самовоспламенения (13) и условие для определения нижней границы области режима горения (10) останутся без изменения.

На рис. 7 проведено сравнение областей неединственности стационарных состояний для $Le=1$ (заштрихованная область) и $Le=0$ (область, ограниченная линиями 1, 2, рассчитанными по уравнениям (15), (13)). Линии 3, 4 соответствуют критическим условиям (14), (9), разделяющим области горения и режима отрыва. Линия 3 соответствует $Le=0$, 4 — $Le=1$. Из рис. 7 видно, что для жидкофазных гомогенных реакций ($Le=0$) область неединственности стационарных состояний много больше области неединственности для газов. Аналогичный вывод следует и относительно области режима горения.

В заключение рассмотрим протекание гетерофазной реакции в реакторе вытеснения, а именно ту ситуацию, когда в реактор поступает жидкость, а продукты реакции — газ. Согласно [19], выражение для массовой скорости горения в этом случае имеет вид

$$u_m = \left[\frac{2\lambda_r \rho \mu T_r k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT_r}\right)}{QE} \right]^{1/2}.$$

² Для $Le \neq 1$ ($0,5 \leq Le \leq 2$) правую часть соотношений (9), (11) необходимо умножить, согласно [17], на $(Le)^{-n}$.

Соответственно запишем критическое условие перехода от горения к режиму отрыва (7) и критическое условие существования промежуточного режима

$$Pe = \frac{2\pi \exp\left(\frac{1}{\gamma + \beta}\right) (\gamma + \beta)^2 Da}{\gamma}$$

$$Pe = \frac{2\pi \exp\left(\frac{1}{\gamma + \beta}\right) (\gamma + \beta)^2 Da}{\gamma \left[\gamma \ln \left(1 - \frac{Da}{\gamma(1 + 2\beta + n\gamma)} \right) + 1 \right]^2}$$

Критические условия (10), (13) останутся без изменения. Следует отметить, что в данном случае размеры областей режима горения и неединственности стационарных состояний будут сильно зависеть от давления в реакторе, поскольку $\pi = p\mu/\rho_k RT_r$.

В плане обсуждения результатов проведем сопоставление зависимостей (10), (11), (13), полученных аналитически для $Le=1$, с результатами численного решения системы уравнений (1)–(5). Область неединственности стационарных состояний, полученная численным решением (1)–(5), выделена на рис. 1 штриховкой. Из этого рисунка видно, что зависимость (11) хорошо описывает левую границу области неединственности (кривая 3). Что касается правой границы (линия 4), то здесь наблюдается значительное расхождение, связанное с влиянием продольного тепло- и массопереноса на адиабатический период индукции. С уменьшением параметров γ и β это расхождение понижается (уменьшаются незаштрихованные участки областей I, II). Кроме того, чем меньше γ и β , тем меньше та часть области неединственности стационарных состояний, которая соответствует существованию промежуточного режима в реакторе.

В заключение следует отметить, что в работе [7] было проведено аналитическое исследование системы уравнений, аналогичных (1)–(5), и получена зависимость для определения границ области неединственности стационарных состояний (линий бифуркации)

$$Da = \frac{\gamma \left(\frac{\lambda_1^2}{Pe} + \frac{Pe}{4} \right) \theta_{1,2}}{(1 - \gamma \theta_{1,2}) \exp \theta_{1,2}}, \quad (16)$$

где $\theta_{1,2} = 0,5(1/\gamma \pm \sqrt{(1/\gamma)^2 - 4/\gamma})$; λ_1 — первый корень трансцендентного уравнения вида

$$\operatorname{tg} \lambda_m = \frac{\lambda_m Pe}{\lambda_m^2 - \frac{Pe}{4}}$$

Индекс 1 соответствует левой границе области неединственности стационарных состояний, 2 — правой. Рассчитанные по (16) кривые приведены на рис. 1, 5, 6. Как видно из рис. 1, о соответствии (16) с результатами численного решения можно говорить лишь для очень малых значений Pe .

Авторы выражают благодарность А. Г. Мержанову за внимание к работе и ценные советы.

Поступила в редакцию 3/XII 1975,
после доработки — 5/IX 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. C. van Heerden. Ind. Eng. Chem., 1953, 45, 1242.
2. М. Г. Слинко. Кинетика и катализ, 1960, 1, 153.
3. R. L. Raymond, N. R. Amundson. Can. J. Chem. Eng., 1964, 42, 173.

4. Е. А. Иванов, В. С. Бесков, М. Г. Слинъко. Теорет. основы хим. технологии, 1967, 1, 488.
5. R. A. Schmitz. Comb. and flame, 1967, 11, 49.
6. Т. И. Зеленяк. Дифференциальные уравнения, 1966, 2, 206; 1967, 3, 20.
7. V. Hlavacek, H. Hofmann. Chem. Engn. Sci., 1970, 25, 173.
8. V. Hlavacek, H. Hofmann. Chem. Engn. Sci., 1970, 25, 187.
9. А. Г. Мержанов. Процессы горения в химической технологии. Препринт. Черно-головак, ОИХФ, 1967.
10. Р. М. Зайдель, Я. Б. Зельдович. ПМТФ, 1962, 4.
11. А. Г. Мержанов, А. К. Филоненко. Докл. АН СССР, 1963, 152, 1.
12. Б. И. Хайкин, Э. Н. Руманов. ФГВ, 1975, 11, 5, 671.
13. Я. Б. Зельдович, Д. А. Франк-Каменецкий. ЖФХ, 1938, 12, 1, 100.
14. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., «Наука», 1967.
15. В. Г. Абрамов, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1968, 4, 4, 548.
16. В. С. Бесков, В. А. Кузин, М. Г. Слинъко. Химическая промышленность, 1965, 4.
17. I. V. Zeldowic, G. Vagenblat. Comb. and Flame, 1959, 3, 61.
18. Б. И. Хайкин, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1966, 2, 3, 36.
19. Э. И. Максимов, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1966, 2, 1, 47.
20. А. А. Бутаков, Э. И. Максимов. Докл. АН СССР, 1973, 209, 3, 643.

О КРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ ПРОТЕКАНИЯ РЕАКЦИЙ РАСПАДА СО СВЕРХРАВНОВЕСНЫМ КОЛЕБАТЕЛЬНЫМ ВОЗБУЖДЕНИЕМ

И. С. Заслонко, Ю. К. Мукосеев

(Москва)

В реакциях распада эндотермических соединений весьма вероятно образование продуктов, обладающих сверхравновесным запасом колебательной энергии. Если эти продукты эффективно взаимодействуют с исходными реагентами, то это приводит к осуществлению энергетической обратной связи и автоускорению распада. Кинетика реакций распада в такой ситуации сильно отличается от обычной равновесной (см., например, [1—4]), и, кроме того, многие особенности неравновесных реакций распада присущи и другим экзотермическим реагирующим системам, скорость которых зависит от запаса колебательной энергии.

Достаточно полное описание неравновесной реакции распада сопряжено со значительными трудностями, хотя бы по той причине, что отсутствуют теории, выражающие константу скорости распада через запасы колебательной энергии разных мод колебаний многоатомной молекулы. Вместе с тем возможно правильное описание многих особенностей неравновесного распада (и, в частности, критических условий) в рамках модели, основанной на уравнениях баланса колебательной энергии для важнейших колебательных подсистем, внутри которых поддерживается локальное колебательное квазиравновесие [5].

Как и ранее [5], будем моделировать реагирующую систему тремя подсистемами осцилляторов: 1) *A* — возбужденные продукты распада, возникающие во вторичных экзотермических стадиях типа радикал+исходная молекула; 2) *B* — выделенный «активный» тип колебаний распадающихся молекул, который получает сверхравновесный запас колебательной энергии от продуктов *A* в процессе *V—V*-обмена; 3) *C* — низкочастотные осцилляторы исходных молекул, имеющие наибольшую скорость колебательно-поступательной (*V—T*)-релаксации.

Запишем уравнения для запаса колебательной энергии осцилляторов *A*, *B* и *C*: