

АВТОВОЛНЫ В ГЕТЕРОГЕННОЙ СРЕДЕ С КАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИЕЙ И ПРОЦЕССАМИ ТЕПЛО- И МАССОПЕРЕНОСА

А. П. Герасев

Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, 630090 Новосибирск, a.gerasev@ngs.ru

Построена математическая модель автоволновых процессов в неподвижном слое катализатора, учитывающая изменение коэффициентов межфазного тепло- и массообмена и теплопроводности слоя в зависимости от текущих значений параметров системы. Методами качественного и численного анализа исследован характер поведения фазовых траекторий динамической системы, и предложена эффективная методика поиска фазовой траектории, соответствующей автоволновому решению задачи. Проведен цикл численных исследований математической модели автоволновых процессов, и изучено влияние параметров системы на технологические характеристики процесса, такие как максимальная температура и скорость распространения волны.

Ключевые слова: автоволна, математическая модель, неподвижный слой катализатора.

ВВЕДЕНИЕ

Автоволновые процессы (АВП) в гетерогенных средах привлекательны не только с теоретической точки зрения, но и представляют несомненный практический интерес [1]. К важным задачам относится осуществление реакций гетерогенного катализа в условиях распространения автоволн [1–3]. Большая тепловая инерционность слоя катализатора обуславливает повышенную структурную устойчивость автоволн, внутренняя рекуперация тепла позволяет разрабатывать нетрадиционные методы осуществления каталитических процессов. Многопараметричность АВП требует поиска оптимальных условий их проведения, но в то же время обеспечивает легкость управления технологическим режимом. Эти преимущества стимулируют поиски и разработку новых каталитических процессов. Несомненный интерес для практических приложений представляет анализ влияния параметров системы на технологические характеристики АВП. При этом необходимо по возможности учитывать все существенные факторы, выделяющие рассматриваемую систему [4].

Одной из простейших моделей неподвижного слоя катализатора (нелинейной реакционно-диффузионной системы), позволяющей выяснить физическую природу АВП, является квазигомогенная модель, представляющая со-

бой систему двух обыкновенных дифференциальных уравнений [2, 3, 5].

В настоящей работе рассматривается двухфазная модель АВП, учитывающая процессы тепло- и массопереноса между фильтрующимся потоком реагентов и неподвижным слоем катализатора. Эта модель при некоторых допущениях сводится к динамической системе с трехмерным фазовым пространством [5]. В работе проводится качественный и численный анализ двухфазной модели АВП, исследуется влияние параметров системы на основные характеристики автоволн. Определенное внимание уделяется учету влияния параметров системы на процессы тепло- и массопереноса между фазами и теплопроводность твердой фазы.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Двухфазная модель нестационарных процессов в неподвижном слое катализатора учитывает конвективный поток реакционной газовой смеси через слой катализатора, теплопроводность по твердой фазе (каркасу), химическое превращение, являющееся источником тепла и продуктов реакции, процессы тепло- и массопереноса между потоком газа и катализатором. Процессы внутреннего тепло- и массопереноса в зерне катализатора предполагаются настолько интенсивными, что различие концентраций и температур внутри зерна катализатора можно пренебречь. Рассматривается течение газа с пренебрежимо малым градиентом

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 05-03-32798).

давления. Тогда при протекании одной химической реакции, в пренебрежении диффузией и теплопроводностью в газовой фазе, одномерные уравнения материального и теплового баланса имеют следующий вид:

$$(1 - \varepsilon)c_s \rho_s \frac{\partial T_s}{\partial t} - (1 - \varepsilon) \frac{\partial}{\partial l} \lambda \frac{\partial T_s}{\partial l} = \alpha_V (T_g - T_s) + (1 - \varepsilon) Q v, \quad (1)$$

$$\varepsilon c_p \rho_g \frac{\partial T_g}{\partial t} + c_p \rho_g u \frac{\partial T_g}{\partial l} = \alpha_V (T_s - T_g), \quad (2)$$

$$\varepsilon \frac{\partial \rho_{g,i}}{\partial t} + \frac{\partial (\rho_{g,i} u_i)}{\partial l} = \beta_V (\rho_{s,i} - \rho_{g,i}), \quad (3)$$

$$(1 - \varepsilon) \varepsilon_s \frac{d \rho_{s,i}}{dt} = \beta_V (\rho_{g,i} - \rho_{s,i}) + (1 - \varepsilon) \chi_i M_i v. \quad (4)$$

Здесь c_p , c_s — удельные теплоемкости газа и катализатора; T_s , T_g — температуры катализатора и газовой фазы; $\rho_g = \sum_{i=1}^n \rho_{g,i}$, ρ_s — плотности газа и катализатора; $\rho_{g,i}$, $\rho_{s,i}$ — плотности i -го реагента в газовой фазе и порках катализатора; $u = \frac{1}{\rho_g} \sum_{i=1}^n \rho_{g,i} u_i$, u_i — средняя немассовая линейная скорость газа и линейная скорость i -го компонента в расчете на полное сечение слоя катализатора; $\lambda = \lambda_0 + (32 \varepsilon \sigma_s d / 9 (1 - \varepsilon)) T_s^3$ — коэффициент теплопроводности каркаса с учетом излучения [6]; λ_0 — коэффициент теплопроводности пористой среды; σ_s — постоянная Стефана — Больцмана; d — диаметр зерна катализатора; $\alpha_V = (\pi \lambda_g / d^2) (2 + 1.1 \text{Re}^{0.6} \text{Pr}^{1/3})$ — коэффициент межфазного теплообмена [6, 7]; λ_g — коэффициент теплопроводности газа; $\text{Re} = \rho_g u d / \mu$ — число Рейнольдса; Pr — число Прандтля; μ — динамическая вязкость газа; β_V — коэффициент межфазного массообмена ($\beta_V = \alpha_V / \rho_g c_p$ при числе Льюиса $\text{Le} = \rho_g c_p D_g / \lambda_g = 1$); χ_i — стехиометрический коэффициент при i -м компоненте, участвующем в химической реакции; M_i — молекулярная масса i -го компонента; Q — тепловой эффект реакции; v — скорость химической реакции, моль·м⁻³·с⁻¹; t — время; l — продольная координата; ε , ε_s — пористости слоя и зерна катализатора.

Следует отметить, что коэффициенты тепло- и массообмена зависят от линейной

скорости потока. Их значения, рассчитанные по приведенным выше соотношениям, взятым из [6, 7], отличаются от значений, полученных по известным соотношениям [8].

Система уравнений (1)–(4) рассматривается при следующих граничных условиях:

$$l = -\frac{L}{2}: \quad \lambda \frac{\partial T_s}{\partial l} = 0, \quad T_g = T_0, \quad \rho_{g,i} = \rho_{g,i,0}, \quad (5)$$

$$l = +\frac{L}{2}: \quad \lambda \frac{\partial T_s}{\partial l} = 0. \quad (6)$$

Здесь $\rho_{g,i,0}$ — плотность i -го реагента на входе в слой катализатора; T_0 — температура газа на входе в слой катализатора; L — длина слоя катализатора.

Если процесс массообмена между газовой фазой и катализатором протекает достаточно интенсивно, а количество газа в порах катализатора (ε_s) мало, то целесообразно ввести предположение о квазистационарности уравнения (4). Это позволит выразить концентрации реагентов внутри пор катализатора через их значения в газовой фазе и тем самым сократить размерность системы. Подставляя (4) с учетом его квазистационарности в (3) и суммируя по всем компонентам, получаем уравнение сохранения массы вещества

$$\varepsilon \frac{\partial \rho_g}{\partial t} = - \frac{\partial (\rho_g u)}{\partial l}, \quad (7)$$

где принято во внимание, что $\sum_{i=1}^n \chi_i M_i = 0$.

В данной работе для простоты будем рассматривать химическую реакцию типа $A \rightarrow B$, скорость которой описывается выражением

$$v = k_s p_A = k_0 \exp \left(- \frac{E}{RT_s} \right) p_{s,A} = k_0 \exp \left(- \frac{E}{RT_s} \right) \rho_{s,A} \frac{RT_s}{M_A}, \quad (8)$$

где k_s — константа скорости реакции; k_0 — предэкспоненциальный множитель; E — энергия активации реакции; R — универсальная газовая постоянная; $p_{s,A} = \rho_{s,A} RT_s / M_A$ — парциальное давление реагента А над поверхностью катализатора.

Математическим обоснованием существования автоволн служит существование в

автомодельной системе специальных траекторий, соединяющих стационарные (особые) точки динамической системы. Решение поставленной задачи, имеющее вид бегущей волны

$$T_s = T_s(l - V_f t), \quad T_g = T_g(l - V_f t), \quad y = y(l - V_f t),$$

ищется в классе гладких ограниченных функций. Здесь V_f — скорость волны. Если такое решение существует, то в системе координат, движущейся с постоянной скоростью фронта ($\xi = l - V_f t + \text{const}$, $\partial/\partial t = -V_f d/d\xi$), оно удовлетворяет следующей стационарной задаче:

$$(1 - \varepsilon)c_s \rho_s V_f \frac{dT_s}{d\xi} + (1 - \varepsilon) \frac{d}{d\xi} \lambda \frac{dT_s}{d\xi} =$$

$$= \alpha_V (T_s - T_g) - \frac{Qk\beta_V T_s y}{(kRT_s + \beta_V)T_g}, \quad (9)$$

$$c_p \rho_g u \frac{dT_g}{d\xi} - \varepsilon c_p \rho_g V_f \frac{dT_g}{d\xi} = \alpha_V (T_s - T_g), \quad (10)$$

$$\frac{d}{d\xi} (\rho_g u y - \varepsilon \rho_g V_f y) = -\frac{kM_A \beta_V T_s y}{(kRT_s + \beta_V)T_g}, \quad (11)$$

$$\xi \rightarrow -\infty: T_s \rightarrow T_0, T_g \rightarrow T_0, y \rightarrow 1, \quad (12)$$

$$\xi \rightarrow +\infty: T_s \rightarrow T_\infty, T_g \rightarrow T_\infty, y \rightarrow 0, \quad (13)$$

где $k = (1 - \varepsilon)k_s$, $p_g = \rho_g R T_g / M$ — общее давление, $y = \rho_A / \rho_g$ — массовая (молярная) доля реагента А, M — молекулярная масса смеси (каждого из реагентов). Здесь для простоты предполагали, что в исходной реакционной смеси отсутствуют продукты реакции и инертные газы. Скорость движения фронта V_f является собственным значением краевой задачи (9)–(13), которое подлежит определению. Температура за фронтом волны T_∞ также является неизвестным параметром.

В подвижной системе координат уравнение неразрывности (7) имеет вид $d(\rho_g(u - \varepsilon V_f))/d\xi = 0$, откуда с учетом условий (12) следует, что $\rho_g u(1 - \varepsilon V_f/u) = \rho_{g,0} u_0(1 - \varepsilon V_f/u_0)$. Поэтому достаточно определить значения плотности газа $\rho_{g,0}$ и скорости фильтрации u_0 .

Система уравнений (9)–(11) имеет первый интеграл

$$(1 - \varepsilon) \left(\lambda \frac{dT_s}{d\xi} + c_s \rho_s V_f T_s \right) -$$

$$- \rho_g u \left(1 - \varepsilon \frac{V_f}{u} \right) \left(c_p T_g + \frac{Q}{M} y \right) = \text{const}. \quad (14)$$

Удобно ввести следующие безразмерные переменные и параметры:

$$T_f = T_\infty - T_0, \quad \theta = \frac{T_s - T_0}{T_f}, \quad \zeta = \frac{T_g - T_0}{T_f},$$

$$r = \xi \frac{c_p \rho_{g,0} u_0}{\lambda_0}, \quad x = 1 - y,$$

$$\theta_b = \frac{Q}{c_p M_A T_f} = \frac{T_{ad}}{T_f}, \quad (15)$$

$$\gamma = \frac{(1 - \varepsilon)c_s \rho_s}{c_p \rho_{g,0}} + \varepsilon, \quad \alpha = \frac{\varepsilon}{\gamma}, \quad \omega = \gamma \frac{V_f}{u_0},$$

$$O_1 = \frac{\lambda_0}{(c_p \rho_{g,0} u_0)^2}, \quad K_2(\theta) = M O_1 c_p p_g k(\theta).$$

Тогда уравнение (14) с учетом безразмерных переменных (15) можно привести к виду

$$(1 - \varepsilon) \frac{\lambda}{\lambda_0} \frac{d\theta}{dr} = (1 - \alpha\omega) \left(\zeta + \frac{T_0}{T_f} - \theta_b x \right) -$$

$$- (\omega - \alpha\omega) \left(\theta + \frac{T_0}{T_f} \right) + \text{const}. \quad (16)$$

Граничные условия (12) и (13) примут вид:

$$r \rightarrow -\infty: \quad \theta \rightarrow 0, \quad \zeta \rightarrow 0, \quad x \rightarrow 0, \quad (17)$$

$$r \rightarrow +\infty: \quad \theta \rightarrow 1, \quad \zeta \rightarrow 1, \quad x \rightarrow 1. \quad (18)$$

Из уравнения (16) и условий (17) следует, что константа интегрирования равна

$$\text{const} = -(1 - \omega)T_0/T_f. \quad (19)$$

Тогда из уравнения (16) с учетом (19) и граничных условий (18) можно получить интегральный энергетический баланс, устанавливающий взаимно-однозначное соответствие между параметрами ω и θ_b :

$$\omega = \frac{1 - \theta_b}{1 - \alpha\theta_b}, \quad \theta_b = \frac{1 - \omega}{1 - \alpha\omega}. \quad (20)$$

Таким образом, задача (9)–(13) с учетом (15)–(20) принимает вид:

$$\frac{d\theta}{dr} = \frac{\lambda_0(1 - \alpha\omega)}{(1 - \varepsilon)\lambda} [\theta_b \delta(\theta - x) - (\theta - \zeta)], \quad (21)$$

$$\frac{d\zeta}{dr} = \frac{O_1 \alpha_V(\zeta)}{1 - \alpha\omega} (\theta - \zeta), \quad (22)$$

$$\frac{dx}{dr} = \frac{K_2(\theta) \beta_V(\zeta) (T_0 + T_f \theta) (1 - x)}{[k(\theta) R (T_0 + T_f \theta) + \beta_V(\zeta)] (T_0 + T_f \zeta) (1 - \alpha\omega)}, \quad (23)$$

$$r \rightarrow -\infty: \theta \rightarrow 0, \zeta \rightarrow 0, x \rightarrow 0, \quad (24)$$

$$r \rightarrow +\infty: \theta \rightarrow 1, \zeta \rightarrow 1, x \rightarrow 1. \quad (25)$$

Значение $\omega(\theta_b(T_\infty))$ заранее неизвестно, его находили в ходе решения задачи. Из энергетического баланса (20) следует, что допустимой областью значений параметра ω является интервал $(-\infty, 1)$, так как $\alpha < 1$.

МЕТОДИКА РЕШЕНИЯ ЗАДАЧИ

Проведем качественный анализ динамической системы (21)–(23). Отметим, что методы и приемы качественного исследования динамических систем на плоскости изложены в [9, 10], а топологическая классификация линейных систем с ненулевыми вещественными частями собственных чисел в случае пространства размерности не более трех проведена полностью в работе [11].

Состояния равновесия (особые точки) динамической системы определяются пересечением нуль-изоклин (главных изоклин). Трехмерное фазовое пространство (θ, ζ, x) системы (21)–(23) имеет четыре нуль-изоклины. Нуль-изоклиной уравнения (21) является поверхность $\theta = (\zeta - \theta_b x) / (1 - \theta_b)$, нуль-изоклиной уравнения (22) — плоскость $\theta = \zeta$, уравнение (23) имеет две нуль-изоклины, одна из которых плоскость $x = 1$. Особая точка при $r \rightarrow +\infty$ является трехмерным седлом [11]. Матрица линеаризованной системы (21)–(23) в окрестности этой особой точки имеет три

различных вещественных собственных числа. Характеристическое уравнение (вещественное кубическое) является неприводимым, его корни находили через тригонометрическое решение. Два отрицательных вещественных корня соответствуют сжатию по двум направлениям, а один положительный корень — растяжению по третьему направлению [11].

Анализ векторного поля системы (21)–(23) показал, что при $r \rightarrow +\infty$ в трехмерное седло входит двумерное инвариантное многообразие, представляющее собой при каждом значении ω однопараметрическое семейство траекторий [5]. В теории динамических систем часть полной траектории, включающую в себя одну из особых точек, называют полутраекторией [9, 10]. Решения системы уравнений (21)–(23) при всех r имеют смысл только при положительных температурах и концентрациях реагентов. Условия (24), означающие отсутствие химического превращения при входных температурах, не согласуются с законом Аррениуса и требуют принятого в теории горения искусственного приема «обрезки» (обращения в нуль) скорости реакции при низких температурах [5, 12, 13]. Эта процедура считается физически корректной только в том случае, если результат не зависит от произвольно выбранного значения температуры «обрезки» в широкой области входных температур. При этом решения задачи носят смысл промежуточных асимптотик [14].

В работах [2, 3] при исследовании динамической системы второго порядка изменялась параметризация на траекториях: система уравнений интегрировалась в направлении, противоположном направлению векторного поля (в «обратном времени»). Такой подход не требовал искусственного приема «обрезки» скорости реакции. В [15], изменяя параметризацию на траекториях при исследовании системы трех обыкновенных нелинейных дифференциальных уравнений, рассчитывали входящую в трехмерное седло фазовую полутраекторию — входящий ус трехмерного седла.

Особая точка системы (21)–(23) при $r \rightarrow +\infty$ имеет два отрицательных вещественных собственных числа, поэтому для расчета входящих в трехмерное седло полутраекторий необходимо также варьировать направление собственного вектора. Но вычислительные эксперименты показали, что изменение параметризации на траекториях не приводит к же-

лаемым результатам. По-видимому, причиной этого является сжатие целой поверхности фазовых траекторий в особую точку при $r \rightarrow +\infty$. Был поставлен вопрос: можно ли использовать качественные особенности поведения фазовых полутраекторий для поиска автоволнового решения задачи? Известно, что для системы обыкновенных дифференциальных уравнений можно найти частное решение задачи Коши (начальной задачи), удовлетворяющее заданным начальным условиям. Очевидно, что искомые полутраектории, входящие при $r \rightarrow +\infty$ в трехмерное седло $(1, 1, 1)$, должны удовлетворять процедуре «обрезки» скорости реакции, т. е. при низких температурах должны лежать в плоскости $x = 0$. Таким образом, начальными данными задачи Коши могут быть равная нулю степень превращения ($x_0 = 0$) и любые значения температуры газа и катализатора из некоторого ограниченного диапазона низких температур ($0 < \theta_0 < \theta_{cr}$, $0 < \zeta_0 < \theta_{cr}$). При этом результаты расчетов практически не должны зависеть от произвольно выбранных значений θ_0, ζ_0 .

Для системы (21)–(23), произвольно выбрав значение температуры T_∞ , можно отыскать частное решение задачи Коши с начальными условиями (θ_0, ζ_0, x_0) . Численное интегрирование системы проводили при двойной точности явным методом Рунге — Кутты — Мерсона четвертого порядка с автоматическим выбором шага. Расчеты выполнялись при следующих значениях параметров: $c_p = 1300$ Дж/(кг·К); $c_s = 794$ Дж/(кг·К); $E/R = 10\,000$ К; $Q/M_A c_p = T_{ad} = 1000$ К; $p_g = 1$ атм; $\lambda_0 = 1$ Вт/(м·К); $M_A = 0.02896$ кг/моль; $k_0 = 48.52 \cdot 10^6$ моль/(м³·атм·с); $\rho_0 = 1.177$ кг/м³; $\rho_s = 3150$ кг/м³; $T_0 = 300$ К; $d = 6$ мм; $\varepsilon = 0.42$.

На рис. 1 приведены траектории системы (21)–(23) и их проекции на плоскости трехмерного фазового пространства для двух различных значений температуры (рис. 1,а — $T_\infty = 1299.986$ К ($\omega = -0.0000143$), рис. 1,б — $T_\infty = 1299.984$ К ($\omega = -0.0000157$)). Видно, что изображающая точка движется из окрестности точки $(0, 0, 0)$ к точке $(1, 1, 1)$, далее проходит вблизи этой особой точки и поворачивает либо в сторону уменьшения температуры газа (ζ) и катализатора (θ) (см. рис. 1,а), либо в сторону их возрастания (см. рис. 1,б). При этом траектории на участке от точки $(0, 0, 0)$ до точки $(1, 1, 1)$ расположены очень близ-

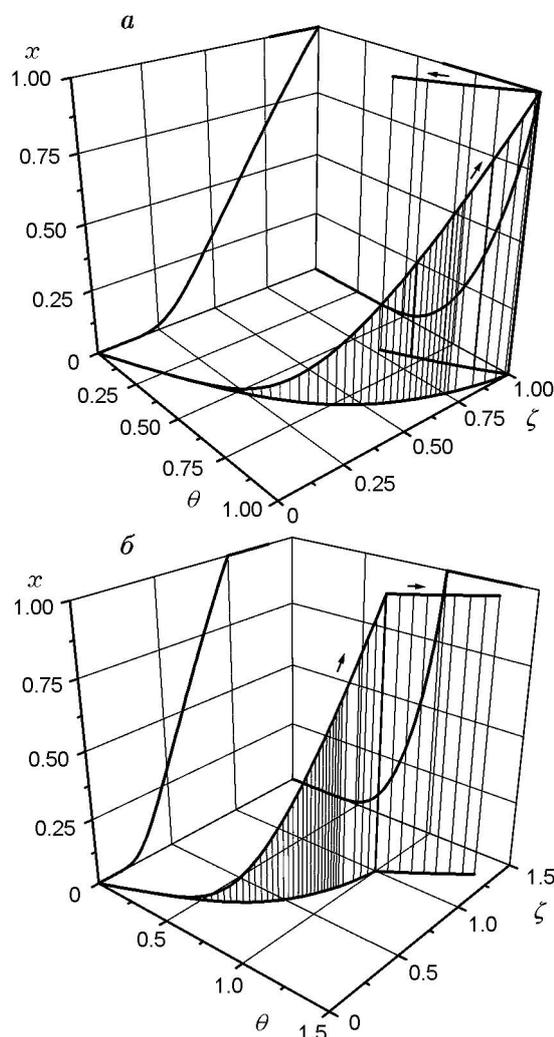


Рис. 1. Фазовые траектории системы (21)–(23) и их проекции на плоскости трехмерного фазового пространства при $u_0 = 0.25$ м/с и $T_\infty = 1299.986$ К ($\omega = -0.0000143$) (а) и $T_\infty = 1299.984$ К ($\omega = -0.0000157$) (б) при $r \rightarrow +\infty$

ко друг к другу. Напомним, что из всех математически равноправных автоволновых решений задачи необходимо выбрать единственное физически содержательное решение, которое должно удовлетворять искусственной процедуре «обрезки» скорости реакции. Варьирование значений начальных температур в некотором диапазоне $0 < \theta_0 < \theta_{cr}$, $0 < \zeta_0 < \theta_{cr}$ при $x_0 = 0$ показало, что результаты расчетов практически не зависят от их значений, т. е. рассчитанные траектории удовлетворяют рассмотренной выше процедуре «обрезки» скорости реакции. Движения изображающих точек

по своим траекториям на этом участке практически не различаются. Но с математической точки зрения это разные траектории. После прохождения окрестности особой точки $(1, 1, 1)$ поведение этих траекторий качественно различается, изображающие точки движутся в разных направлениях. На этих участках траекторий степень превращения остается близкой к единице, траектории стелятся вдоль поверхности нуль-изоклины $x = 1$, но саму поверхность не пересекают.

Для наглядного представления результатов расчетов на одном рисунке с различными значениями T_∞ перейдем к размерным значениям температур газа и катализатора и спроектируем траектории на плоскость (T_g, T_s) (рис. 2). Если выбраны относительно большие значения температуры T_∞ , то входящие в трехмерное седло полутраектории не удовлетворяют процедуре «обрезки» скорости реакции (на рис. 2 не показаны). Те траектории, которые удовлетворяют этой процедуре, не достигают значения температуры T_∞ (например, кривая 1 на рис. 2). При уменьшении T_∞ до некоторого значения рассчитываемые траектории будут проходить все ближе к

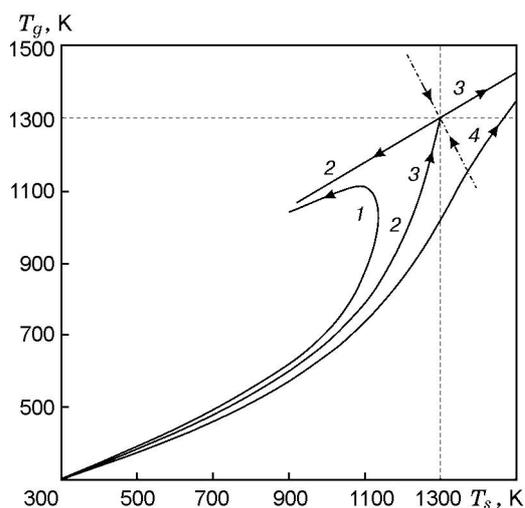


Рис. 2. Проекция траекторий системы (21)–(23) на плоскость (T_s, T_g) при $u_0 = 0.25$ м/с и различных значениях температуры T_∞ :

1 — 1400 К ($\omega = -0.09094$), 2 — 1299.986 К ($\omega = -0.0000143$), 3 — 1299.984 К ($\omega = -0.0000157$), 4 — 1200 К ($\omega = -0.1112$); штрихпунктирная линия — проекция собственного вектора линеаризованной системы, соответствующего отрицательному минимальному значению собственного числа

особой точке $(1, 1, 1)$ (кривая 2 на рис. 2). Вблизи этой особой точки они пересекают нуль-изоклину $\theta = \zeta$, и далее движение по ним направлено в сторону уменьшения температур газа и катализатора. Если выбраны относительно низкие значения температуры T_∞ , то входящие в трехмерное седло полутраектории также не будут удовлетворять процедуре «обрезки» скорости реакции (на рис. 2 не показаны). На траекториях, которые удовлетворяют указанной процедуре, температура катализатора достигает значения температуры T_∞ и продолжает увеличиваться (например, кривая 4 рис. 2). Если в этом случае увеличить температуру T_∞ до некоторого значения, то рассчитываемые траектории будут проходить все ближе к особой точке $(1, 1, 1)$ (кривая 3 на рис. 2). Для траекторий, представленных кривыми 2 и 3, различие значений температуры T_∞ составляет 0.002 К. Эти, вообще говоря, различные траектории на участке между точками $(0, 0, 0)$ и $(1, 1, 1)$ изображены на рис. 2 одной кривой, поскольку расположены очень близко друг к другу. Обе траектории приближаются к особой точке $(1, 1, 1)$ в направлении собственного вектора, соответствующего максимальному значению отрицательного собственного числа. Для полноты картины на рис. 2 представлена также проекция собственного вектора, который соответствует минимальному значению собственного числа. Далее после прохождения окрестности особой точки траектории расходятся в разные стороны в направлении собственного вектора, соответствующего положительному собственному числу. На траектории, представленной кривой 2 на рис. 2, максимальная температура хоть и незначительно, но все же меньше температуры T_∞ . Температуры газа и катализатора на этой траектории после прохождения в окрестности особой точки уменьшаются, траектория удаляется от особой точки. На траектории, представленной кривой 3 на рис. 2, температуры газа и катализатора продолжают увеличиваться и после прохождения окрестности особой точки. Следовательно, выбрав новое значение температуры T_∞ между двумя уже известными значениями, можно рассчитать траекторию, которая будет проходить ближе к особой точке, чем хотя бы одна из предыдущих. Очевидно, что значение температуры можно определить лишь с некоторой точностью. При этом, решая задачу Коши для системы нелинейных

дифференциальных уравнений (21)–(23), рассчитать траекторию, точно приходящую в особую точку, практически невозможно. В то же время в окрестности особой точки (1, 1, 1) движение изображающей точки по траектории тем медленнее, чем ближе изображающая точка подходит к особой точке. Поэтому для движений по таким траекториям можно говорить о промежуточных асимптотиках [14]. При поиске физически содержательного решения задачи, учитывая небольшие временные затраты на интегрирование, значение температуры T_∞ определяли с точностью порядка 10^{-10} К. При этом значения безразмерных параметров θ, ζ, x отличались от единицы не более чем на 10^{-9} .

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА

Для практических приложений несомненный интерес представляет анализ влияния параметров системы (21)–(23) на качественные и количественные особенности протекания АВП, их технологические характеристики. Вначале остановимся на характере изменения температуры газа, катализатора и степени превращения во фронте волны. На рис. 3 приведены профили температуры газа, катализатора и степени превращения по пространственно-временной переменной r при скорости фильтрации газа $u_0 = 0.25$ м/с. При этом было найдено значение температуры (скорости фронта)

$T_\infty = 1299.9855476677$ К ($\omega = -0.0000145$, $V_f = -0.38 \cdot 10^{-8}$ м/с). Видно, что с точки зрения практических результатов эти данные мало отличаются от приведенных на рис. 1 значений температуры (скорости фронта). Полученное выше значение T_∞ следует рассматривать лишь как дополнительный аргумент в пользу характерных особенностей поведения фазовых траекторий в окрестности особой точки. Из представленных результатов расчета видно также, что волна движется против потока газа с очень маленькой скоростью. Можно говорить, что практически найден режим «стоячей» волны. Степень превращения реагента, температуры газа и катализатора во фронте волны изменяются монотонно и достигают максимальных значений при $r \rightarrow +\infty$. При этом температура катализатора во фронте волны всегда больше температуры газа. Это является характерной особенностью каталитических тепловых волн, которая отличает их от таких аналогичных явлений, как фильтрационное горение газов и гибридные волны [16]. Впрочем, не следует исключать возможность такого набора параметров системы, при котором возможен немонотонный характер профиля температуры катализатора по пространственно-временной переменной. Очевидно, что для «стоячей» волны ($\omega = 0$) температура за фронтом волны равна $T_\infty = T_0 + T_{ad}$, где T_{ad} — температура адиабатического разогрева смеси.

Ввиду большого количества параметров динамической системы, в рамках данной работы мы, к сожалению, не в состоянии дать полный анализ поведения автоволновых решений в зависимости от различных значений параметров. Остановимся лишь на некоторых общих тенденциях в поведении динамической системы при различных значениях константы скорости реакции, диаметра зерна катализатора, входной температуры и адиабатического разогрева реакционной смеси. Для этого результаты проведенного цикла численных исследований представим в виде зависимости скорости фронта и максимальной температуры от скорости фильтрации газа (рис. 4). За положительное направление принято направление газового потока. Как видно из рисунка, зависимость скорости волны от скорости потока имеет характерный U-образный вид. Сначала по мере увеличения скорости газа скорость встречной волны уменьшается (по абсолютной величине увеличивается), проходит через минимум,

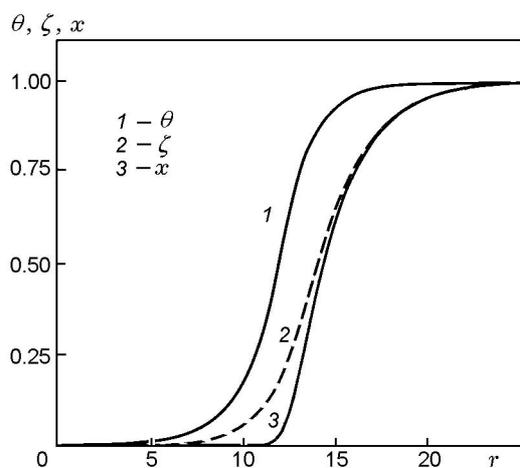


Рис. 3. Профили безразмерной температуры катализатора (1), газа (2) и степени превращения (3) по пространственно-временной переменной при $u_0 = 0.25$ м/с и $T_\infty = 1299.9855476677$ К ($\omega = -0.0000145$, $V_f = -0.38 \cdot 10^{-8}$ м/с)

а затем достигает нулевого значения (состояния «стоячей» волны). При дальнейшем увеличении скорости потока волна движется в направлении фильтрации газа, скорость ее распространения положительная и все время растет. Для зависимости температуры за фронтом волны T_∞ от линейной скорости газа характерно то, что она всегда увеличивается с ростом скорости газа. При низких скоростях потока, когда $V_f < 0$, $T_\infty < T_0 + T_{ad}$, теплота реакции расходуется на прогрев холодного слоя катализатора. При высоких скоростях потока, когда $V_f > 0$, $T_\infty > T_0 + T_{ad}$, возникает так называемый «сверхадиабатический» режим, при котором часть энергии, запасенной в слое горячего катализатора, концентрируется в тепловой волне. Режим «стоячей» волны возникает при единственном значении скорости фильтрации газа. Это согласуется с аналогичными зависимостями, установленными ранее для квазигомогенной модели неподвижного слоя катализатора [2, 3]. Следует отметить, что режим «стоячей» волны только по внешним признакам и математическому описанию совпадает с обычным стационарным режимом. Его физическая природа существенно отличается от природы обычного стационарного режима. Режим «стоячей» волны неустойчив в том смысле, что малейшие возмущения параметров системы могут приводить к качественному изменению ее поведения, скорость волны может изменить свое направление. В то же время при вариации параметров системы структура волны сохраняется. Такие структурно-устойчивые динамические системы называют грубыми [9, 10]. Следует отметить, что обнаруженная в одной из замечательных пионерских работ по исследованию АВП в слое катализатора [17] целая область значений скоростей потока, при которых реализуется режим «стоячей» волны, в наших расчетах не наблюдается. Впрочем, авторы [17] сами отмечают, что расчеты проводились по нестационарной математической модели на ограниченных пространственном и временном интервалах при высоких входных температурах. Кроме того, в модели [17] учитывалась теплопроводность по газовой фазе, но коэффициенты тепло- и массообмена и теплопроводность каркаса были постоянными.

Если диаметр зерна катализатора увеличивается, то область низких скоростей газа, при которых волна движется против потока,

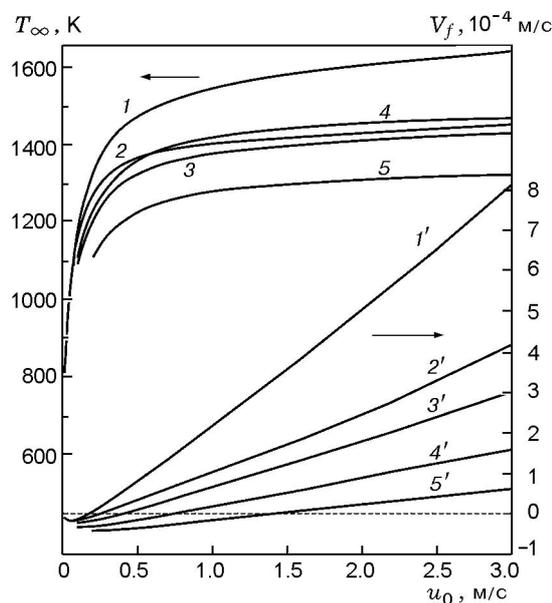


Рис. 4. Зависимости скорости волны ($1'-5'$) и температуры за фронтом волны ($1-5$) от скорости фильтрации газа при различных значениях параметров:

$1, 1' — d = 3$ мм, $k_0 = 48.52 \cdot 10^6$ моль/($\text{м}^3 \cdot \text{атм} \cdot \text{с}$), $T_0 = 300$ К, $T_{ad} = 1000$ К; $2, 2' — d = 6$ мм, $k_0 = 48.52 \cdot 10^6$ моль/($\text{м}^3 \cdot \text{атм} \cdot \text{с}$), $T_0 = 300$ К, $T_{ad} = 1000$ К; $3, 3' — d = 6$ мм, $k_0 = 48.52 \cdot 10^6$ моль/($\text{м}^3 \cdot \text{атм} \cdot \text{с}$), $T_0 = 400$ К, $T_{ad} = 900$ К; $4, 4' — d = 6$ мм, $k_0 = 48.52 \cdot 10^6$ моль/($\text{м}^3 \cdot \text{атм} \cdot \text{с}$), $T_0 = 400$ К, $T_{ad} = 1000$ К; $5, 5' — d = 6$ мм, $k_0 = 1.52 \cdot 10^8$ моль/($\text{м}^3 \cdot \text{атм} \cdot \text{с}$), $T_0 = 400$ К, $T_{ad} = 900$ К

также увеличивается (кривые 1, 2 на рис. 4). Скорость фронта и температура за фронтом волны уменьшаются во всем диапазоне скоростей фильтрации газа. Этот эффект связан с уменьшением интенсивности процессов тепло- и массопереноса между фазами и увеличением продольной теплопроводности каркаса.

Увеличение входной температуры приводит к расширению области скоростей газа, при которых волна движется против потока $V_f < 0$ (кривая 4 на рис. 4). Естественно, что увеличение входной температуры также приводит к увеличению температуры за фронтом волны.

При уменьшении температуры адиабатического разогрева смеси область значений скоростей газа для волн, движущихся против потока ($V_f < 0$), уменьшается (кривая 3 на рис. 4). При этом скорость фронта и температура за фронтом волны увеличиваются во всем диапазоне скоростей газа.

Увеличение константы скорости реакции расширяет область значений скорости газа для волн, движущихся против потока (кривая 5 на рис. 4). При этом температура за фронтом волны и скорость фронта уменьшаются для всех значений линейной скорости газа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках приближения двухфазной модели неподвижного слоя катализатора построенная математическая модель автоволновых процессов, учитывающая изменение коэффициентов межфазного тепло- и массообмена и теплопроводности каркаса в зависимости от текущих значений параметров системы. Построенная модель представляет собой систему трех обыкновенных нелинейных дифференциальных уравнений. Методами качественного и численного анализа исследован характер поведения траекторий динамической системы. Установленные особенности поведения фазовых траекторий позволили сформулировать вариационную задачу и предложить эффективную методику поиска единственной, физически содержательной фазовой траектории, соответствующей автоволновому решению задачи.

Проведен цикл численных исследований автоволновых процессов в неподвижном слое катализатора и выявлен ряд общих закономерностей в поведении автоволн при изменении параметров. Установленные закономерности показывают принципиальную возможность и различные пути стабилизации автоволнового процесса. В то же время многопараметричность динамической системы, возможные качественные изменения в ее поведении при вариации параметров требуют при разработке конкретных технологических процессов ориентированных вычислительных экспериментов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Распространение** тепловых волн в гетерогенных средах / Под ред. Ю. Ш. Матроса. Новосибирск: Наука, 1988.
2. **Герасев А. П.** Неравновесная термодинамика автоволновых процессов в слое катализатора // Успехи физ. наук. 2004. Т. 174, № 10. С. 1061–1087.
3. **Герасев А. П.** Неравновесная термодинамика тепловых волн в слое катализатора. Функционал автоволнового решения // Физика горения и взрыва. 2000. Т. 36, № 3. С. 51–59.
4. **Акрамов Т. А., Белоносов В. С., Зеленик Т. И. и др.** Математические основы моделирования каталитических процессов. Обзор // Теор. основы хим. технологии. 2000. Т. 34, № 3. С. 295–306.
5. **Киселев О. В., Матрос Ю. Ш., Чумакова Н. А.** Явление распространения теплового фронта в слое катализатора // Распространение тепловых волн в гетерогенных средах. Новосибирск: Наука, 1988. С. 145–203.
6. **Футько С. И.** О механизме ограничения максимальных температур в волнах фильтрационного горения газов // Физика горения и взрыва. 2003. Т. 39, № 2. С. 15–25.
7. **Wakao N., Kaguei S., Funazkri T.** Effect of fluid dispersion coefficients on particle-to fluid heat transfer coefficients in packed beds. Correlation of Nusselt numbers // Chem. Eng. Sci. 1979. V. 34. P. 325–336.
8. **Аэров М. Э., Тодес О. М., Наринский Д. А.** Аппараты со стационарным зернистым слоем: Гидравлические и тепловые основы работы. Л.: Химия, 1979.
9. **Качественная** теория динамических систем второго порядка / А. А. Андронов, Е. А. Леонтович, И. И. Гордон, А. Г. Майер. М.: Наука, 1976.
10. **Баутин Н. Н., Леонтович Е. А.** Методы и приемы качественного исследования динамических систем на плоскости. М.: Наука, 1976.
11. **Арнольд В. И.** Обыкновенные дифференциальные уравнения. М.: Наука, 1984.
12. **Математическая** теория горения и взрыва / Я. Б. Зельдович, Г. И. Баренблатт, В. Б. Либрович, Г. М. Махвиладзе. М.: Наука, 1980.
13. **Мержанов А. Г., Хайкин Б. И.** Теория волн горения в гомогенных средах. М.: Ин-т структурной макрокинетики РАН, Черноголовка, 1992. С. 160.
14. **Баренблатт Г. И.** Подобие, автомодельность и промежуточная асимптотика. Л.: Гидрометеоиздат, 1978.
15. **Герасев А. П.** Неравновесная термодинамика автоволн ламинарного горения при произвольном числе Льюиса // Физика горения и взрыва. 2004. Т. 40, № 1. С. 64–74.
16. **Дробышев В. И.** Численное исследование гибридных волн горения в аппаратах сложной геометрии // Физика горения и взрыва. 2005. Т. 41, № 3. С. 52–57.
17. **Rhee H.-K., Lewis R. P., Amundson N. R.** Creeping profiles in catalytic fixed bed reactors. Continuous models // Ind. Eng. Chem. Fundam. 1974. V. 13, N 4. P. 317–323.

Поступила в редакцию 21/XII 2005 г.