

## ГИБРИДНЫЕ АВТОВОЛНЫ ПРИ ФИЛЬТРАЦИОННОМ ГОРЕНИИ ГАЗОВ В СЛОЕ КАТАЛИЗАТОРА

А. П. Герасев

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

Построена математическая модель автоволновых процессов в гетерогенной среде с химическими реакциями в газовой фазе и на катализаторе. Коэффициенты межфазного тепло- и массообмена и теплопроводности твердой фазы определяются по текущим значениям параметров системы. Модель описывает три вида автоволн: при фильтрационном горении газов в режиме низких скоростей, с каталитической реакцией и гибридные. Методами качественного и численного анализа исследован характер поведения фазовых траекторий динамической системы и разработана эффективная методика поиска физически содержательного автоволнового решения задачи. Проведено численное исследование закономерностей распространения автоволн фильтрационного горения газов и гибридных автоволн, изучено влияние параметров системы на основные технологические характеристики автоволновых процессов.

Ключевые слова: гибридная автоволна, фильтрационное горение газов, математическая модель, скорость фронта.

### ВВЕДЕНИЕ

Квазигомогенная (однотемпературная) модель автоволновых процессов (АВП) в распределенных активных гетерогенных средах является одной из простейших (базовых) моделей. В рамках предположений этой модели удалось глубоко разобраться в основном механизме распространения автоволн в гетерогенных средах, проникнуть в суть самоорганизации протекающих процессов [1]. Однако для практических приложений несомненный интерес представляет учет процессов тепло- и массопереноса между фильтрующимся потоком реагентов и неподвижной фазой (катализатором), что существенно усложняет задачу [2–6]. Более того, в рамках квазигомогенной модели невозможно описать температурную гетерогенность фаз, особенно ярко проявляющуюся при фильтрационном горении газов (ФГГ) [2–5]. Большая тепловая инерционность твердой фазы обуславливает повышенную структурную устойчивость автоволн, внутренняя рекуперация тепла позволяет разрабатывать нетрадиционные методы осуществления технологических процессов. Многопараметричность рассматриваемой системы требует поиска оптимальных условий проведения АВП, но в то же время обеспечивает управляемость технологическим процессом.

В связи с запросами развивающейся водородной энергетики, получения жидких углево-

дородных топлив и других продуктов нефтехимии [7] в настоящее время разрабатываются процессы ФГГ в режиме низких скоростей. При этом предполагается использование ультрабогатых смесей метана с кислородом или воздухом (с содержанием метана, превышающим верхний концентрационный предел воспламенения) [8]. Проводится исследование также и некаталитического парциального окисления углеводородов в режимах гомогенного горения в различных реакторах [9]. Очевидно, что использование катализатора приведет к более мягкому протеканию этого процесса при более низких температурах. Поэтому возрастает интерес к исследованию распространения гибридных автоволн (с одновременно идущими во фронте газофазной и гетерогенной реакциями [4, 5]). При разработке конкретных технологических устройств необходимо также ответить на вопросы термостабильности катализатора и срока его эксплуатации.

Целью работы является построение и анализ математической модели АВП в гетерогенной среде с химическими реакциями в газовой фазе и на катализаторе, учитывающей влияние параметров системы на процессы тепло- и массообмена между фазами и теплопроводность твердой фазы. При этом основное внимание уделено построению фазового портрета динамической системы и разработке методики решения задачи, описывающей распространение

трех видов автоволн: ФГГ, с каталитической реакцией и гибридных. В данной работе приведены также результаты исследований влияния параметров системы на характеристики распространения автоволн ФГГ и гибридных автоволн.

### МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ АВТОВОЛНОВЫХ ПРОЦЕССОВ

Для описания нестационарного процесса химического превращения веществ в активной пористой среде (катализаторе) примем приближение двухфазной модели. Эта модель учитывает конвективный поток реакционной газовой смеси через пористую среду; теплопроводность твердой фазы; химические реакции в газовой фазе и на катализаторе, являющиеся источником тепла; процессы тепло- и массообмена между фазами. Процессы тепло- и массопереноса внутри зерна катализатора предполагаются настолько интенсивными, что различие концентраций веществ и температур внутри зерна катализатора пренебрегаем. Пренебрегаем также диффузией, теплопроводностью и градиентом давления в газовой фазе. Тогда одномерные уравнения материального и теплового баланса имеют вид:

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

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

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

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

Здесь  $c_p$ ,  $c_s$  — удельные теплоемкости газа и твердой фазы (катализатора);  $T_s$ ,  $T_g$  — температуры твердой и газовой фаз;  $\rho_g = \sum_{i=1}^n \rho_{g,i}$ ,  $\rho_s$  — плотности газа и твердой фазы;  $\rho_{g,i}$  и  $\rho_{s,i}$  — плотность  $i$ -го реагента в

газовой фазе и в порах катализатора;  $u = \frac{1}{\rho_g} \sum_{i=1}^n \rho_{g,i} u_i$ ,  $u_i$  — среднemasсовая линейная скорость газа и линейная скорость  $i$ -го реагента в расчете на полное сечение слоя;  $\lambda = \lambda_0 + (32\varepsilon\sigma_s d/9(1 - \varepsilon))T_s^3$  — коэффициент теплопроводности пористой среды с учетом излучения [3];  $\lambda_0$  — эффективный коэффициент теплопроводности пористой среды;  $\sigma_s$  — 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 [3, 10];  $\lambda_g = 0.00287 \times T_g^{0.5} - 0.0235$  — коэффициент теплопроводности газа;  $\text{Re} = \rho_g u d / \mu$  — число Рейнольдса;  $\mu = (1.62 \cdot T_g^{0.5} - 9.6) \cdot 10^{-6}$  — динамическая вязкость газа;  $\text{Pr}$  — число Прандтля;  $\beta_V$  — коэффициент межфазного массообмена ( $\beta_V = \alpha_V / \rho_g c_p$  при числе Льюиса  $\text{Le} = \rho_g c_p D_g / \lambda_g = 1$ );  $D_g$  — коэффициент диффузии газа;  $\chi_i$  — стехиометрический коэффициент при  $i$ -м компоненте, участвующем в химической реакции;  $M_i$  — молекулярная масса  $i$ -го компонента;  $i = 1, \dots, n$ ,  $n$  — число компонентов смеси;  $Q$  — тепловой эффект реакции;  $v_g$ ,  $v_s$  — скорости химических реакций в газовой фазе и на катализаторе, моль  $\cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ ;  $t$  — время;  $l$  — продольная координата;  $\varepsilon$ ,  $\varepsilon_s$  — пористость слоя и зерна катализатора.

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 гетерогенный слой;  $T_0$  — входная температура газа;  $L$  — длина гетерогенного слоя.

Рассмотрим для простоты химическое превращение вещества типа  $A \rightarrow B$ , которое протекает как на поверхности катализатора внутри твердой фазы, так и в объеме между зернами твердой фазы — в газовой фазе. Скорости этих реакций будем описывать следующими выражениями:

$$v_s = k_{0,s} \exp\left(-\frac{E_s}{RT_s}\right) p_{s,A} = k_{0,s} \exp\left(-\frac{E_s}{RT_s}\right) p y_s, \quad (7)$$

$$v_g = k_{0,g} \exp\left(-\frac{E_g}{RT_g}\right) p_{g,A} = k_{0,g} \exp\left(-\frac{E_g}{RT_g}\right) p y_g, \quad (8)$$

где  $k_{0,s}$ ,  $k_{0,g}$  — предэкспоненциальные множители каталитической и газофазной реакций;  $E_s$ ,  $E_g$  — энергии активаций каталитической и газофазной реакций;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $p_{s,A}$ ,  $p_{g,A}$  — парциальные давления реагента А в порах катализатора и в газовой фазе;  $p$  — давление;  $y_s = \rho_{s,A}/\rho_{s,g}$ ,  $y_g = \rho_{g,A}/\rho_g$  — массовые (молярные) доли исходного реагента в порах катализатора и в газовой фазе;  $p_{s,A} = \rho_{s,A} RT_s/M_A = \rho_{s,g} y_s RT_s/M_A$ ,  $p_{g,A} = \rho_{g,A} RT_g/M_A = \rho_g y_g RT_g/M_A$ .

Если процесс массообмена между газовой фазой и катализатором протекает достаточно интенсивно и в порах катализатора содержится малое количество газа ( $\varepsilon_s$  мало), то целесообразно предположить квазистационарность 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, получим уравнение сохранения массы вещества

$$\varepsilon \frac{\partial \rho_g}{\partial t} = -\frac{\partial(\rho_g u)}{\partial l}, \quad (9)$$

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

Математическим обоснованием существования автоволн служит существование в автомодельной системе специальных траекторий, соединяющих стационарные (особые) точки динамической системы. Решение поставленной задачи, имеющее вид бегущей волны

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

$$y_g = y_g(l - V_f t),$$

будем искать в классе гладких ограниченных функций. Здесь  $V_f$  — скорость движения волны. Если такое стационарное решение существует, то в подвижной системе координат, связанной с движущимся фронтом ( $\xi = l - V_f t +$

const,  $\partial/\partial t = -V_f d/d\xi$ ), система (1)–(6) с учетом (7)–(9) сводится к следующей стационарной задаче:

$$(1 - \varepsilon) c_s \rho_s V_f \frac{dT_s}{d\xi} + (1 - \varepsilon) \frac{d}{d\xi} \lambda \frac{dT_s}{d\xi} = \alpha_V (T_s - T_g) - \frac{Q k_s p \beta_V T_s y_g}{(k_s RT_s + \beta_V) T_g}, \quad (10)$$

$$c_p \rho_g u \frac{dT_g}{d\xi} - \varepsilon c_p \rho_g V_f \frac{dT_g}{d\xi} = \alpha_V (T_s - T_g) + Q k_g p y_g, \quad (11)$$

$$\frac{d}{d\xi} (\rho_g u y_g - \varepsilon \rho_g V_f y_g) = - \left( \frac{k_s \beta_V T_s}{(k_s RT_s + \beta_V) T_g} + k_g \right) M_A p y_g, \quad (12)$$

$$\xi \rightarrow -\infty: \quad T_s \rightarrow T_0, \quad T_g \rightarrow T_0, \quad y_g \rightarrow 1, \quad (13)$$

$$\xi \rightarrow +\infty: \quad T_s \rightarrow T_\infty, \quad T_g \rightarrow T_\infty, \quad y_g \rightarrow 0, \quad (14)$$

$$\text{где } k_s = k_{0,s} \exp\left(-\frac{E_s}{RT_s}\right) (1 - \varepsilon),$$

$$k_g = k_{0,g} \exp\left(-\frac{E_g}{RT_g}\right) \varepsilon.$$

Здесь для простоты принято, что в исходной реакционной смеси отсутствуют продукты реакции и инертные газы. Скорость движения фронта  $V_f$  является собственным значением краевой задачи (10)–(14), которое подлежит определению. Температура за фронтом волны  $T_\infty$  также является неизвестным параметром.

В подвижной системе координат уравнение неразрывности (9) имеет вид  $d(\rho_g(u - \varepsilon V_f))/d\xi = 0$ , откуда с учетом условий (13) следует, что  $\rho_g u (1 - \varepsilon V_f/u) = \rho_{g,0} u_0 (1 - \varepsilon V_f/u_0)$ . Поэтому в дальнейшем достаточно определить значения параметров  $\rho_{g,0}$  и  $u_0$ .

Система уравнений (10)–(12) имеет первый интеграл

$$(1 - \varepsilon) \left( \lambda \frac{dT_s}{d\xi} + c_s \rho_s V_f T_s \right) - \rho_g u \left( 1 - \varepsilon \frac{V_f}{u} \right) \left( c_p T_g + \frac{Q}{M_A} y_g \right) = \text{const.} \quad (15)$$

Удобно ввести следующие безразмерные переменные и параметры:

$$\begin{aligned}\theta &= \frac{T_s - T_0}{T_f} \quad (T_f = T_\infty - T_0), \quad \zeta = \frac{T_g - T_0}{T_f}, \\ r &= \xi \frac{c_p \rho_{g,0} u_0}{\lambda_0}, \quad \omega = \gamma \frac{V_f}{u_0}, \quad \gamma = \frac{(1 - \varepsilon) c_s \rho_s}{c_p \rho_{g,0}} + \varepsilon, \\ \theta_b &= \frac{Q}{c_p M_A T_f} = \frac{T_{ad}}{T_f}, \quad K_1 = \frac{\lambda_0}{(c_p \rho_{g,0} u_0)^2}, \\ \alpha &= \frac{\varepsilon}{\gamma}, \quad x = 1 - y_g, \quad K_2 = K_1 c_p M_A r.\end{aligned}\quad (16)$$

Здесь  $T_{ad} = Q/c_p M_A$  — температура адиабатического разогрева реакционной смеси (адиабатическая температура свободно распространяющегося плоского пламени).

С учетом безразмерных переменных (16) уравнение (15) перепишем в виде

$$\begin{aligned}(1 - \varepsilon) \frac{\lambda}{\lambda_0} \frac{d\theta}{dr} &= (1 - \alpha\omega) \left( \zeta + \frac{T_0}{T_f} - \theta_b x \right) - \\ &- (\omega - \alpha\omega) \left( \theta + \frac{T_0}{T_f} \right) + \text{const},\end{aligned}\quad (17)$$

граничные условия (13) и (14) примут вид:

$$r \rightarrow -\infty: \quad \theta \rightarrow 0, \quad \zeta \rightarrow 0, \quad x \rightarrow 0, \quad (18)$$

$$r \rightarrow +\infty: \quad \theta \rightarrow 1, \quad \zeta \rightarrow 1, \quad x \rightarrow 1. \quad (19)$$

Из уравнения (17) и условий (18) следует

$$\text{const} = -(1 - \omega) T_0 / T_f. \quad (20)$$

Тогда из уравнения (17) с учетом (20) и граничных условий (19) можно получить интегральный энергетический баланс, устанавливающий взаимно однозначное соответствие между параметрами  $\omega$  и  $\theta_b$ :

$$\omega = \frac{1 - \theta_b}{1 - \alpha\theta_b}, \quad \theta_b = \frac{1 - \omega}{1 - \alpha\omega}. \quad (21)$$

Таким образом, задача (10)–(14) с учетом (16)–(21) примет вид:

$$\frac{d\theta}{dr} = \frac{(1 - \alpha\omega)\lambda_0}{(1 - \varepsilon)\lambda(\theta)} [\theta_b(\theta - x) - (\theta - \zeta)], \quad (22)$$

$$\frac{d\zeta}{dr} = \frac{K_1 \alpha_V(\zeta)}{1 - \alpha\omega} (\theta - \zeta) + \frac{\theta_b K_2 k_g(\zeta)}{1 - \alpha\omega} (1 - x), \quad (23)$$

$$\begin{aligned}\frac{dx}{dr} &= \frac{K_2}{1 - \alpha\omega} \times \\ &\times \left( \frac{k_s(\theta)\beta_V(\zeta)(T_0 + T_f\theta)}{[k_s(\theta)R(T_0 + T_f\theta) + \beta_V(\zeta)](T_0 + T_f\zeta)} + \right. \\ &\left. + k_g(\zeta) \right) (1 - x),\end{aligned}\quad (24)$$

$$r \rightarrow -\infty: \quad \theta \rightarrow 0, \quad \zeta \rightarrow 0, \quad x \rightarrow 0, \quad (25)$$

$$r \rightarrow +\infty: \quad \theta \rightarrow 1, \quad \zeta \rightarrow 1, \quad x \rightarrow 1. \quad (26)$$

Значение  $\omega(\theta_b(T_\infty))$  заранее неизвестно, оно отыскивается в ходе решения задачи. Из энергетического баланса (21) следует, что допустимой областью значений параметра  $\omega$  является интервал  $(-\infty, 1)$ , так как  $\alpha < 1$ .

## МЕТОДИКА РЕШЕНИЯ ЗАДАЧИ

Рассмотрим качественное поведение динамической системы (22)–(24). Заметим, что методы и приемы качественного исследования динамических систем на плоскости изложены в [11, 12], а топологическая классификация линейных систем с ненулевыми вещественными частями собственных чисел в случае пространства размерностью не более трех проведена полностью [13]. Система уравнений (22)–(24) автономна, ее решения могут быть представлены траекториями, соединяющими особые (стационарные) точки трехмерного фазового пространства. Вопросы существования и единственности решений систем нелинейных обыкновенных дифференциальных уравнений, описывающих каталитические и фильтрационные автоволны, обсуждались в работах [14–16]. Идеи доказательств восходят к работе [17]. Следует подчеркнуть, что при этом используется известный принцип обрезания кинетической функции, в соответствии с которым скорость реакции принимается равной нулю в окрестности начальной температуры [17–19]. Вообще говоря, эта искусственная процедура нарушает непрерывность и дифференцируемость функций. Если такую процедуру не вводить, то при любом значении скорости волны  $\omega < 1$  сепаратрисные траектории будут соединять особую точку на  $+\infty$  с особыми точками, расположенными при  $T = 0$  К. При этом часть

фазовых траекторий пройдет вблизи точки, заданной граничными условиями на  $-\infty$ . Из математически равноправного семейства траекторий только одна удовлетворяет процедуре обрезания кинетической функции, эта траектория и принимается за физически содержательное решение задачи. Согласно теореме о существовании решений системы обыкновенных дифференциальных уравнений (через каждую (не особую) точку области проходит единственная интегральная кривая), такая траектория является единственной.

Вычислительные эксперименты также позволяют ответить на вопросы качественного поведения фазовых траекторий даже в случае зависимости коэффициентов тепло- и массообмена и теплопроводности от текущего значения параметров системы. Заметим, что при качественном исследовании модели учет этих зависимостей создает существенные трудности.

Состояния равновесия (особые точки) динамической системы определяются пересечением нуль-изоклин (главных изоклин). Трехмерное фазовое пространство  $(\theta, \zeta, x)$  динамической системы (22)–(24) имеет четыре нуль-изоклины. Нуль-изоклиной уравнения (22) является поверхность  $\theta = (\zeta - \theta_b x)/(1 - \theta_b)$ , а в случае «стоячей» волны ( $\theta_b = 1$ ) — плоскость  $x = \zeta$ . Нуль-изоклиной уравнения (23) является поверхность, которая в отсутствие газофазной реакции является плоскостью  $\theta = \zeta$ . Уравнение (24) имеет две нуль-изоклины, одна из которых — плоскость  $x = 1$ . Особая точка при  $r \rightarrow +\infty$  является трехмерным седлом [13]. Матрица линеаризованной системы (22)–(24) 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 [13].

Анализ векторного поля системы (22)–(24) показал, что при  $r \rightarrow +\infty$  в трехмерное седло входит двумерное инвариантное многообразие, представляющее собой при каждом значении  $\omega$  однопараметрическое семейство траекторий [14]. Решения системы уравнений (22)–(24) при всех  $r$  имеют физический смысл только при положительных температурах и концентрациях

реагентов и не могут пересечь нуль-изоклину (плоскость)  $x = 1$ . Условия (25), означающие отсутствие химического превращения при входных температурах, не согласуются с законом Аррениуса. Поскольку скорость химической реакции при входной температуре исчезающе мала, применяется принятая в теории горения искусственная процедура «обрезки» (обращения в нуль) скорости реакции при низких температурах [2, 14–19]. 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 [20].

В работе [1] при исследовании динамической системы второго порядка изменялась параметризация на траекториях: система уравнений интегрировалась в направлении, противоположном направлению векторного поля (в «обратном времени»). Напомним, что в теории динамических систем часть целой траектории, включающей в себя одну из особых точек, называют полутраекторией [11, 12]. Особая точка динамической системы (22)–(24) при  $r \rightarrow +\infty$  имеет два отрицательных вещественных собственных числа, поэтому для расчета входящих в трехмерное седло полутраекторий необходимо также варьировать направление собственного вектора. Аналогичная задача рассматривалась в [6], где вычислительные эксперименты показали, что изменение параметризации на траекториях не приводит к желаемым результатам. Причиной являлось сжатие целой поверхности фазовых траекторий в особую точку при  $r \rightarrow +\infty$ . С учетом качественных особенностей поведения фазовых полутраекторий и разработанной в [6] методики расчета каталитической автоволны был поставлен вопрос о возможности использования этой методики и для расчета автоволны ФГГ и гибридной автоволны.

Известно, что для системы обыкновенных дифференциальных уравнений можно найти решение задачи Коши (начальной задачи), удовлетворяющее заданным начальным условиям. Напомним, что скорость фронта  $\omega$  (температура  $T_\infty$ ) заранее неизвестна. Поэтому, произвольно выбрав значение температуры  $T_\infty$  для системы (22)–(24), можно отыскать решение задачи Коши с начальными условиями  $(\theta_0, \zeta_0, x_0)$ . Однако рассчитанная траекто-

рия может не прийти в точку  $(1, 1, 1)$ , т. е. не быть решением поставленной задачи. Очевидно, что искомые полутраектории, входящие при  $r \rightarrow +\infty$  в трехмерное седло  $(1, 1, 1)$ , должны удовлетворять искусственной процедуре «обрезки» скорости реакции при низких температурах и 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 ( $0 < \theta_0 < \theta_c$ ,  $0 < \zeta_0 < \zeta_c$ ).

Численное интегрирование динамической системы (22)–(24) 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);  $E_s/R = 10000$  К;  $E_g/R = 15640$  К;  $Q/M_A c_p = T_{ad} = 1000$  К;  $p = 1$  атм;  $\lambda_0 = 1$  Вт/(м·К);  $M_A = 0.02898$  кг/моль;  $T_0 = 300$  К;  $d = 1 \div 10$  мм;  $k_{0,s} = 5.177 \cdot 10^7$  моль/(м<sup>3</sup>·с·атм);  $k_{0,g} = 8.12 \cdot 10^9$  моль/(м<sup>3</sup>·с·атм);  $\rho_0 = 1.177$  кг/м<sup>3</sup>;  $\rho_s = 3150$  кг/м<sup>3</sup>;  $\varepsilon = 0.49$ . Следует отметить, что текущие значения коэффициентов тепло- и массообмена, рассчитанные по приведенным выше соотношениям [3, 10], ненамного отличаются от значений, рассчитанных по хорошо известным соотношениям [21].

Рассмотрим автоволны ФГГ, для чего в задаче (22)–(26) достаточно положить скорость каталитической реакции равной нулю ( $k_{0,s} = 0$ ). На рис. 1 приведены траектории системы (22)–(24) и их проекции на плоскости трехмерного фазового пространства для значений температуры  $T_\infty = 1637.49$  и  $1637.50$  К. Видно, что изображающая точка движется от начальных данных, выбранных в окрестности точки  $(0, 0, 0)$ , к особой точке  $(1, 1, 1)$ . Далее проходит вблизи этой точки и поворачивает либо в сторону возрастания температуры газа ( $\zeta$ ) и твердой фазы ( $\theta$ ) (см. рис. 1, а), либо в сторону их уменьшения (рис. 1, б). При этом траектории на участке от точки  $(0, 0, 0)$  до точки  $(1, 1, 1)$  расположены очень близко 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 при низких температу-

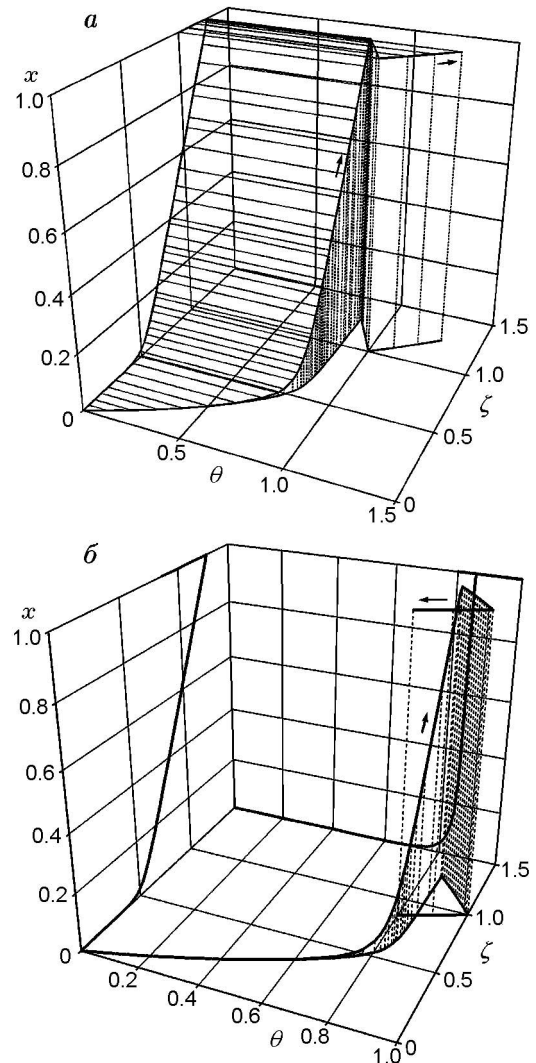


Рис. 1. Фазовые траектории динамической системы (22)–(24) и их проекции на плоскости фазового пространства для автоволны ФГГ ( $k_{0,s} = 0$ ) при  $u_0 = 0.26$  м/с и  $T_\infty = 1637.49$  К (а) и  $T_\infty = 1637.50$  К (б)

рах. Варьирование значений начальных температур в некотором диапазоне  $0 < \theta_0 < \theta_c$ ,  $0 < \zeta_0 < \zeta_c$  при  $x_0 = 0$  показало, что результаты расчетов практически не зависят от их значения, т. е. рассчитанные траектории расположены очень близко друг к другу и движение изображающих точек по ним на участке между точками  $(0, 0, 0)$  и  $(1, 1, 1)$  практически не различается. Но с математической точки зрения это различные траектории. После прохождения окрестности особой точки  $(1, 1, 1)$  поведение траекторий качественно различается, изображающие точки движутся в разных на-

правлениях. На этих участках траекторий степень превращения остается близкой к единице, траектории стелятся вдоль поверхности нуль-изоклины  $x = 1$ , но саму поверхность не пересекают.

Для наглядности изложения методики поиска автоволнового решения задачи спроектируем рассчитанные при различных значениях  $T_\infty$  фазовые траектории динамической системы на плоскость  $(\theta, \zeta)$  (рис. 2). Если выбраны относительно большие значения температуры  $T_\infty$ , то входящие в трехмерное седло  $(1, 1, 1)$  сепаратрисные траектории не удовлетворяют процедуре «обрезки» скорости реакции (на рис. 2 не показаны). Так как скорость фронта (температура  $T_\infty$ ) заранее неизвестна и выбрана произвольно, то однопараметрическое семейство (двумерное многообразие) сепаратрисных траекторий может и не проходить вблизи точки, заданной граничными условиями на  $-\infty$ . Тогда ни одна траектория из семейства сепаратрисных траекторий не будет удовлетворять процедуре обрезания кинетической функции. Те траектории, которые удовлетворяют этой процедуре, не достигают значения температуры  $T_\infty$  (например, кривая 1 на

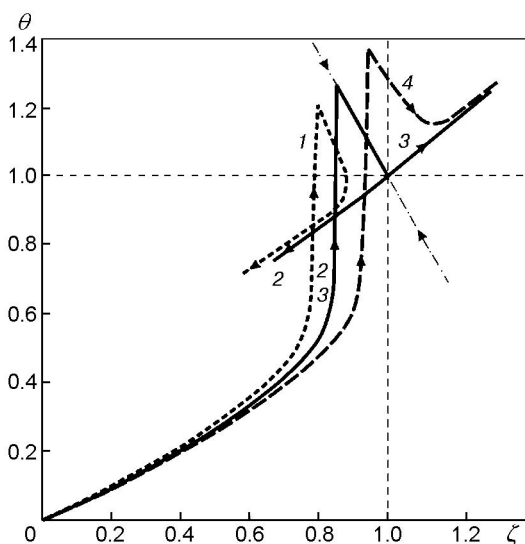


Рис. 2. Проекция фазовых траекторий системы (22)–(24) на плоскость  $(\theta, \zeta)$  для автоволны ФГГ ( $k_{0,s} = 0$ ) при  $u_0 = 0.26$  м/с и значениях температуры  $T_\infty = 1700$  (1), 1637.4951892 (2), 1637.4951893 (3), 1550 (4):

штрихпунктирная линия — проекция собственного вектора линеаризованной системы, соответствующего наибольшему значению собственного отрицательного числа

рис. 2). При уменьшении температуры  $T_\infty$  до некоторого значения траектории будут проходить все ближе к особой точке  $(1, 1, 1)$  (кривая 2 на рис. 2). Вблизи этой особой точки движение по траекториям направлено в сторону уменьшения температур газа и катализатора. Если выбраны относительно низкие значения температуры  $T_\infty$ , 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 твердой фазы достигает значения температуры  $T_\infty$  и продолжает далее увеличиваться (например, кривая 4 на рис. 2). Если в этом случае увеличивать температуру  $T_\infty$  до некоторого значения, то траектории будут проходить все ближе к особой точке  $(1, 1, 1)$  (кривая 3 на рис. 2). Для траекторий, представленных кривыми 2 и 3, различие температур  $T_\infty$  составляет  $10^{-7}$  К. Эти, вообще говоря, различные траектории на участке между точками  $(0, 0, 0)$  и  $(1, 1, 1)$  изображены на рис. 2 в виде одной кривой. Обе эти траектории приближаются к особой точке  $(1, 1, 1)$  в направлении собственного вектора, соответствующего наибольшему значению отрицательного собственного числа. Далее после прохождения окрестности особой точки эти траектории расходятся в разные стороны в направлении собственного вектора, соответствующего положительному собственному числу. На траектории, представленной кривой 2 на рис. 2, максимальная температура твердой фазы незначительно меньше температуры  $T_\infty$ , но этого достаточно, чтобы после прохождения в окрестности особой точки и дальнейшего удаления от нее температуры газа и твердой фазы уменьшались. На траектории, представленной кривой 3 на рис. 2, температуры газа и твердой фазы увеличиваются и после прохождения окрестности особой точки. Следовательно, выбрав новое значение температуры  $T_\infty$  между двумя уже известными значениями, можно рассчитать траекторию, которая будет проходить ближе к особой точке, чем хотя бы одна из предыдущих. Этот процесс можно продолжать, пока два последовательных приближения не совпадут на заданное число знаков. Учитывая небольшие временные затраты на интегрирование, значения температур определяли с точностью  $10^{-10}$  К. В то же время при дальнейшем обсуждении результатов найденные значения температур округля-

лись до 0.1 К, поскольку это не приводит к потери смысла. Следует отметить, что 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 [17].

Интересно отметить, что АВП при протекании только каталитической реакции исследованы в [6], где показано, что искомые траектории приближались к особой точке (1, 1, 1) в направлении собственного вектора, соответствующего максимальному значению отрицательного собственного числа. Характерной особенностью траекторий, описывающих автоволны ФГГ, является резкое повышение температуры газа в зоне интенсивного протекания газозафазной реакции до значений, существенно превышающих  $T_\infty$ . Это отражается в качественном различии характера приближения траекторий к особой точке (1, 1, 1).

## РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА

Проведем анализ структуры фронта автоволны ФГГ. На рис. 3 приведены профили безразмерной температуры газа, твердой фазы и степени превращения в автоволне ФГГ ( $k_{0,s} = 0$ ) по пространственно-временной переменной  $r$  при скорости фильтрации газа  $u_0 = 0.26$  м/с. При этом были найдены значения температуры

и скорости фронта:  $T_\infty = 1637.5$  К,  $\omega = 0.252$ ,  $V_f = 0.787 \cdot 10^{-4}$  м/с. Видно, что в зоне прогрева температура газа ниже температуры твердой фазы. По мере повышения температуры газа скорость газозафазной реакции возрастает, и температура газа превышает не только текущее значение температуры твердой фазы, но и достигает некоторого максимального значения ( $T_{\max} = 2007$  К). Далее, когда реагент практически израсходован, температура монотонно уменьшается до значения  $T_\infty$ .

Представляет интерес оценить влияние каталитической реакции на изменение параметров АВП в гетерогенной среде. Для этого рассмотрим распространение гибридной автоволны, когда в системе протекают как газозафазная, так и каталитическая реакция при сохранении значений всех остальных параметров. На рис. 4 приведены профили безразмерной температуры газа, катализатора и степени превращения в гибридной автоволне по пространственно-временной переменной  $r$  при  $u_0 = 0.26$  м/с. При этом найдено значение температуры  $T_\infty = 1299.6$  К, которому соответствует скорость фронта  $\omega = -0.00039$  ( $V_f = -0.122 \cdot 10^{-6}$  м/с), а максимальная температура газа составила  $T_{\max} = 1322.2$  К. Видно, что в гибридной автоволне уменьшились ширина фронта и температурная гетерогенность фаз по сравнению с автоволной ФГГ. Если автоволна ФГГ распространялась в направлении

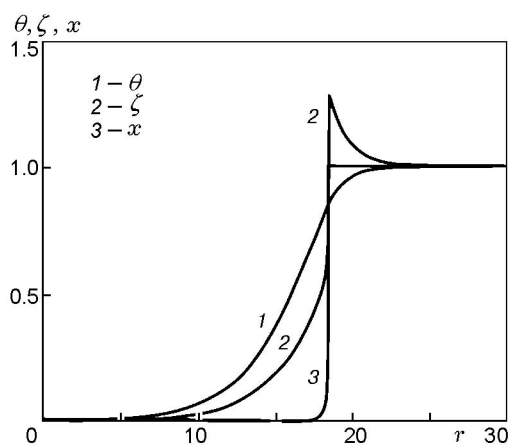


Рис. 3. Профили безразмерной температуры твердой фазы (1), газа (2) и степени превращения (3) по пространственно-временной переменной для автоволны ФГГ ( $k_{0,s} = 0$ ) при  $u_0 = 0.26$  м/с и  $T_\infty = 1637.5$  К ( $T_{\max} = 2007$  К,  $\omega = 0.252$ ,  $V_f = 0.787 \cdot 10^{-4}$  м/с)

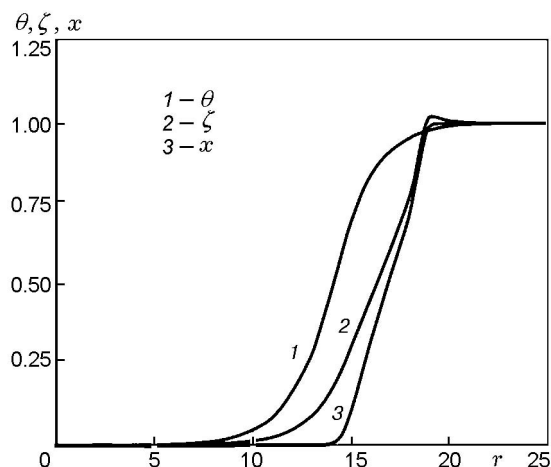


Рис. 4. Профили безразмерной температуры катализатора (1), газа (2) и степени превращения (3) по пространственно-временной переменной для гибридной автоволны при  $u_0 = 0.26$  м/с и  $T_\infty = 1299.6$  К ( $T_{\max} = 1322.2$  К,  $\omega = -0.00039$ ,  $V_f = -0.122 \cdot 10^{-6}$  м/с)



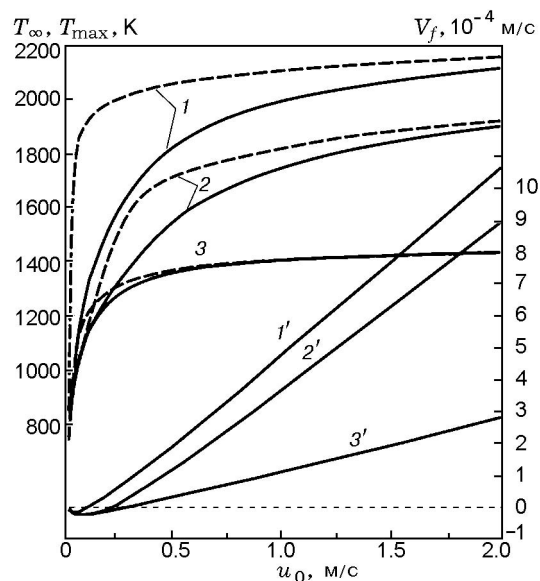


Рис. 5. Зависимость температуры за фронтом автоволны  $T_\infty$  (сплошная линия), максимальной температуры газа  $T_{\max}$  (штриховая линия) и скорости автоволны  $V_f$  ( $1'$ ,  $2'$ ,  $3'$ ) от скорости фильтрации газа для автоволны ФГГ ( $1$ ,  $1'$ ) и гибридной автоволны ( $2$ ,  $2'$  —  $d = 1$  мм,  $3$ ,  $3'$  —  $d = 6$  мм)

фильтрации газа, то гибридная автоволна распространяется навстречу потоку газа. Однако ее скорость настолько мала, что с практической точки зрения можно считать автоволну «стоячей». Как видно из формулы (21), для «стоячих» автоволн ( $\omega = 0$ ) температура за фронтом определяется суммой  $T_\infty = T_0 + T_{ad}$ . Это следует также и из физических соображений, поскольку единственным механизмом отвода тепла из зоны реакции для «стоячих» автоволн служит конвективный поток газа. При этом профиль температуры твердой фазы является монотонным, а процессы кондуктивной рекуперации тепла приводят к тому, что температура газа проходит через максимум. Отметим, что в случае «стоячих» автоволн небольшие изменения в значениях параметров системы могут привести к качественному изменению скорости распространения.

Ввиду большого количества параметров задачи в рамках одной работы невозможно провести полный анализ влияния этих параметров на основные технологические характеристики АВП в гетерогенных средах.

Рассмотрим отдельные примеры, дающие некоторое общее представление о закономерностях распространения фильтрационных и ги-

бридных автоволн. Для этого представим результаты численных исследований в виде зависимости скорости распространения фронта, максимальной температуры газа и температуры за фронтом автоволны от скорости фильтрации газа (рис. 5). Как видно из этого рисунка, зависимость скорости автоволны от скорости потока имеет характерный U-образный вид. Сначала по мере увеличения скорости газа скорость автоволны уменьшается (по абсолютной величине увеличивается), проходит через минимум, а затем увеличивается до нулевого значения («стоячая» волна). Далее скорость автоволны все время растет. При низких скоростях потока, когда  $V_f < 0$ ,  $T_\infty < T_0 + T_{ad}$ , теплота реакции расходуется на прогрев холодного слоя. При высоких скоростях газа, когда  $V_f > 0$ ,  $T_\infty > T_0 + T_{ad}$ , возникает так называемый сверхадиабатический режим, при котором часть энергии, запасенной в горячей твердой фазе (катализаторе), концентрируется в автоволне и  $T_\infty$  может существенно превысить значение  $T_0 + T_{ad}$ . Режим «стоячей» волны возникает при единственном значении скорости фильтрации газа. Следует отметить, что катализаторы при высоких температурах могут быстро терять свою активность (дезактивироваться). Если, например, при распространении гибридной волны каталитическая реакция прекратится, т. е. катализатор по каким-либо причинам дезактивируется, то возникнет автоволна ФГГ с более высокими значениями температур и скоростью распространения (см. кривые  $1$ ,  $1'$ ,  $3$ ,  $3'$  рис. 3). Уменьшение диаметра зерна катализатора приводит к увеличению интенсивности процессов тепло- и массопереноса между фазами и к уменьшению эффективной продольной теплопроводности слоя, что в итоге приводит при относительно больших скоростях фильтрации газа к увеличению скорости фронта и максимальной температуры катализатора (см. кривые  $2$ ,  $2'$ ,  $3$ ,  $3'$  рис. 5). В табл. 1 и 2 приведены значения температуры  $T_\infty$ , максимальной температуры газа и скорости движения фронта для фильтрационных и гибридных автоволн (ГА) при различных значениях диаметра зерна пористой среды (катализатора) и линейной скорости фильтрации газа. Видно, что для фильтрационных и гибридных автоволн при скорости фильтрации газа  $u_0 = 1.5$  м/с увеличение диаметра зерна твердой фазы (катализатора) приводит к снижению температуры  $T_\infty$  и скорости фронта.

Таблица 1  
Характеристики фильтрационных и гибридных автоволн при скорости фильтрации газа  $u_0 = 0.4$  м/с

Тип автоволны	$d$ , мм	$T_\infty$ , К	$T_{\max}$ , К	$V_f$ , $10^{-4}$ м/с
ФГГ	1	1577.1	1999.6	1.04
ГА		1492.7	1682.9	0.78
ФГГ	3	1725.8	2086	1.43
ГА		1435.9	1474.7	0.57
ФГГ	6	1768.2	2038.4	1.53
ГА		1346.2	1356.7	0.21
ФГГ	10	1780.2	1998.6	1.56
ГА		1288.1	1292.7	-0.058

Таблица 2  
Характеристики фильтрационных и гибридных автоволн при скорости фильтрации газа  $u_0 = 1.5$  м/с

Тип автоволны	$d$ , мм	$T_\infty$ , К	$T_{\max}$ , К	$V_f$ , $10^{-4}$ м/с
ФГГ	1	2125.5	2315.3	8.13
ГА		1845.6	1878.9	6.35
ФГГ	3	2110	2206.6	8.05
ГА		1577.6	1579.6	3.91
ФГГ	6	2067.7	2130.6	7.81
ГА		1422.1	1422.4	1.96
ФГГ	10	2031.5	2077.8	7.60
ГА		1343.3	1343.5	0.75

При  $u_0 = 0.4$  м/с картина не такая однозначная. С увеличением диаметра зерна твердой фазы (катализатора) температура  $T_\infty$  и скорость фронта для гибридных автоволн уменьшаются, а для автоволн ФГГ, наоборот, увеличиваются.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках приближения двухфазной модели гетерогенной среды построена математическая модель фильтрационных, каталитических и гибридных автоволн, учитывающая изменение коэффициентов межфазного тепло- и массообмена и теплопроводности твердой фазы в зависимости от текущего значения пара-

метров системы. Математическая модель представляет собой систему трех нелинейных обыкновенных дифференциальных уравнений. Методами качественного и численного анализа исследован характер поведения фазовых траекторий динамической системы. Разработана эффективная методика поиска единственного физически содержательного автоволнового решения задачи.

Проведен цикл численных исследований гибридных и фильтрационных автоволн, выявлен ряд общих закономерностей в характере их поведения в зависимости от значения параметров системы. Относительное движение фаз с сильно отличающимися теплофизическими свойствами, экзотермические реакции в газовой фазе и на катализаторе, конечный тепло- и массообмен между фазами создают в автоволнах большое разнообразие условий взаимодействия внутренних элементарных процессов. В результате в АВП проявляется ряд ярких эффектов, одним из которых является температурная гетерогенность фаз с сильно выраженным во фронте немонотонным профилем температуры газа.

Установленные закономерности показывают принципиальную возможность и различные пути стабилизации АВП. Возможные качественные изменения поведения автоволн в зависимости от изменения параметров гетерогенной системы в сочетании с ее многопараметричностью требуют при разработке конкретных технологических процессов проведения ориентированных вычислительных экспериментов.

### ЛИТЕРАТУРА

- Герасев А. П. Неравновесная термодинамика автоволновых процессов в слое катализатора // Успехи физ. наук. 2004. Т. 174, № 10. С. 1061–1087.
- Распространение тепловых волн в гетерогенных средах / Под ред. Ю. Ш. Матроса. Новосибирск: Наука, 1988.
- Футько С. И. О механизме ограничения максимальных температур в волнах фильтрационного горения газов // Физика горения и взрыва. 2003. Т. 39, № 2. С. 15–25.
- Бабкин В. С., Баранник Г. Б., Исмагилов З. Р., Лаевский Ю. М., Потытняков С. И. Гибридная тепловая волна при фильтрационном горении газа // Докл. АН СССР. 1989. Т. 304, № 3. С. 630–633.
- Дробышев В. И. Численное исследование гибридных волн горения в аппаратах сложной

- геометрии // Физика горения и взрыва. 2005. Т. 41, № 3. С. 52–57.
6. **Герасев А. П.** Автоволны в гетерогенной среде с каталитической реакцией и процессами тепло- и массопереноса // Физика горения и взрыва. 2007. Т. 43, № 2. С. 43–51.
  7. **Аругюнов В. С., Крылов О. В.** Окислительная конверсия метана // Успехи химии. 2005. Т. 74, № 12. С. 1216–1245.
  8. **Футыко С. И.** Кинетический анализ химической структуры волн фильтрационного горения газов ультрабогатых составов // Физика горения и взрыва. 2003. Т. 39, № 4. С. 83–94.
  9. **Систер В. Г., Борисов А. А., Трошин К. Я., Билера И. В., Богданов В. А., Политенкова Г. Г., Колбановский Ю. А.** Парциальное окисление метана в режимах горения и самовоспламенения // Хим. физика. 2006. Т. 25, № 1. С. 61–68.
  10. **Wakao N., Kagueli 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.
  11. **Качественная** теория динамических систем второго порядка / А. А. Андронов, Е. А. Леонтович, И. И. Гордон, А. Г. Майер. М.: Наука, 1976.
  12. **Баутин Н. Н., Леонтович Е. А.** Методы и приемы качественного исследования динамических систем на плоскости. М.: Наука, 1976.
  13. **Арнольд В. И.** Обыкновенные дифференциальные уравнения. М.: Наука, 1984.
  14. **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.
  15. **Жижин Г. В., Ларина Т. И.** Стоячие волны газовых химических реакций в пористых инертных средах // Физика горения и взрыва. 1994. Т. 30, № 4. С. 11–20.
  16. **Лаевский Ю. М.** О существовании решения системы уравнений, описывающих фильтрационное горение газа // Журн. прикл. механики техн. физики. 1983. № 6. С. 67–71.
  17. **Зельдович Я. Б.** К теории распространения пламени // Журн. физ. химии. 1948. Т. 22, № 1. С. 27–48.
  18. **Математическая** теория горения и взрыва / Я. Б. Зельдович, Г. И. Баренблатт, В. Б. Либрович, Г. М. Махвиладзе. М.: Наука, 1980.
  19. **Мержанов А. Г., Хайкин Б. И.** Теория волн горения в гомогенных средах. М.: Ин-т структурной макрокинетики РАН, Черноголовка, 1992.
  20. **Баренблатт Г. И.** Подобие, автомодельность и промежуточная асимптотика. Л.: Гидрометеоиздат, 1978.
  21. **Аэров М. Э., Тодес О. М., Наринский Д. А.** Аппараты со стационарным зернистым слоем: Гидравлические и тепловые основы работы. Л.: Химия, 1979.

*Поступила в редакцию 21/III 2007 г.*

---