

ОБ УСТОЙЧИВОСТИ РЕЖИМОВ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ГАЗОВОЙ СМЕСИ (ДВУХФАЗНАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА)

И. С. ВЕРЖБИЦКАЯ, П. Г. ИЦКОВА, А. Т. ЛУКЬЯНОВ
*Казахский государственный национальный университет
им. Аль-Фараби, Алматы, Казахстан*

A two-dimensional two-phase model of heat and mass transfer under the oxidation of a gaseous mixture in a cylindrical continuous reactor with a fixed-base layer of the catalyst is suggested, allowing for the radial distribution inhomogeneity of the layer porosity. The dynamic behavior of a system with an exothermic reaction is studied approximately analytically and numerically on the basis of the zero-dimension analogue of this model. The equations of bifurcational diagrams and parametric equations of the non-uniqueness and neutral stability boundaries on the plane of the effective temperature - effective concentration have been obtained. The effect of flow-catalyst mass-transfer coefficient on the domains with different number and stability of stationary regimes has been found and unique and non-unique steady and oscillatory oxidation regimes have been numerically implemented. The results obtained are in good agreement with the earlier data on the catalytic oxidation stability of a pseudohomogeneous model and the published solutions of unidimensional heterogeneous problems.

Математическое моделирование окисления газовой смеси в неподвижном слое катализатора на основе квазигомогенных (двумерной и нульмерной) моделей продемонстрировало существование неединственных стационарных состояний и автоколебательных стационарных режимов, позволило проанализировать устойчивость окисления к внешним периодическим воздействиям [1]. Показано согласие полученной на плоскости определяющих параметров области неединственности с установленной экспериментально и рассчитанных распределений температуры [2] с измеренными [3].

Однако квазигомогенные модели не позволяют проанализировать влияние тепло- и массообмена между потоком и поверхностью зерен катализатора на режимы каталитического окисления. Для выполнения такого анализа естественно рассмотреть гетерогенную модель.

В настоящей работе на нульмерном аналоге двумерной двухфазной модели исследуется влияние коэффициента массообмена между потоком и поверхностью катализатора на устойчивость окисления газовой смеси в проточном цилиндрическом реакторе с неподвижным слоем катализатора. Учитывается перенос тепла в газообразной и твердой фазах, диффузия в газовой фазе, тепло- и массообмен на границе фаз и с окружающей средой. Скорость одностадийной брутто-реакции первого порядка описывается законом Аррениуса. Параметры системы соответствуют окислению этана.

1. Математическая формулировка задачи

В безразмерных переменных процесс описывается следующей системой уравнений:

$$F_0 > 0: \quad 0 < x < 1, \quad 0 < r < 1,$$

$$F_1(\varepsilon) \frac{\partial \vartheta_K}{\partial F_0} = \frac{\lambda_K}{\lambda_G} \frac{\partial^2 \vartheta_K}{\partial x^2} + n \frac{\lambda_K}{\lambda_G} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \vartheta_K}{\partial r} \right) - B(\vartheta_K - \vartheta_G) + \delta y_K r_v(\vartheta_K), \quad (1)$$

$$\varepsilon \frac{\partial \vartheta_G}{\partial F_0} = \frac{\partial^2 \vartheta_G}{\partial x^2} - \text{Pe} \frac{\partial \vartheta_G}{\partial x} + n \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \vartheta_G}{\partial r} \right) + B(\vartheta_K - \vartheta_G), \quad (2)$$

$$\frac{\partial y}{\partial F_0} = \text{Le}_x \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} - \text{Pe} \frac{\partial y}{\partial x} + n \text{Le}_r \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial y}{\partial r} \right) + B_1(y_K - y), \quad (3)$$

$$\varepsilon \frac{\partial y_K}{\partial F_0} = -B_1(y_K - y) + \text{Da} y_K r_v(\vartheta_K). \quad (4)$$

Выполняются следующие граничные условия:

на входе в реактор ($x = 0$) —

$$\frac{\partial \vartheta_K}{\partial x} = \text{Bi}_K^{\text{BX}}(\vartheta - \vartheta_*),$$

$$\frac{\partial \vartheta_G}{\partial x} = \text{Pe}(\vartheta - \vartheta_*),$$

$$\frac{\partial y}{\partial x} = \frac{\text{Pe}}{\text{Le}_x}(y - y_*);$$

на выходе из него ($x = 1$) —

$$\frac{\partial \vartheta_K}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial \vartheta_G}{\partial x} = \frac{\partial y}{\partial x} = 0; \quad (5)$$

на оси ($r = 0$) —

$$\frac{\partial \vartheta_K}{\partial r} = 0, \quad \frac{\partial \vartheta_G}{\partial r} = \frac{\partial y}{\partial r} = 0$$

и стенках реактора ($r = 1$) —

$$\frac{\partial \vartheta_G}{\partial r} = \text{Bi}_G^{\text{W}}(\vartheta_G - \vartheta_\infty),$$

$$-\frac{\partial \vartheta_K}{\partial r} = \text{Bi}_K^{\text{W}}(\vartheta_K - \vartheta_\infty),$$

$$-\frac{\partial y_G}{\partial r} = \text{Bi}_D^{\text{W}}(y - y_\infty).$$

Начальные условия взяты в виде

$$F_0 = 0: \quad 0 \leq r \leq 1, \quad 0 \leq x \leq 1, \quad \vartheta_K = \vartheta_G = \vartheta_H, \quad y = y_H, \quad y_K = y_H. \quad (6)$$

Здесь

$$\begin{aligned}
 \vartheta &= RT/E, \quad x = \bar{x}/l, \quad r = \bar{r}/r_t, \quad F_0 = at/l^2, \\
 F_1(\varepsilon) &= \gamma(1 - \varepsilon), \quad \gamma = c_K \rho_K / \rho_G c_G, \quad y = C/C_{G*}, \quad n = l^2/r_t^2, \\
 Da &= l^2 k_0/a, \quad \delta = Daq, \quad q = QR/\rho_K c_K E, \quad Pe = ul/a, \\
 Le_x &= D_x/a, \quad Le_r = D_r/a, \quad B = \alpha S_{yd} l^2/\lambda_G, \quad B_1 = \beta S_{yd} l/a, \\
 Bi_K^{bx} &= \alpha_1 l/\lambda_K, \quad Bi_G^W = \alpha_2 r_t/\lambda_G, \quad Bi_K^W = \alpha_3 r_t/\lambda_K, \quad Bi_D = \alpha_D l/D,
 \end{aligned} \tag{7}$$

где T — температура; C — концентрация реагента; u — скорость потока; k_0, Q — энергия активации, предэкспоненциальный множитель, тепловой эффект реакции; R — универсальная газовая постоянная; ρ, c — плотность и теплоемкость; $D, \lambda, a = \lambda/\rho c_{pG}$ — коэффициенты диффузии, тепло- и температуропроводности; t, \bar{x}, \bar{r} — время и пространственные координаты; y_K — концентрация газовой смеси на входе в реактор; C_{G*} — концентрация реагента у поверхности катализатора; $\alpha, \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ — коэффициенты теплоотдачи между газом и катализатором, на входе в реактор, между газом и стенкой, между стенкой и катализатором соответственно; α_D, β — коэффициенты массообмена с окружающей средой и на поверхности катализатора соответственно; $S_{yd} = S(1 - \varepsilon)/(2Vr_p)$ — удельная поверхность зерен в единице объема слоя; r_p — радиус частиц катализатора; r_t, l, S, V — радиус, длина, площадь боковой поверхности и объем реактора; y_*, ϑ_* — концентрация и температура газа до входа в реактор; Pe, Le, Da, Bi — числа Пекле, Льюиса, Дамкеллера, Био; q — тепло реакции. Индексы G и K относятся к газовой и твердой фазам, r, x — радиальной и продольной составляющим, vx, w, n и ∞ — к входу и стенкам реактора, началу процесса и окружающей среде; T, D — к тепловому и диффузионному процессам. Коэффициенты переноса и тепло- и массообмена определяются эмпирическими зависимостями [4]. Пористость катализатора изменяется в радиальном направлении по закону

$$\varepsilon(r) = \bar{\varepsilon} \{1 + \exp[3r_t/r_p(r/r_t - 1)]\}, \tag{8}$$

где $\bar{\varepsilon}$ — среднее значение пористости, r_t и r_p — соответственно радиусы реактора и частицы катализатора.

2. Нульмерная модель

Приближенный анализ динамического поведения химически реагирующей системы осуществляется на основе нульмерной модели, полученной из исходной в результате замены пространственных дифференциальных операторов конечно-разностными по трем точкам (используются значения функций на оси, стенке реактора и в центре полуслоя) с учетом граничных условий

$$F_1(\varepsilon) \frac{d\hat{\vartheta}_K}{dF_0} = m_{12} (\vartheta_{\Phi_1} - \hat{\vartheta}_K) - B (\hat{\vartheta}_K - \hat{\vartheta}_G) + \hat{y}_K \delta r_v (\hat{\vartheta}_K) \equiv P_1 (\hat{\vartheta}_K, \hat{\vartheta}_G, \hat{y}, \hat{y}_K), \tag{9}$$

$$\varepsilon \frac{d\hat{\vartheta}_G}{dF_0} = m_{34} (\vartheta_{\Phi_2} - \hat{\vartheta}_G) + B (\hat{\vartheta}_K - \hat{\vartheta}_G) \equiv P_2 (\hat{\vartheta}_K, \hat{\vartheta}_G, \hat{y}, \hat{y}_K), \tag{10}$$

$$\frac{d\hat{y}}{dF_0} = m_{56} (y_{\Phi} - \hat{y}) + B_1 (\hat{y}_K - \hat{y}) \equiv P_3 (\hat{\vartheta}_K, \hat{\vartheta}_G, \hat{y}, \hat{y}_K), \tag{11}$$

$$\varepsilon \frac{d\hat{y}}{dF_0} = -B_1 (\hat{y}_K - \hat{y}) + \hat{y}_K \text{Dar}_v (\hat{\vartheta}_K) \equiv P_4 (\hat{\vartheta}_K, \hat{\vartheta}_G, \hat{y}, \hat{y}_K), \quad (12)$$

где $\hat{\vartheta}_K$, $\hat{\vartheta}_G$, \hat{y} , \hat{y}_K — значения температуры, концентрации реагента в центре полуслоя, где предположительно находится фронт реакции. В дальнейшем индекс “^” опускается. Здесь

$$m_{12} = m_1 + m_2; \quad m_{34} = m_3 + m_4; \quad m_{56} = m_5 + m_6;$$

$$m_1 = \lambda_K / \lambda_G 2\text{Bi}_K^{\text{Bx}} / (1 + \text{Bi}_K^{\text{Bx}} / 2), \quad m_2 = \lambda_K / \lambda_G n \text{Bi}_K^{\text{W}} / (1 + \text{Bi}_K^{\text{W}} / 2),$$

$$m_3 = \text{Pe}(2 + \text{Pe}/2) / (1 + \text{Pe}/2), \quad m_4 = n \text{Bi}_G^{\text{W}} / (1 + \text{Bi}_G^{\text{W}} / 2) [2 + 1/(2r_i)],$$

$$m_5 = \text{Pe}[2 + \text{Pe}/(2\text{Le}_x)] / [1 + \text{Pe}/(2\text{Le}_x)], \quad m_6 = \text{Le}_r \text{Bi}_D n [2 + 1/(2r)] / (1 + \text{Bi}_D / 2) - \quad (13)$$

эффективные коэффициенты тепло- и массообмена,

$$\vartheta_{\Phi_1} = (m_1 \vartheta_* + m_2 \vartheta_\infty) / m_{12}, \quad \vartheta_{\Phi_2} = (m_3 \vartheta_* + m_4 \vartheta_\infty) / m_{34},$$

$$y_{\Phi} = (m_5 y_* + m_6 y_\infty) / m_{56} -$$

эффективные значения температуры и концентрации, $r_i = 0, 1/2, 1$.

Течение процесса зависит от 10 безразмерных эффективных физико-химических параметров процесса. Расчеты выполнялись при фиксированных значениях параметров: $m_{12} = 321.1$; $m_{34} = 152.9$; $m_{56} = 127.85$; $B = 0.325$; $y_{\Phi} = 0.00375$; $\vartheta_{\Phi_1} = 0.0515$; $\vartheta_{\Phi_2} = 0.05$; $\text{Da} = 2.18 \cdot 10^8$; $\delta = 2.04 \cdot 10^{10}$. Исследовалось влияние массообмена на поверхности зерна катализатора, эффективных температуры и концентрации смеси на возможные режимы процесса.

3. Координаты и число стационарных состояний

Координаты стационарного состояния ϑ_{K_s} , ϑ_{G_s} , y_{K_s} , y_s в системе (9)–(12) являются решениями четырех трансцендентных алгебраических уравнений:

$$P_i(\vartheta_{K_s}, \vartheta_{G_s}, y_{K_s}, y_s) = 0, \quad i = 1, \dots, 4. \quad (14)$$

Для построения параметрических зависимостей в качестве бифуркационного параметра выбираем эффективную температуру. Тогда, согласно (14), уравнение бифуркационной диаграммы на плоскости ϑ_{Φ_1} , ϑ_{K_s} запишется в виде

$$\vartheta_{\Phi_1} = \vartheta_{K_s} + \frac{B m_{34}}{m_{12}(m_{34} + B)} (\vartheta_{K_s} - \vartheta_{\Phi_2}) - \frac{B_1 y_s \delta r_v(\vartheta_{K_s})}{(B_1 + B_2 r_v(\vartheta_{K_s})) m_{12}}, \quad (15)$$

где $y_s = m_{56} y_{\Phi} / \{m_{56} + B_1 B_2 r_v(\vartheta_{K_s}) / [B_1 + B_2 r_v(\vartheta_{K_s})]\}$.

На рис. 1 представлены возможные виды бифуркационных диаграмм при различных значениях концентрации y_{Φ} ($B_1 = 490.99$). Температура в стационарном состоянии определяется графически, абсциссой точки пересечения прямой

$$\vartheta_{\Phi_1} = \text{const} \quad (16)$$

с бифуркационной кривой (15). Как видно из рисунка, в системе (9)–(12) возможны от одного (кривая 1) до трех (кривые 2–4) стационарных состояний; высокотемпературное, низкотемпературное и неустойчивое среднетемпературное, которое реализуется только

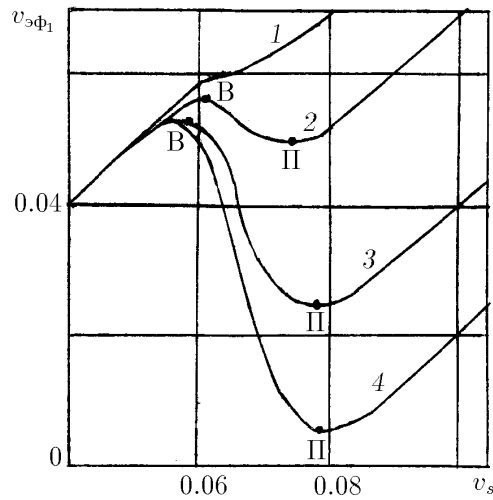


Рис. 1. Влияние концентрации y_{Φ} на стационарные состояния: $y_{\Phi} = 0.000375$ (1), 0.001 (2), 0.002 (3), 0.0025 (4).

принудительно. Критические условия “воспламенения” и “потухания”, соответствующие экстремумам кривых 2–4, зависят от параметра y_{Φ} . Концентрация y_{Φ} слабо влияет на условия воспламенения ϑ_{KB} и весьма значительно на условия потухания ϑ_{KI} .

Границы области неединственности стационарных состояний на плоскостях параметров определяются уравнением (15) совместно с условием касания прямых (16) и бифуркационных диаграмм в экстремальных точках $\partial\vartheta_{\Phi_1}/\partial\vartheta_{Ks} = 0$, т. е.

$$y_{\Phi} = \{1 + Bm_{34}/[m_{12}(m_{34} + B)]\} \times \\ \times \{m_{56} - B_1B_2r_v(\vartheta_{Ks})/[B_1 - B_2r_v(\vartheta_{Ks})]^2\} / \left(B_1^2\delta r'_v(\vartheta_{Ks}m_{56}^2) \right). \quad (17)$$

Уравнения (15), (17) являются параметрическими уравнениями границы неединственности стационарных состояний на плоскости $\partial\vartheta_{\Phi_1}, y_{\Phi}$.

4. Параметрические уравнения границ устойчивости

В предположении квазистационарности массообмена между потоком и катализатором из уравнения (12) получим

$$y_K = B_1y/[B_1 + Dar_v(\vartheta_K)].$$

Тогда порядок динамической системы (9)–(12) понизится до третьего:

$$F_1(\varepsilon)\frac{d\vartheta_K}{dF_0} = m_{12}(\vartheta_{\Phi_1} - \vartheta_K) - B(\vartheta_K - \vartheta_G) + \\ + B_1y\delta r_v(\vartheta_K)/[B_1 + Dar_v(\vartheta_K)] \equiv P_1(\vartheta_K, \vartheta_G, y), \\ \varepsilon\frac{d\vartheta_G}{dF_0} = m_{34}(\vartheta_{\Phi_2} - \vartheta_G) - B(\vartheta_K - \vartheta_G) \equiv P_2(\vartheta_K, \vartheta_G, y), \\ \frac{dy}{dF_0} = m_{56}(y_{\Phi} - y) - B_1yDar_v(\vartheta_K)/[B_1 + Dar_v(\vartheta_G)] \equiv P_3(\vartheta_K, \vartheta_G, y). \quad (18)$$

Устойчивость стационарных состояний исследуется на основе линейного приближения системы (18), т. е.

$$\frac{d\vec{\xi}}{dF_0} = A\vec{\xi}, \quad (19)$$

где

$$\vec{\xi} = \begin{pmatrix} \vartheta_K - \vartheta_{K_s} \\ \vartheta_G - \vartheta_{G_s} \\ y - y_s \end{pmatrix}, \quad A = (a_{ij}) = \begin{pmatrix} \frac{\partial P_1}{\partial \vartheta_K} & \frac{\partial P_1}{\partial \vartheta_G} & \frac{\partial P_1}{\partial y} \\ \frac{\partial P_2}{\partial \vartheta_K} & \frac{\partial P_2}{\partial \vartheta_G} & \frac{\partial P_2}{\partial y} \\ \frac{\partial P_3}{\partial \vartheta_K} & \frac{\partial P_3}{\partial \vartheta_G} & \frac{\partial P_3}{\partial y} \end{pmatrix}.$$

Локальная устойчивость зависит от знака действительной части собственных чисел матрицы, которые задаются корнями характеристического уравнения

$$\lambda^3 + \sigma\lambda^2 + \Delta\lambda + \Theta = 0,$$

где

$$\sigma = -\text{sp}A,$$

$$\Theta = -\det A,$$

$$\Delta = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=2}^3 (a_{ii}a_{jj} - a_{ij}a_{ji}).$$

Границы $\sigma = 0$, $\Delta = 0$, $\Theta = 0$ на плоскости $\vartheta_{\text{эф}1}$, $y_{\text{эф}}$ определяются параметрическими уравнениями (15) и

$$y_{\text{эф}} = \{1 + B_1 B_2 r_v(\vartheta_{K_s}) / [m_{56} (B_1 + B_2 r_v(\vartheta_{K_s}))]\} y_s, \quad (20)$$

где

$$y_{S_\sigma} = \{m_{12} + m_{34} + m_{56} + 2B + B_1 B_2 r_v(\vartheta_{K_s}) / [B_1 + B_2 r_v(\vartheta_{K_s})] [B_1 + B_2 r_v(\vartheta_{K_s})]^2\} / [B_1^2 \delta r'_v(\vartheta_K)], \quad (21)$$

$$y_{S_\Delta} = \{m_{12} m_{34} + m_{12} B + m_{34} B + (m_{12} + m_{34} + 2B)(m_{56} + B_1 B_2 r_v(\vartheta_{K_s}) / [B_1 + B_2 r_v(\vartheta_{K_s})])\} / [B_1^2 \delta r'_v(\vartheta_{K_s})] (m_{34} + B + m_{56}) / [B_1 + B_2 r_v(\vartheta_{K_s})]^2, \quad (22)$$

$$y_{S_\Theta} = [B_1 - B_2 r_v(\vartheta_{K_s})] / \left[(m_{34} + B) \delta B_1 r'_v(\vartheta_{K_s}) \right] [B(m_{12} + m_{34}) + m_{12} m_{34}] [B_1 - B_2 r_v(\vartheta_{K_s})] / [B_1 - B_2 r_v(\vartheta_{K_s})(m_{12} m_{34} + B(m_{12} + m_{34})) / m_{56}]. \quad (23)$$

Расчеты показали, что граница $\Theta = 0$ (клин) совпадает с границей неединственности (15), (17). Граница нейтральной устойчивости совпадает с границей $\Delta = 0$ (линия с петлей). Граница $\sigma = 0$ находится полностью внутри границы неединственности $\Theta = 0$ и не вносит ничего нового в деление плоскости на области возможных режимов окисления (рис. 2, кривая 3).

Для получения наиболее полной информации о возможных состояниях системы (9)–(12) необходимо проанализировать взаимное расположение кривых $\Delta = 0$, $\Theta = 0$. На

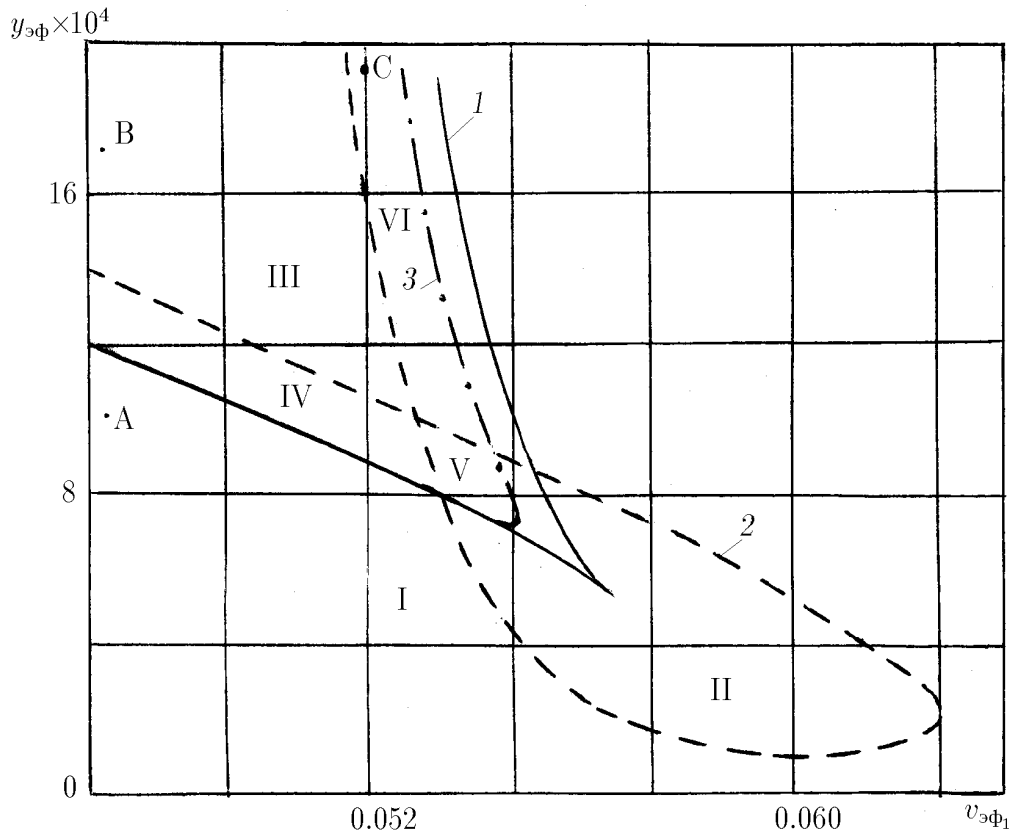


Рис. 2. Области возможных режимов окисления при $\beta_1 = 490.99$.

рис. 2 приведены области возможных режимов окисления на плоскости параметров $v_{эф1}$, $y_{эф}$. Видно, что граница однозначности $\Theta = 0$ (кривая 1), нейтральной устойчивости $\Delta = 0$ (кривая 2) делят параметрическую плоскость на области единственных, множественных, автоколебательных режимов окисления. В областях I, II стационарный режим единственный: без колебаний (кривая 1), автоколебательный (II). Области III–IV отвечают трем положениям равновесия, среднее из которых является неустойчивым и не реализуется. Два других положения равновесия в области III устойчивы, а в области V — неустойчивы. В области IV неустойчив высокотемпературный и устойчив низкотемпературный, в области VI, наоборот, устойчив высокотемпературный и неустойчив низкотемпературный.

На рис. 3 области возможных режимов окисления при $B_1 = 22.05$ сравниваются с полученными ранее на основе псевдогомогенной модели [1]. Как видно, области неединственных стационарных режимов (III, V) и области единственных автоколебательных режимов (II), полученные на основе гетерогенной модели, значительно больше, и, кроме того, учет массообмена между потоком и катализатором приводит к появлению областей (IV, VI) с неустойчивым высокотемпературным (IV) или низкотемпературным (VI) стационарными состояниями в области неединственности. Численная реализация этих режимов показала их автоколебательный характер. Из расчетов следует, что существует интервал значений коэффициента массообмена на поверхности катализатора, при которых наблюдается наилучшее согласование результатов для квазигомогенной и двухфазной моделей: $B_1 = 14-24$.

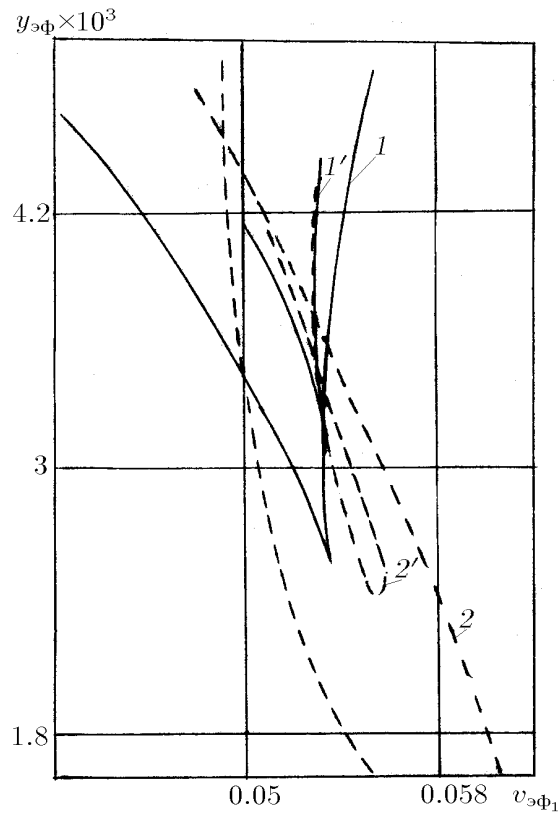


Рис. 3. Границы неединственности и нейтральной устойчивости для двухфазной (линии 1, 2) и псевдогомогенной (1', 2') моделей.

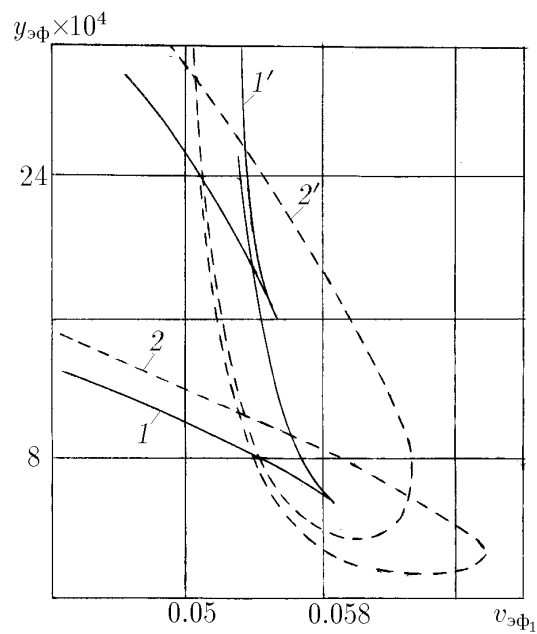


Рис. 4. Влияние коэффициента массообмена β_1 на границы неединственности (линии 1, 1') и нейтральной устойчивости (2, 2'); $\beta_1 = 490.7$ (1), 41.4 (2).

Рис. 4 иллюстрирует влияние коэффициента массообмена B_1 на положение границы

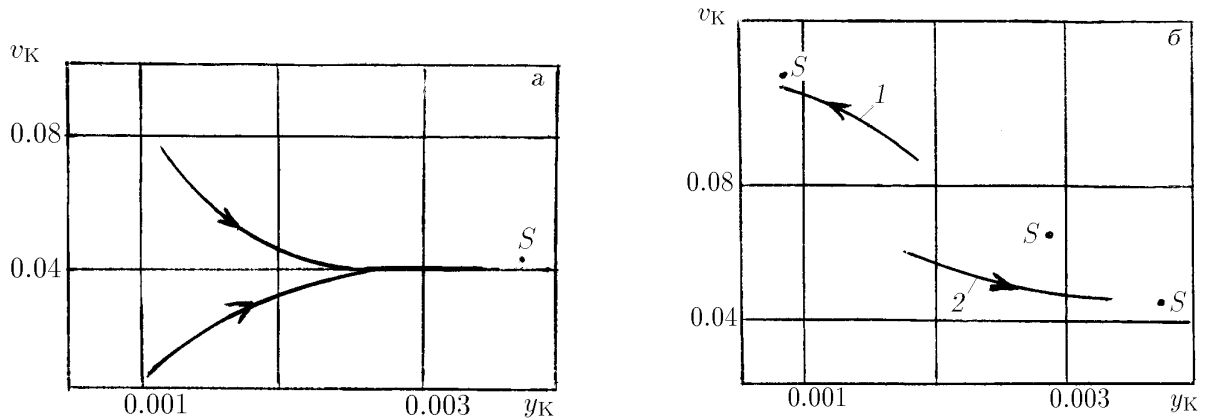


Рис. 5. Фазовые портреты для устойчивых единственного (а) и неединственных (б) высокотемпературного (линия 1) и низкотемпературного (линия 2) режимов.

неединственности $\Theta = 0$ и нейтральной устойчивости $\Delta = 0$. Видно, что с увеличением интенсивности массообмена B_1 область неединственности расширяется (см. кривые 1, 1'), при этом потухание происходит при более низких значениях концентрации $y_{эф}$, а область единственных автоколебательных режимов внутри петли уменьшается (кривые 2, 2'). Последнее связано с ослаблением условия возникновения автоколебательных режимов, когда эффективная скорость массопереноса меньше эффективной скорости теплопереноса [2], [5]. Расчеты показали, что теплообмен на поверхности катализатора незначительно влияет на положение границ неединственности и нейтральной устойчивости.

5. Результаты численной реализации

На рис. 5, 6 приводятся результаты численного решения задачи (9)–(12) методом Рунге—Кутты. Стационарные состояния, полученные из бифуркационной диаграммы, показаны точками на фазовых портретах (см. рис. 5 и 6, б) и пунктиром при изменении температуры во времени (рис. 6, а).

Фазовый портрет на рис. 5, а иллюстрирует единственный устойчивый стационарный режим окисления, соответствующий варианту на рис. 2. Видно, что со временем система приходит в стационарное состояние (точка S).

На рис. 5, б показан выход системы на неединственные стационарные состояния, соответствующие вариантам В и на рис. 2. Как и ожидалось, в обоих случаях высокотемпературный режим устойчив (линия 1 на рис. 5, б, б), низкотемпературный режим устойчив для варианта и автоколебательный для варианта (линии 2 на рис. 5, б, б). Изменение температуры во времени варианта показывает, что стационарная температура в устойчивом высокотемпературном режиме (линия 1, рис. 6, а) близка к полученной из бифуркационной диаграммы, а автоколебания происходят вблизи стационарного состояния низкотемпературного режима (линия 2, рис. 6). Расчеты показали, что температура катализатора ниже, чем в потоке газа (см. линии 1', 2' на рис. 6, а). Это объясняется тем, что зажигание происходит вблизи входа в реактор [2] и движущимся потоком тепло переносится быстрее, чем по слою катализатора. Этот результат, полученный на нульмерной

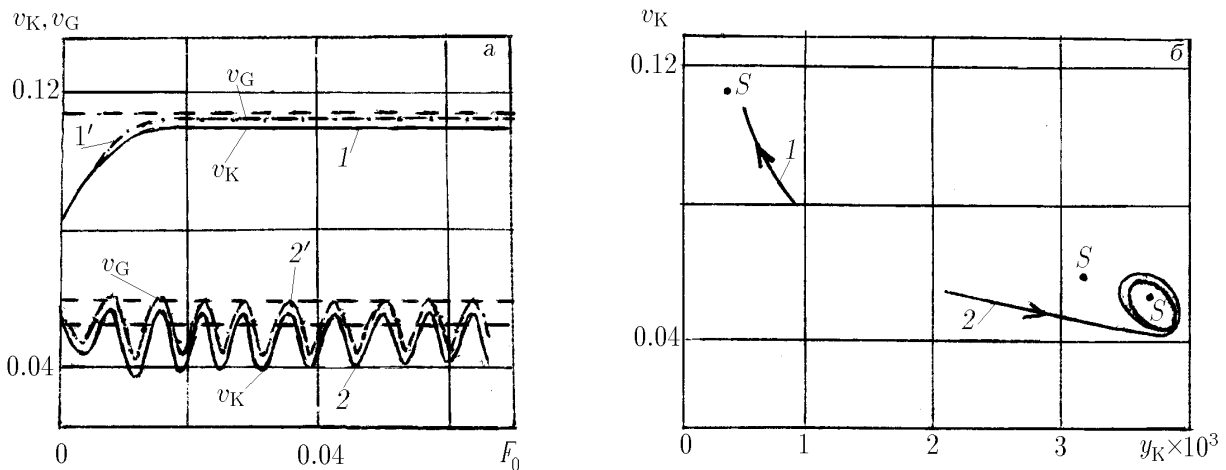


Рис. 6. Изменение со временем температуры (а), катализатора (1, 2), газа (1', 2') в автоколебательном низкотемпературном и устойчивом высокотемпературном режимах и фазовый портрет типа предельного цикла для низкотемпературного режима (б).

модели, описывающей поведение процесса во фронте реакции, согласуется с рассчитанными значениями температуры катализатора и потока во фронте и за фронтом химической реакции [6, 7].

Таким образом, на нульмерной модели исследована устойчивость режимов каталитического окисления в двумерном проточном реакторе с учетом массо- и теплообмена между потоком и поверхностью катализатора. Полученные результаты анализа линейной и нелинейной гетерогенной нульмерных задач согласуются между собой, с результатами анализа псевдогомогенной модели, а также с известными из литературы численными решениями одномерной гетерогенной задачи.

Список литературы

- [1] ВЕРЖБИЦКАЯ И. С., ИЦКОВА П. Г., ЛУКЬЯНОВ А. Т. *ТОХТ*, **24**, 1990, 412–416.
- [2] ВЕРЖБИЦКАЯ И. С., ИЦКОВА П. Г. *Математическое моделирование нестационарных процессов*. Алма-Ата, 1988, 36–42.
- [3] KALTHOFF O., VORTMEYER D. *Chem. Engng Sci.* **35**, 1979, 49.
- [4] ЧУДНОВСКИЙ А. Ф. *Теплофизические характеристики дисперсных материалов*. Физматгиз, М., 1962.
- [5] ЛУКЬЯНОВ А. Т., АРТЮХ Л. Ю., ИЦКОВА П. Г. *Математическое моделирование задач теории горения*. Наука, Алма-Ата, 1981.
- [6] ФАТЕЕВ А. Г. *Тепломассоперенос при фазовых и химических превращениях*. Минск, 1990.
- [7] СТЕГАСОВ А. Н., ШИГАРОВ А. Б., КИРИЛЛОВ В. А. *ТОХТ*, **23**, №3, 1989, 351–356.

- [8] WERZHBITZKAYA I. S., ITSKOVA P. G., LUKYANOV A. T. Mathematical simulation combustion of gas mixture in chemical reactor. Model calculation including deactivation and regeneration of catalyst. In: *Int. Symp. "Chemistry of Flame Front"*. Almaty: Казак Университеті, 1997, 50.

Поступила в редакцию 3 марта 1998 г.