Октябрь 2004 г. **Том 174, № 10**

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Неравновесная термодинамика автоволновых процессов в слое катализатора

А.П. Герасев

Обзор посвящен новому описанию природы автоволновых процессов, возникающих в неподвижном слое катализатора. Проанализированы два вида автоволн: быстрые и медленные тепловые волны. Рассмотрено термодинамическое описание физико-химических процессов, построено и проанализировано уравнение баланса энтропии в приближении базовой (квазигомогенной) модели неподвижного слоя катализатора. Для медленных тепловых волн установлен функционал автоволнового решения, обладающий экстремальными свойствами (полное производство энтропии в системе) и дана вариационная формулировка задачи. Показано существование пространственно-временно́й диссипативной структуры (быстрой тепловой волны) вблизи состояния термодинамического равновесия.

PACS numbers: **05.45.–a**, 05.70.Ln, **82.40.–g**

Содержание

1. **Введение (1061).**
2. **Автоволновые решения квазигомогенной модели неподвижного слоя катализатора (1063).**
   2.1. Математическая модель нестационарных процессов в неподвижном слое катализатора. 2.2. Математическая модель автоволновых процессов. 2.3. Необходимые условия существования быстрых тепловых волн. 2.4. Необходимые условия существования медленных тепловых волн.
3. **Неравновесная термодинамика автоволновых процессов (1074).**
   3.1. Основные уравнения. 3.2. Уравнение баланса энтропии и производство энтропии в слое катализатора. 3.3. Полное производство энтропии в быстрых тепловых волнах. 3.4. Принцип минимума полного производства энтропии в МТВ. Вариационная постановка задачи.
4. **Неравновесная термодинамика автоволн окисления диоксида серы (1080).**
   4.1. Математическая постановка задачи. 4.2. Локальное производство энтропии в автоволне. 4.3. Принцип минимума полного производства энтропии в автоволновых процессах окисления диоксида серы.
5. **Заключение (1083).**
6. **Приложение (1084).**

Список литературы (1085).

А.П. Герасев. Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090 Новосибирск, просп. акад. Лаврентьева 5, Российская Федерация
Тел. (3832) 34-12-78
Факс (3832) 34-30-56
E-mail: a.gerasev@ngs.ru

Статья поступила 4 ноября 2003 г., после доработки 17 апреля 2004 г.

1. Введение

Автоволновые процессы (АВП) уже не одно десятилетие находятся в центре внимания физиков, математиков, химиков и биологов [1–24]. Значительный прогресс в понимании свойств автоволн сопровождается возрастающим интересом к нелинейным реакционно-диффузионным системам, которые демонстрируют огромное разнообразие динамического поведения и различные виды самоорганизации (см., например, опубликованные в *Успехах физических наук* обзоры [11–19]). Под АВП принято понимать самоподдерживающийся нелинейный волновой процесс (включая стационарные структуры), характеристики которого (скорость распространения, период, длина волны (импульса), амплитуда и форма) сохраняются постоянными за счет распределенного в среде источника энергии. Эти характеристики в установившемся режиме зависят только от локальных свойств среды и не зависят от начальных условий. Физические среды с источником энергии в каждой точке пространства называют активными средами. Причем источником энергии могут служить процессы различной природы, не обязательно химической.

Математические модели активных сред, описывающие различные процессы в физических [8, 14–17, 25, 26], химических [3, 7, 27–31], биологических [4, 5, 10, 13, 18, 19, 32–39] и других системах, включают в себя один и тот же класс уравнений. Эти кинетические уравнения, учитывающие процессы переноса компонентов среды и их взаимодействие, суть нелинейные параболические уравнения. Они существенно отличаются от гиперболических уравнений, описывающих классические, в том числе нелинейные волновые системы [3, 13]. Следует отметить, что в реальных системах в той или иной мере всегда присутствуют неоднородности. Интересным аспектам теории нелинейных волн, связанным с эффек-

© А.П. Герасев 2004

тами локализации автоволн на неоднородностях среды, посвящен обзор [11].

Теория распространения нелинейных волн в активных распределенных кинетических системах берет свое начало в работах А.Н. Колмогорова, И.Г. Петровского, Н.С. Пискунова [32], Р. Фишера [33] и Я.Б. Зельдовича, Д.А. Франк-Каменецкого [40 – 43]. Математическая теория горения и по сей день продолжает вносить важный вклад в науку об АВП (см., например, [44 – 49]).

Явление распространения тепловых волн в неподвижном слое катализатора — один из ярких примеров АВП в активных гетерогенных системах [50 – 71]. Оно было впервые обнаружено Д.А. Франк-Каменецким в 1947 г. и описано в виде "миграции" зоны реакции окисления изопропилового спирта по неподвижному слою медного катализатора [72]. Объект исследования представляет собой пористую среду (например, неподвижный слой зерен), через которую фильтруется реакционная смесь и на поверхности которой протекает экзотермическая каталитическая реакция. Специфическими особенностями систем этого класса являются: фильтрация газа, выступающего в роли реагента и теплоносителя; высокая тепловая емкость твердой фазы относительно газовой тепловой емкости; незначительная эффективная диффузия реагентов относительно эффективной теплопроводности слоя и некоторые другие характеристики. Аналоги АВП в неподвижном слое катализатора обнаружены при фильтрационном горении газов [73 – 87], одновременном протекании гетерогенного катализа и гомогенного горения (гибридная волна) [88], безгазовом горении конденсированных сред и самораспространяющемся высокотемпературном синтезе [12, 21, 48, 89 – 101], гетерогенно-каталитической реакции на нити катализатора [102 – 107], адсорбции [108, 109], полимеризации [110]. В качестве примеров АВП в нелинейных системах без химической реакции можно привести перестройки пузырькового и пленочного режимов кипения [111], а также распространение по железной проволочке температурных волн с эффектом бареттирования [112]. Математические модели перечисленных систем наряду с некоторыми существенными различиями имеют очень глубокие аналогии. Следует отметить, что способность активной распределенной системы переходить из однородного состояния в упорядоченное неоднородное состояние обычно связывают с флуктуационной перестройкой [113, 114], но существует и другая точка зрения, согласно которой образование диссипативных структур определяется не флуктуационной, а динамической перестройкой состояния [8].

Основные задачи теории АВП: выявление общих идей, методов и закономерностей в процессах самоорганизации в различных системах; установление физической величины, критериев относительной степени упорядоченности, организованности различных неравновесных состояний открытых систем. Современная качественная теория АВП целиком основывается на качественной теории динамических систем [115 – 117]. Серьезные успехи в исследовании нелинейных волновых явлений привели не только к пониманию многих из этих явлений с единой точки зрения, но и к построению ряда общих методов их исследования. В некоторых частных случаях удалось получить точные автоволновые решения ("бегущие волны") полиномиальных моделей [18] и даже точные нестационарные решения простейшей модели распространения цепного пламени [118].

Вопрос об общих закономерностях и причинах самоорганизации в системах различной природы исследуется в термодинамике неравновесных процессов (неравновесной термодинамике) [113, 114, 119 – 130]. Было показано, что способность к самоорганизации является общим свойством открытых систем, именно неравновесность является причиной упорядоченности. Среди ярких примеров явлений самоорганизации нельзя не упомянуть периодическую структуру Рэлея – Бенара в гидродинамике [131], структуры Тьюринга [34] и реакцию Белоусова – Жаботинского [27, 28]. Одним из критериев упорядоченности открытых систем может служить производство энтропии [132].

Следует отметить, что предложенный лордом Рэлеем "принцип наименьшей диссипации энергии" был исследован Л. Онсагером в хорошо известной работе о соотношениях взаимности [133]. В этой же работе было высказано предположение, что "скорость увеличения энтропии играет роль потенциала". Общая формулировка этого принципа и демонстрация его большого значения для линейных неравновесных систем, находящихся в стационарном состоянии, принадлежат И. Пригожину [134]. Общее доказательство принципа минимума производства энтропии в процессах самоорганизации для нелинейных систем отсутствует [132], вместе с тем известны примеры, когда этот принцип нарушается [135]. Вариационной проблеме феноменологической термодинамики необратимых процессов посвящено большое количество работ (см., например, [136 – 158]). Анализ экстремальных принципов Онсагера, Пригожина, Циглера, Био, Дьярмати проводится в работах И.П. Выродова [159, 160]. Были рассмотрены также термодинамические системы, описываемые нелинейными кинетическими уравнениями [135, 161 – 164]. По-видимому, одной из наиболее увлекательных проблем является связь между динамикой и термодинамикой [121, 165]. Имеются примеры плодотворного применения методов неравновесной термодинамики в химии и химической технологии [166 – 168]. Охватить все аспекты применения неравновесной термодинамики, естественно, не представляется возможным.

Итак, вышеизложенные общие сведения показывают, что вопрос о принципах самоорганизации является одним из основных вопросов как неравновесной термодинамики, так и теории АВП. Поэтому назрела необходимость объединения методов и подходов неравновесной термодинамики и теории АВП. Например, в работе [169] был поставлен вопрос: может ли принцип минимума производства энтропии использоваться для нахождения автоволнового решения классической задачи теории горения Зельдовича – Франк-Каменецкого? Однако положительный ответ на этот вопрос был дан в работах [170 – 172] лишь после того как методы и подходы неравновесной термодинамики и теории АВП были согласованы и отработаны на более простом примере — квазигомогенной модели неподвижного слоя катализатора [173 – 176]. Эта простейшая (базовая) модель нелинейной реакционно-диффузионной системы является таковой также и с позиций неравновесной термодинамики. Кроме термодинамически обратимого процесса фильтрации газа, модель учитывает два необратимых процесса: теплопроводность, описываемую линейным

закон Фурье, и химическую реакцию, описываемую нелинейным законом Аррениуса.

Наряду с вышеизложенным направлением отметим развитие прямого метода интегрирования нелинейных реакционно-диффузионных уравнений [177], основанного на динамическом принципе минимальной диссипации [178, 179]. В [177] даны его применения для получения оценок стационарных скоростей автоволн, в том числе в приближении узкой реакционной зоны получена оценка для скорости распространения автоволн ламинарного горения, совпадающая с классической формулой Зельдовича – Франк-Каменецкого. Заметим, что механические аналогии основных положений неравновесной термодинамики были установлены еще в работах И.Ф. Бахаревой [142, 143].

Проникновению идей неравновесной термодинамики в теорию АВП способствовало открытие явления распространения быстрых тепловых волн (БТВ) [67 – 70]. Это явление возможно только при протекании в неподвижном слое катализатора обратимой химической реакции, когда реакционная смесь переходит из одного состояния термодинамического равновесия в другое. Существование БТВ (автомодельных решений первого рода) строго следует из анализа квазигомогенной модели. БТВ принципиально отличаются от хорошо известных медленных тепловых волн (МТВ) — автомодельных решений второго рода, — в которых реакционная смесь переходит из метастабильного состояния при низкой температуре на входе в слой катализатора в термодинамически равновесное состояние при высокой температуре. Аррениусовский (нелинейный) закон скорости химической реакции приводит к тому, что БТВ могут возникать не только вдали, но и непосредственно вблизи состояния термодинамического равновесия [69, 70]. Следует отметить, что о существовании БТВ стало известно, когда процессы формирования этого явления уже протекали в крупнотоннажных промышленных реакторах (см. цитируемую в [66, 180] литературу).

В настоящем обзоре рассматривается квазигомогенная модель неподвижного слоя катализатора, позволяющая выяснить суть возникающих автоволновых явлений. Исследуются два вида автоволн — БТВ и МТВ. Обсуждаются применяемые при изучении АВП методы и подходы. Значительное внимание уделяется неравновесной термодинамике АВП, позволяющей вскрыть движущие силы и причины самоорганизации. Установлен принцип минимума полного производства энтропии в АВП, представлена вариационная формулировка задачи о распространении МТВ.

Кратко остановимся на содержании последующих разделов обзора. Раздел 2 посвящен традиционным вопросам математического моделирования АВП. Приводится базовая модель АВП в неподвижном слое катализатора при протекании обратимой химической реакции по простейшему механизму, исследуется поведение фазовых траекторий системы. Обсуждаются необходимые условия существования БТВ и МТВ. Раздел 3 посвящен центральному вопросу обзора — построению термодинамической теории АВП. Приводится вывод уравнения баланса энтропии в рамках приближения квазигомогенной (базовой) модели неподвижного слоя катализатора. Анализируется вклад протекающих физико-химических процессов в локальное и полное производство энтропии в системе. Раздел 4 иллюстрирует применение методов и подходов неравновесной термодинамики к задаче о распространении МТВ при окислении диоксида серы. Наконец, последний раздел представляет собой заключение.

2. Автоволновые решения квазигомогенной модели неподвижного слоя катализатора

2.1. Математическая модель нестационарных процессов в неподвижном слое катализатора

Неподвижный слой катализатора представляет собой сложную систему с неизбежным статистическим распределением свойств в отдельных структурных элементах. Неоднородность дисперсности гетерогенной среды, турбулизация потоков и другие факторы усугубляют сложность системы. Уравнения математической физики служат теоретической опорой, прототипом для разработки и оптимизации каталитических процессов, но макроскопические параметры этих уравнений, в отличие от классических уравнений математической физики сплошных сред, играют роль эффективных величин. Математическая модель неподвижного слоя катализатора в общем виде достаточно сложна. Конструирование, отбор и упрощение моделей обусловлены целым набором требований, которым эти модели должны удовлетворять [181].

Рассмотрим одну из простейших моделей неподвижного слоя катализатора — квазигомогенную. Эта модель учитывает конвективный поток реакционной газовой смеси через слой катализатора, эффективную теплопроводность продуваемого зернистого слоя и химическое превращение, являющееся источником вещества и тепла. Процессы тепломассопереноса в зерне катализатора предполагаются настолько интенсивными, что различием концентраций и температур между газом и катализатором (как на его поверхности, так и внутри) можно пренебречь. Рассматривается течение газа с пренебрежимо малым градиентом давления и предполагается, что реакционная смесь подчиняется закону идеальных газов. Такое предельно формализованное представление сложной системы делает ее математическую модель, отражающую основные черты изучаемого явления, доступной для качественного и численного анализа.

При протекании в слое катализатора одной реакции одномерное уравнение баланса количества k-го компонента в приближении пористой среды (как двух взаимопроникающих континуумов) имеет вид

$$\varepsilon_{\mathrm{g}}\,\frac{\partial\rho_k}{\partial t} = -\frac{\partial(\rho_k u_k)}{\partial\ell} + \chi_k M_k v(T, p_k)\,, \qquad k = 1,\ldots,n\,. \quad (1)$$

Здесь ρ_k и p_k — плотность и парциальное давление k-го компонента; u_k — скорость k-го компонента в расчете на полное сечение слоя катализатора; χ_k — стехиометрический коэффициент при k-м компоненте, участвующем в химической реакции; M_k — молекулярный вес k-го компонента; v — скорость химической реакции (моль м$^{-3}$ с$^{-1}$); t — время; ℓ — продольная координата; $\varepsilon_{\mathrm{g}} = \varepsilon + (1-\varepsilon)\varepsilon_{\mathrm{p}}$ — объемная доля газовой фазы; ε, ε_{p} — пористость слоя и зерна катализатора.

Суммируя (1) по всем компонентам, получим уравнение сохранения массы вещества

$$\varepsilon_{\mathrm{g}}\,\frac{\partial\rho_{\mathrm{g}}}{\partial t}=-\frac{\partial(\rho_{\mathrm{g}}u)}{\partial\ell}\,, \tag{2}$$

где принято во внимание, что

$$\sum_{k=1}^{n}\chi_k M_k=0\,.$$

Здесь

$$\rho_{\mathrm{g}}=\sum_{k=1}^{n}\rho_k\,;$$

а

$$u=\frac{1}{\rho_{\mathrm{g}}}\sum_{k=1}^{n}\rho_k u_k$$

— среднемассовая скорость потока в расчете на полное сечение слоя катализатора.

Известно, что по стехиометрическому уравнению любой химической реакции через изменение числа молей ключевого компонента могут быть рассчитаны изменения чисел молей всех ее компонентов [182, 183]. Из соображений выполнения фундаментальных законов детального равновесия скорость химической реакции должна обязательно учитывать обратимый характер химических превращений [182–187]

$$v=v_+-v_-=v_+\left[1-\frac{v_-}{v_+}\right],$$

где v_+ и v_- — скорости прямой и обратной реакций.

Следует отметить, что с позиций кинетической обратимости все реакции можно разделить на кинетически обратимые, протекающие одновременно как в прямом, так и в обратном направлении, и кинетически необратимые, которые идут в одном направлении до практически полного исчерпывания хотя бы одного из реагентов. Поэтому при расчете материального баланса для кинетически необратимых реакций член обратимости (в квадратных скобках) опускают. Следует отметить, что такое упрощение не всегда оправдано. При использовании методов неравновесной термодинамики целесообразно учитывать обратимость химического превращения, поскольку при соответствующем выборе значения константы равновесия реакции получаются практически те же результаты, что и без учета обратимости, но при этом не требуется вводить какие-либо дополнительные предположения. Более того, наличие в кинетической модели члена обратимости может устранить некоторые трудности, возникающие при исследовании реакций с различными порядками, так как характер особой точки системы уравнений при высоких температурах существенно зависит от вида кинетической модели.

Для простоты будем рассматривать обратимую химическую реакцию $\mathrm{A}\rightleftarrows\mathrm{B}$, скорость которой описывается выражением [184–186]

$$v=k_0\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)C_{\mathrm{A}}\left[1-\frac{p_{\mathrm{B}}}{p_{\mathrm{A}}K_p(T)}\right]=$$
$$=k_0C_0\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)C\left[1-\frac{1-C}{CK_p(T)}\right], \tag{3}$$

где k_0 — предэкспоненциальный множитель константы скорости реакции; E — энергия активации реакции; R — универсальная газовая постоянная; C_{A} — концентрация реагента A; p_{A}, p_{B} — парциальные давления реагентов A и B;

$$K_p(T)=\exp\left(-\frac{\Delta G_T^0}{RT}\right)=\exp\left(-\frac{\Delta H_T^0}{RT}+\frac{\Delta S_T^0}{R}\right)=$$
$$=k_{\mathrm{e}}\exp\left(\frac{q}{RT}\right)$$

— константа равновесия реакции; ΔG_T^0, ΔH_T^0 и ΔS_T^0 — энергия Гиббса, энтальпия и энтропия реакции при стандартном давлении; k_{e} — предэкспоненциальный множитель константы равновесия; $C=C_{\mathrm{A}}/C_0$ — безразмерная концентрация (массовая доля) реагента A; $C_0=C_{\mathrm{A}}+C_{\mathrm{B}}$ — общая концентрация компонентов реакционной смеси; $q=-\Delta H_T^0$ — тепловой эффект реакции; $p_k=C_kRT$.

Примем гипотезу локального термодинамического равновесия, что позволяет ввести удельную энтальпию газа h_{g}, катализатора h_{c}, температуру T, давление p и другие термодинамические функции.

Опираясь на общие понятия плотности, потока и источника субстанции, введем функции плотности энтальпии газа $\rho_{\mathrm{g}}h_{\mathrm{g}}$, катализатора $\rho_{\mathrm{c}}h_{\mathrm{c}}$, конвективного потока энтальпии $\rho_{\mathrm{g}}uh_{\mathrm{g}}$, кондуктивного потока энтальпии J_q. Все эти переменные связаны уравнением баланса энтальпии

$$\frac{\partial(\varepsilon_{\mathrm{g}}\rho_{\mathrm{g}}h_{\mathrm{g}}+\varepsilon_{\mathrm{c}}\rho_{\mathrm{c}}h_{\mathrm{c}})}{\partial t}=-\frac{\partial(\rho_{\mathrm{g}}uh_{\mathrm{g}})}{\partial\ell}+\frac{\partial J_q}{\partial\ell}\,, \tag{4}$$

где $h_{\mathrm{g}}=(\rho_{\mathrm{A}}h_{\mathrm{A}}+\rho_{\mathrm{B}}h_{\mathrm{B}})/\rho_{\mathrm{g}}$; $h_{\mathrm{A}}(T)=h_{\mathrm{A}}^0+c_p(T-T_0)$ и $h_{\mathrm{B}}(T)=h_{\mathrm{B}}^0+c_p(T-T_0)$ — парциальные энтальпии реагентов A и B, отнесенные к единице массы; ρ_{A}, ρ_{B} — плотности реагентов A и B; $\varepsilon_{\mathrm{c}}=1-\varepsilon_{\mathrm{g}}$ — объемная доля катализатора; c_p — теплоемкость газа.

Изменение энтальпии в уравнении (4) связано с изменением таких наблюдаемых параметров системы, как температура, давление, плотности и концентрации компонентов.

Если в уравнении (4) пренебречь взаимодиффузией компонентов, то кондуктивный поток энтальпии будет представлять собой собственно поток теплоты, который с хорошей точностью описывается линейным законом теплопроводности Фурье ($J_q=-\lambda\,\mathrm{grad}\,T$). Учитывая уравнение неразрывности (2), предполагая постоянными эффективный коэффициент теплопроводности слоя катализатора и удельные теплоемкости газовой и твердой фаз (в расчете на единицу массы), а также привлекая аппарат парциальных термодинамических функций [182], можно показать, что уравнение (4) эквивалентно следующему:

$$(\varepsilon_{\mathrm{g}}\rho_{\mathrm{g}}c_p+\varepsilon_{\mathrm{c}}\rho_{\mathrm{c}}c_{\mathrm{c}})\,\frac{\partial T}{\partial t}=\lambda\,\frac{\partial^2T}{\partial\ell^2}-\rho_{\mathrm{g}}uc_p\,\frac{\partial T}{\partial\ell}+$$
$$+qC_0k_0\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)C\left[1-\frac{1-C}{CK_p(T)}\right]. \tag{5}$$

Здесь c_{c} — теплоемкость катализатора; $\mathrm{d}h_{\mathrm{c}}=c_{\mathrm{c}}\,\mathrm{d}T$. Таким образом, мы пришли к известному уравнению конвективной диффузии с источником.

Уравнение материального баланса (1) для реагента А с учетом (2) приведем к виду

$$\varepsilon_{\mathrm{g}} \frac{\partial C}{\partial t} = -u \frac{\partial C}{\partial \ell} - k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) C\left[1 - \frac{1-C}{CK_p(T)}\right]. \quad (6)$$

Система уравнений (5), (6) рассматривается при следующих граничных и начальных условиях:

$$\ell = \frac{-L}{2}: \quad \lambda \frac{\partial T}{\partial \ell} = \rho_{\mathrm{g}} u c_p (T - T_0), \qquad C = \frac{C_{\mathrm{A},0}}{C_0}, \quad (7)$$

$$\ell = \frac{+L}{2}: \quad \lambda \frac{\partial T}{\partial \ell} = 0, \quad (8)$$

$$t = 0: \qquad T(0,\ell) = T_n, \qquad C(0,\ell) = C_n. \quad (9)$$

Здесь L — длина слоя катализатора; T_0 — температура на входе в слой катализатора; $C_{\mathrm{A},0}$ — концентрация реагента А на входе в слой катализатора; T_n — начальная температура слоя; C_n — безразмерная начальная концентрация реагента А.

Математическая модель (5)–(9) является простейшей, позволяющей интерпретировать основные экспериментально наблюдаемые явления и закономерности в неподвижном слое катализатора, в частности процессы формирования и распространения теплового фронта [69, 70]. Ее минимальное упрощение, состоящее в пренебрежении кондуктивным переносом тепла, приводит к модели идеального вытеснения, которая для описания явления распространения теплового фронта не подходит.

Прежде чем перейти к применению методов и подходов теории АВП, продемонстрируем на примере результаты моделирования нестационарных процессов в неподвижном слое катализатора. Расчеты выполнялись при следующих значениях параметров:

$$C_0 = 46{,}43 \text{ моль м}^{-3}; \qquad c_{\mathrm{c}} = 249 \text{ кал кг}^{-1}\,\text{К}^{-1};$$
$$c_p = 300 \text{ кал кг}^{-1}\,\text{К}^{-1}; \qquad E = 20 \text{ ккал моль}^{-1};$$
$$q = 15 \text{ ккал моль}^{-1}; \qquad k_0 = 4{,}52 \times 10^7 \text{ с}^{-1};$$
$$k_{\mathrm{e}} = 5{,}737 \times 10^{-5}; \qquad u = 1 \text{ м с}^{-1}; \qquad \varepsilon = 0{,}42;$$
$$\varepsilon_{\mathrm{p}} = 0{,}3; \qquad \lambda = 0{,}2 \text{ кал м}^{-1}\,\text{с}^{-1}\,\text{К}^{-1};$$
$$\rho_{\mathrm{g}} = 1{,}3 \text{ кг м}^{-3}; \qquad \rho_{\mathrm{c}} = 2700 \text{ кг м}^{-3},$$

где C_0, u, ρ_{g} определены при входных условиях.

На рисунке 1 показаны рассчитанные по модели (5)–(9) профили температуры и концентрации реагента А по длине слоя катализатора в последовательные моменты времени. Видно, что в первоначально разогретом до температуры T_n слое катализатора формируются две зоны реакции, которые перемещаются в направлении потока газа с разными, но постоянными линейными скоростями.

В первой по ходу движения газа зоне температура повышается от 20 до 620 °С, при этом в ходе химического превращения выделяется тепло, концентрация реагента А уменьшается от входного значения до равновесного, соответствующего температуре 620 °С. Эта температура больше температуры адиабатического разогрева реакционной смеси (эффект сверхадиабатичности) (см., например, [65, 79, 80]). Ее максимальное (термодинамически равновесное значение) не зависит от T_n в широком

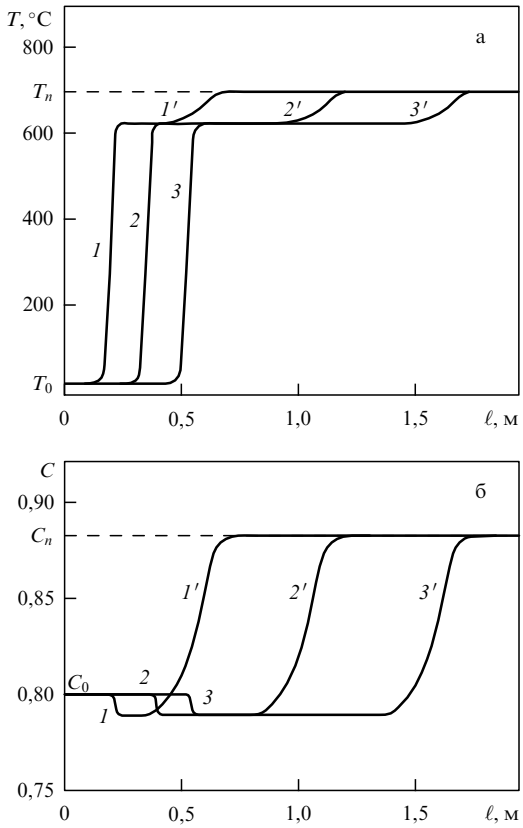

Рис. 1. Профили температуры (а) и безразмерной концентрации реагента А (б) по длине слоя катализатора в различные моменты времени: кривые *1*, *1′* — $t = 120$ с; кривые *2*, *2′* — $t = 240$ с; кривые *3*, *3′* — $t = 360$ с. Входные и начальные условия: $T_0 = 20$ °С; $C_{\mathrm{A},0} = 34{,}82$ моль м$^{-3}$; $T_n = 700$ °С; $C_n = 0{,}8816$.

интервале изменения начальной температуры и определяется протекающими в первой зоне процессами. Для этих процессов характерно, что химическая реакция и теплопроводность препятствуют охлаждению слоя катализатора конвективным потоком газа. Поэтому скорость перемещения первой зоны реакции меньше скорости перемещения инертной тепловой метки в слое катализатора.

Во второй зоне температура повышается от 620 °С до T_n, но, в отличие от первой зоны, химическое превращение протекает с поглощением тепла. Продукт В превращается в исходное вещество А, концентрация которого увеличивается от равновесного значения при температуре 620 °С до равновесного значения при температуре T_n. Слой катализатора охлаждается как конвективным потоком газа, так и за счет протекания эндотермической химической реакции. Поэтому скорость перемещения второй зоны реакции значительно превосходит скорость перемещения инертной тепловой метки в слое катализатора.

Поскольку стационарная тепловая волна распространяется вдоль слоя катализатора с некоторой постоянной скоростью и неизменной пространственной структурой, то, строго говоря, она существует лишь в слое катализатора бесконечной длины и формируется асимптотически при $t \to \infty$. При этом, конечно, необходимо, чтобы скорость химического превращения была мала в некоторой окрестности входных условий [65, 68]. Эксперимент, в том числе и вычислительный, к сожалению, ограничен

как в пространстве, так и во времени. Однако специфические подходы и асимптотические понятия, введенные в теории горения, позволяют изучать процессы стационарного распространения автоволн, не рассматривая переходные процессы выхода на волну.

2.2. Математическая модель автоволновых процессов

История развития теории АВП в неподвижном слое катализатора сравнительно коротка. Первые сведения о явлении распространения волн реакции при окислении изопропилового спирта в неподвижном слое медного катализатора принадлежат Д.А. Франк-Каменецкому [72]. В дальнейшем этой теме было посвящено большое количество теоретических и экспериментальных исследований (см., например, [66, 180]).

Автоволновым процессам в неподвижном слое катализатора во многом подобны процессы распространения теплового фронта при фильтрации через инертную пористую среду горючей смеси газов [73–87]. В таких процессах в зоне реакции температура газа, естественно, выше температуры твердой фазы. Все эти процессы имеют глубокие и разнообразные аналогии с процессами ламинарного горения, но непосредственно использовать результаты теории горения не представляется возможным, так как имеются и существенные различия [64], обусловленные различием природы этих явлений. Так, динамические свойства неподвижного зернистого слоя в значительной мере определяются большим различием теплоемкостей твердой и газовой фаз и фильтрацией реакционной смеси.

Исследование вопроса о стационарном распространении автоволн сводится к изучению стационарных решений системы уравнений (5), (6) на бесконечном интервале при достаточно больших временах $t \to \infty$. При расширении слоя до бесконечности необходимо сохранить характеристики протекающих процессов, т.е. сохранить коэффициенты уравнений и перенести граничные условия на бесконечность. Условие (8) в достаточно протяженном слое катализатора (при больших временах контакта) соответствует условию термодинамического равновесия реакционной смеси, когда химическое сродство и скорость реакции равны нулю [182–186]:

$$A = RT_\infty \ln \frac{K_p(T_\infty)C_\infty}{1 - C_\infty} = 0\,, \qquad v(T_\infty, C_\infty) = 0\,. \tag{10}$$

При этом термодинамически равновесные значения температуры (T_∞) и концентрации реагентов (C_∞) связаны соотношением

$$C_\infty = \frac{1}{K_p(T_\infty) + 1}\,. \tag{11}$$

Поэтому вместо условия (8) в дальнейшем удобнее использовать равносильное ему условие

$$\ell \to +\infty\colon \quad T \to T_\infty\,, \quad C \to C_\infty(T_\infty)\,. \tag{12}$$

Решение задачи (5)–(9), имеющее вид бегущей волны

$$T = T(\ell - V_{\rm f}\, t)\,, \quad C = C(\ell - V_{\rm f}\, t)\,,$$

ищется в классе гладких ограниченных функций. Если такое стационарное решение существует, то в подвижной системе координат, связанной с движущимся фронтом ($\xi = \ell - V_{\rm f}\, t + \text{const}$, $\partial/\partial t = -V_{\rm f}\, {\rm d}/{\rm d}\xi$), задача (5)–(9) с учетом (12) сводится к следующей стационарной задаче [67–71]:

$$\lambda \frac{{\rm d}^2 T}{{\rm d}\xi^2} - \rho_{\rm g} u c_p \left(1 - \gamma \frac{V_{\rm f}}{u}\right) \frac{{\rm d}T}{{\rm d}\xi} + \\ + qC_0 k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) C \left[1 - \frac{1 - C}{CK_p(T)}\right] = 0\,, \tag{13}$$

$$-u\left(1 - \varepsilon_{\rm g} \frac{V_{\rm f}}{u}\right) \frac{{\rm d}C}{{\rm d}\xi} - k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) C \left[1 - \frac{1 - C}{CK_p(T)}\right] = 0\,, \tag{14}$$

$$\xi \to -\infty\colon \quad \lambda \frac{{\rm d}T}{{\rm d}\xi} - \rho_{\rm g} u c_p (T - T_0) \to 0\,, \quad C \to \frac{C_{{\rm A},0}}{C_0}\,, \tag{15}$$

$$\xi \to +\infty\colon \quad T \to T_\infty\,, \quad C \to C_\infty(T_\infty)\,. \tag{16}$$

Здесь

$$\gamma = \varepsilon_{\rm g} + \frac{\varepsilon_{\rm c} \rho_{\rm c} c_{\rm c}}{\rho_{\rm g} c_p}\,;$$

$V_{\rm f}$ — неизвестный параметр, определяющий скорость движения фронта.

В подвижной системе координат уравнение неразрывности (2) имеет вид

$$\frac{{\rm d}\big(\rho_{\rm g}(u - \varepsilon_{\rm g} V_{\rm f})\big)}{{\rm d}\xi} = 0\,,$$

откуда с учетом условия (15) следует, что

$$\rho_{\rm g}(u - \varepsilon_{\rm g} V_{\rm f}) = \text{const}\,.$$

Поэтому целесообразно считать, что $\rho_{\rm g}$, u и C_0 определены при входных условиях.

Переходя к безразмерным переменным

$$r = \frac{\xi \rho_{\rm g} u c_p}{\lambda}\,, \qquad z = \frac{C_{{\rm A},0} - C_{\rm A}}{C_0}\,, \tag{17}$$

задачу (13)–(16) запишем в виде

$$\frac{{\rm d}^2 T}{{\rm d}r^2} - (1 - \omega) \frac{{\rm d}T}{{\rm d}r} + T_{\rm ad} K_1(T) \left[z_{{\rm A},0} - z - \frac{1 - z_{{\rm A},0} + z}{K_p(T)}\right] = 0\,, \tag{18}$$

$$(1 - \alpha\omega) \frac{{\rm d}z}{{\rm d}r} = K_1(T) \left[z_{{\rm A},0} - z - \frac{1 - z_{{\rm A},0} + z}{K_p(T)}\right], \tag{19}$$

$$r \to -\infty\colon \qquad \frac{{\rm d}T}{{\rm d}r} - (T - T_0) \to 0\,, \qquad z \to 0\,, \tag{20}$$

$$r \to +\infty\colon \qquad T \to T_\infty\,, \qquad z \to z_{\rm e}(T_\infty)\,. \tag{21}$$

Здесь $\omega = \gamma V_{\rm f}/u$ — безразмерная скорость распространения автоволны;

$$T_{\rm ad} = \frac{qC_0}{\rho_{\rm g} c_p}\,, \qquad z_{{\rm A},0} = \frac{C_{{\rm A},0}}{C_0}\,,$$

$$K_1(T) = \frac{\lambda}{\rho_{\rm g} c_p u^2}\, k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \qquad \alpha = \frac{\varepsilon_{\rm g}}{\gamma}\,.$$

Подставив (19) в (18), определим первый интеграл системы и понизим порядок уравнения (18):

$$\frac{{\rm d}T}{{\rm d}r} = (1 - \omega)T - T_{\rm ad}(1 - \alpha\omega)z + N\,, \tag{22}$$

где N — константа интегрирования.

Из уравнения (22) и условий (20) следует, что

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}r} = (1-\omega)T - T_{\mathrm{ad}}(1-\alpha\omega)z + N \to T - T_0$$

при $r \to -\infty$. Поэтому если $\omega = 0$, то $N = -T_0$, а если $\omega \neq 0$, то

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}r} = (1-\omega)T + N \to T - T_0$$

при $r \to -\infty$, т.е. предел функции и предел ее производной существуют и конечны, что возможно при $N = -(1-\omega)T_0$.

Таким образом, условие при $r \to -\infty$ относительно T при $\omega \neq 0$ расщепляется на два условия: $T \to T_0$ и $\mathrm{d}T/\mathrm{d}r \to 0$, т.е. задача (18)–(21) преобразуется в следующую:

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}r} = (1-\omega)(T-T_0) - T_{\mathrm{ad}}(1-\alpha\omega)z\,, \tag{23}$$

$$\frac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}r} = K_2(T)\,\frac{z_{\mathrm{e}}(T)-z}{1-\alpha\omega}\,, \tag{24}$$

$$r \to -\infty: \qquad T \to T_0\,, \qquad z \to 0\,, \tag{25}$$

$$r \to +\infty: \qquad T \to T_\infty\,, \qquad z \to z_{\mathrm{e}}(T_\infty)\,. \tag{26}$$

Здесь

$$K_2(T) = \frac{K_1(T)\big(1+K_p(T)\big)}{K_p(T)}\,;$$

а

$$z_{\mathrm{e}}(T) = z_{\mathrm{A},0} - \frac{1}{1+K_p(T)}$$

— равновесная степень превращения, соответствующая температуре T.

Таким образом, математическая модель автоволновых процессов в неподвижном слое катализатора представляет собой краевую задачу (23)–(26) для системы двух обыкновенных дифференциальных уравнений с параметрами ω и T_∞. В настоящее время методы и приемы качественного исследования динамических (автономных) систем второго порядка позволяют изучить характер решения "в целом" [116, 117]. Если в динамической системе (23), (24) исключить делением независимую (волновую) переменную r, то придем либо к дифференциальному уравнению

$$\frac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}T} = \frac{K_2(T)\big[z_{\mathrm{e}}(T)-z\big]}{(1-\alpha\omega)\big[(1-\omega)(T-T_0) - T_{\mathrm{ad}}(1-\alpha\omega)z\big]}\,, \tag{27}$$

либо к дифференциальному уравнению

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}z} = \frac{\big[(1-\omega)(T-T_0) - T_{\mathrm{ad}}(1-\alpha\omega)z\big](1-\alpha\omega)}{K_2(T)\big[z_{\mathrm{e}}(T)-z\big]}\,. \tag{28}$$

Напомним, что динамическая система, заданная в некоторой области евклидовой плоскости (z, T — декартовы координаты), определяет некоторое семейство траекторий (некоторое разбиение области на траектории) [116]. Если при рассмотрении системы (23), (24) траектории (интегральные кривые) определяются с помощью параметрических уравнений, то при рассмотрении уравнений (27) и (28) траектории определяются уравнениями в декартовых координатах.

Состояния равновесия (особые точки) динамической системы на фазовой плоскости (z, T) определяются пересечением нуль-изоклин (главных изоклин). Нуль-изоклиной уравнения (23) является прямая

$$z = \frac{(1-\omega)(T-T_0)}{(1-\alpha\omega)T_{\mathrm{ad}}}\,. \tag{29}$$

В точках нуль-изоклины (29) касательные к траекториям вертикальны (параллельны оси z). Уравнение (24) имеет две нуль-изоклины. Одна из них является кривой термодинамического равновесия реакции $z = z_{\mathrm{e}}(T)$, в точках которой касательные к траекториям горизонтальны. Отметим, что эта кривая определяется только параметрами, входящими в константу равновесия, и имеет S-образный вид. Другой нуль-изоклиной уравнения (24) является прямая $T = 0$ К (ось степеней превращения), где скорость реакции строго обращается в нуль в силу закона Аррениуса при любых концентрациях реагентов.

Следовательно, особые точки системы (23), (24) определяются нулями T_s функции

$$f(T) = \frac{(1-\omega)(T-T_0)}{(1-\alpha\omega)T_{\mathrm{ad}}} - z_{\mathrm{e}}(T)\,, \tag{30}$$

а также пересечением нуль-изоклины (29) с нуль-изоклиной $T = 0$ К.

Заметим, что расширение температурного диапазона до $T_0 = 0$ К допустимо с математической точки зрения, поскольку задача (23)–(26) не содержит ограничений на область положительных температур, а особая точка динамической системы является ее важнейшей характеристикой.

Равенство

$$\frac{(1-\omega)(T_\infty - T_0)}{1-\alpha\omega} = T_{\mathrm{ad}} z_{\mathrm{e}}(T_\infty) \tag{31}$$

представляет собой интегральный энергетический баланс. Оно устанавливает взаимно однозначное соответствие между параметрами ω и T_∞. Следовательно, задача (23)–(26) содержит только один неизвестный параметр, ω или T_∞.

Решения системы уравнений (23), (24) при всех r имеют смысл, только если содержатся в физической области фазового пространства (z, T), т.е. при неотрицательных размерных величинах концентрации реагентов и положительных абсолютных температурах. Если $\omega = 1/\alpha$, то химическое превращение отсутствует, и задача теряет смысл. Если $\omega > 1/\alpha$, то любая траектория системы, начинающаяся в физической области фазового пространства, неограниченно убывает при $r \to +\infty$ по каждой компоненте и, следовательно, выходит из физической области фазового пространства. При $\omega < 1/\alpha$ траектория, начинающаяся в физической области фазового пространства, если остается в нем при $r \to +\infty$, то сходится к особой точке $\big(z_{\mathrm{e}}(T_\infty), T_\infty\big)$. На основании изложенного допустимая область значений параметра ω определяется неравенством $\omega < 1/\alpha$.

Расположение нуль-изоклины (29) на фазовой плоскости, в отличие от изоклины термодинамического равновесия, существенным образом зависит от ω. Так, при $\omega < 1$ степень превращения исходного реагента z в точках нуль-изоклины (29) растет с повышением температуры, а при $1 < \omega < 1/\alpha$ — падает. При $\omega = 1$ нуль-

изоклина (29) представляет собой прямую $z = 0$, параллельную оси температур. Это означает, что скорость $\omega = \gamma V_{\rm f}/u = 1$ равна скорости распространения инертной (одновременно размывающейся) тепловой метки. Это асимптотическое значение скорости является "барьером", разделяющим автоволны на быстрые и медленные [67–70]. Впрочем, скорости распространения МТВ и БТВ могут быть и одного порядка, но свойства этих волн существенно различаются.

Конкретные примеры фазовых портретов с различным расположением нуль-изоклин и фазовые траектории системы уравнений (23), (24), соединяющие особые (стационарные) точки, будут более подробно рассмотрены в следующих разделах.

2.3. Необходимые условия существования быстрых тепловых волн

Для того чтобы сосредоточить внимание на явлении распространения БТВ, будем в дальнейшем предполагать, что состав реакционной смеси на входе в слой катализатора равновесный, т.е. $z_{\rm A,0} = 1/\big(1 + K_p(T_0)\big)$ и, следовательно, $z_{\rm e}(T_0) = 0$, $T_0 > 0$ К.

Введем безразмерную температуру и параметр

$$\theta = \frac{T - T_0}{\beta T_0}\,, \qquad \beta = \frac{RT_0}{E}\,. \tag{32}$$

Тогда задача (23)–(26) примет вид

$$\frac{{\rm d}\theta}{{\rm d}r} = (1-\omega)\theta - (1-\alpha\omega)Qz\,, \tag{33}$$

$$\frac{{\rm d}z}{{\rm d}r} = K^0(\theta)\,\frac{z_{\rm e}(\theta) - z}{1-\alpha\omega}\,, \tag{34}$$

$$r \to -\infty\colon \qquad \theta \to 0\,, \qquad z \to 0\,, \tag{35}$$

$$r \to +\infty\colon \qquad \tau \to \theta_\infty\,, \qquad z \to z_{\rm e}(\theta_\infty)\,. \tag{36}$$

Здесь

$$Q = \frac{qC_0}{\rho_{\rm g} c_p \beta T_0}\,, \qquad K^0(\theta) = \frac{K(\theta)\big(1 + K_p(\theta)\big)}{K_p(\theta)}\,;$$

а

$$z_{\rm e}(\theta) = z_{\rm A,0} - \frac{1}{1 + K_p(\theta)}$$

— равновесная степень превращения, соответствующая температуре θ;

$$K(\theta) = k_r \exp\left(\frac{\theta}{1+\beta\theta}\right), \qquad k_r = \frac{\lambda}{\rho_{\rm g} c_p u^2}\, k_0 \exp\left(-\frac{1}{\beta}\right),$$

$$K_p(\theta) = K_{p,0} \exp\left[-\frac{(\eta-1)\theta}{1+\beta\theta}\right],$$

$$K_{p,0} = k_{\rm e} \exp\left(\frac{\eta-1}{\beta}\right), \qquad \eta = \frac{E+q}{E}\,.$$

Область определения безразмерной температуры $\theta > -1/\beta$.

Уравнение (33) отражает энергетический баланс в БТВ, а уравнение (34) — материальный баланс. Следует отметить, что рассматриваемая система уравнений (33), (34) не имеет периодических решений, так как выполнен критерий Бендиксона [116]. На фазовой плоскости (θ, z) особые точки $(\theta_{\rm s}, z_{\rm s})$ системы определяются пересечением нуль-изоклин, одна из которых является кривой термодинамического равновесия реакции $z = z_{\rm e}(\theta)$, другая (прямая линия) — это нуль-изоклина теплового баланса

$$z = \frac{(1-\omega)\theta}{(1-\alpha\omega)Q}\,. \tag{37}$$

Далее, особые точки определяются нулями $\theta_{\rm s}$ функции

$$f(\theta) = \frac{(1-\omega)\theta}{1-\alpha\omega} - Qz_{\rm e}(\theta)\,. \tag{38}$$

Интегральный энергетический баланс (31) примет вид

$$\omega = \frac{\theta_\infty - Qz_{\rm e}(\theta_\infty)}{\theta_\infty - \alpha Q z_{\rm e}(\theta_\infty)}\,. \tag{39}$$

Значение θ_∞ равно начальной температуре слоя катализатора, постоянной по длине. Тогда (39) однозначно определяет ω. Задавая $\theta_\infty > -1/\beta$, можно определить значение ω, при котором точка $(z_{\rm e}(\theta_\infty), \theta_\infty)$ будет особой для системы уравнений (33), (34). Из расположения нуль-изоклин на фазовой плоскости следует, что при этом $1 < \omega < 1/\alpha$.

На кривой термодинамического равновесия $z = z_{\rm e}(\theta)$ (рис. 2) существует точка перегиба, которую будем обозначать через *I*. Пусть точка $(0,0)$ совпадает с точкой перегиба *I*. Тогда при произвольном θ_∞ она является седловой, и нуль-изоклины пересекаются трижды, если $f(-1/\beta) > 0$, или дважды, если $f(-1/\beta) < 0$. В первом случае устойчивые узлы расположены один справа, а другой слева от *I*. Во втором случае устойчивый узел располагается справа от начала координат. Соответственно существуют две (или одна) сепаратрисы, которые соединяют устойчивый узел с седловой особой точкой. Эти сепаратрисы являются образами БТВ на фазовой плоскости (z, θ), причем если их две, то они соответствуют одному значению параметра ω. Если точка $(0,0)$ не является точкой перегиба *I*, то она в зависимости от значения θ_∞ может быть как седловой, так и узловой.

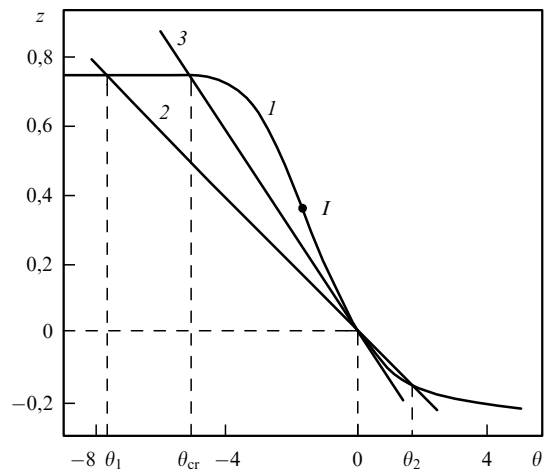

Рис. 2. Нуль-изоклины системы (33), (34): *1* — кривая термодинамического равновесия; *2* — нуль-изоклина теплового баланса; *3* — касательная к кривой *1* в точке $(0,0)$; *I* — точка перегиба кривой *1*.

В рамках данного обзора мы не можем, к сожалению, акцентировать внимание на содержательном изложении влияния всех параметров системы (33), (34) на характеристики БТВ. В дальнейшем будут подробно рассмотрены только отдельные характерные примеры. Но в краткой форме полное изложение полученных результатов можно представить в виде лемм и следствий, приведенных в приложении.

Условие $f'(\theta_s) > 0$ можно представить, используя (38), следующим образом:

$$\frac{z_e(\theta_\infty)}{\theta_\infty} > z_e'(\theta_s)\,. \tag{40}$$

Для $\theta_s = 0$ это означает, что начало координат $(0,0)$ является седловой особой точкой в случае, когда угол наклона касательной к кривой термодинамического равновесия в этой точке меньше угла наклона второй нуль-изоклины, т.е. прямой, соединяющей $(0,0)$ с другой особой точкой. В противном случае начало координат будет устойчивым узлом.

Рассмотрим случай, когда точка перегиба расположена слева от точки $(0,0)$ (см. рис. 2). Пусть касательная, проведенная к кривой *1* в начале координат, пересекает ее при $\theta = \theta_{cr}$. Тогда для значений $\theta_\infty \in (\theta_{cr}, 0)$ точка $(0,0)$ — устойчивый узел, так как нарушается условие (40), нуль-изоклины пересекаются в трех точках, причем седловой является средняя из них. Следовательно, при таких θ_∞ задача (33)–(36) решения не имеет, режим распространения БТВ по слою катализатора невозможен. Отметим, что точка перегиба *I* попадает в выделенный интервал. Действительно, если *I* не единственная стационарная точка системы дифференциальных уравнений (33), (34), то она — точка типа седла. Интервал $(\theta_{cr}, 0)$ тем шире, чем дальше *I* от начала координат.

При $\theta_\infty < \theta_{cr}$ или $\theta_\infty > 0$ задача разрешима. Более того, при любом $\theta_\infty < \theta_{cr}$ для значения ω, вычисленного по (39), существует значение $\theta_1 > 0$, которое определяет другой устойчивый узел, куда при $r \to +\infty$ приходит вторая сепаратриса, выходящая из седловой особой точки. Следовательно, при начальной температуре θ_1 в слое катализатора с той же самой скоростью ω будет распространяться другая БТВ. При $\theta_\infty > 0$ и значении ω, определенном по (39), в области допустимых значений θ расположены три стационарные точки системы (33), (34), если $f(-1/\beta) > 0$. Тогда задача (33)–(36) разрешима при двух значениях параметра θ_∞. Если же $f(-1/\beta) < 0$, то задача (33)–(36) разрешима только при одном значении θ_∞.

Для значений параметров модели, когда точка перегиба расположена справа от точки $(0,0)$, рассуждения аналогичны. Выделяется интервал $(0, \theta_{cr})$ значений параметра θ_∞, внутри которого задача решения не имеет. При $\theta_\infty < 0$ всегда существуют три точки пересечения нуль-изоклин, а при $\theta_\infty > \theta_{cr}$ — три точки, если $f(-1/\beta) > 0$, или две, если $f(-1/\beta) < 0$.

На рисунке 3 приведена зависимость скорости распространения БТВ от начальной температуры слоя катализатора для двух наборов параметров, отличающихся только значениями входной температуры T_0. Значения $-1/\beta_1$ и $-1/\beta_2$ соответствуют нулевой абсолютной температуре для кривых *1* и *2*. При $\theta_\infty \to 0$ и $\theta_\infty \to \theta_{cr}$ скорость ω стремится к максимальному значению ω_0. Если исходная точка $(0,0)$ является точкой

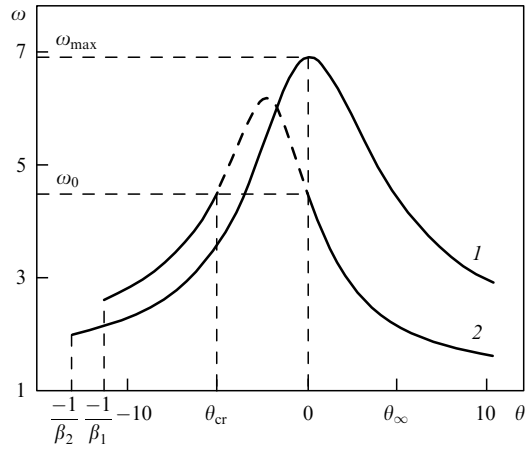

Рис. 3. Зависимость безразмерной скорости распространения БТВ от начальной температуры: кривая *1* — входные условия соответствуют точке перегиба *I*, $T_0 = 469{,}7\,^\circ$C; кривая *2* — входные условия соответствуют $T_0 = 593{,}7\,^\circ$C.

перегиба *I* кривой термодинамического равновесия, то ω достигает наибольшего из возможных значений ω_{max} при условии постоянства всех остальных параметров системы (кривая *1* на рис. 3). В противном случае возникает интервал начальных температур (213,1–593,7 °C для кривой *2*), внутри которого задача (33)–(36) неразрешима, но расчет ω, тем не менее, возможен. В этом случае кроме точки $(0,0)$ существуют еще две особые точки системы. Ближайшая к $(0,0)$ будет седловой, и скорость ω, рассчитанная по (39), будет соответствовать БТВ, в которой осуществлялся бы переход от этой точки термодинамического равновесия к условиям, соответствующим нулю в анализируемой системе. Инвариантность при расчете скорости ω вытекает из инвариантности законов сохранения массы и энергии.

При неограниченном увеличении начальной температуры слоя катализатора $\omega \to 1$. При уменьшении начальной температуры θ_∞ до $-1/\beta$ скорость ω, уменьшаясь, стремится к предельному значению ω_-, которое больше единицы (см. приложение). Следует также отметить, что одну и ту же скорость ω могут иметь две БТВ, в одной из которых осуществляется переход к начальным условиям с более высокой температурой, а в другой — с более низкой. Очевидно, что характер и интенсивность диссипативных процессов в этих волнах различны, следовательно, должна различаться и их структура.

На рисунке 4 представлены профили температуры и концентрации по длине слоя катализатора, рассчитанные по модели (33)–(36) для различных начальных и входных температур. Если точка $(0,0)$ является точкой перегиба *I*, то при любой температуре T_n реализуется режим распространения БТВ (примеры представлены на рис. 4). Если же, как на рис. 2, входные условия соответствуют точке, расположенной на кривой термодинамического равновесия справа от точки *I*, то существует интервал значений начальной температуры, для которых БТВ в слое не формируется. В данном случае при значениях $T_n = 213{,}1 - 593{,}7\,^\circ$C в слое катализатора наблюдается некий динамический режим, который не сопровождается образованием структуры тепловой волны с асимптотическим значением температуры T_n. В БТВ температура вдоль слоя катализатора монотонно изменяется от T_0 до T_n, а концентрации реагентов — от равновесных

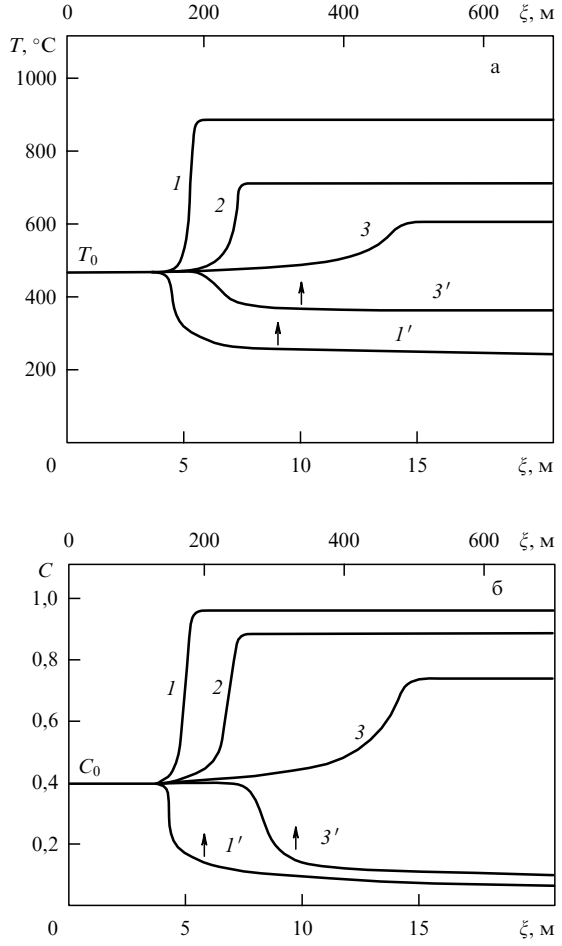

Рис. 4. Профили температуры (а) и безразмерной концентрации реагента А (б) по пространственно-временно́й координате при $T_0 = 469{,}7\,^\circ$C, соответствующей точке перегиба кривой термодинамического равновесия в различные моменты времени: кривые *1*, *1′* — $\omega = 3{,}483$, $T_n = 870\,^\circ$C, $T'_n = 182{,}3\,^\circ$C; кривые *2* — $\omega = 4{,}711$, $T_n = 700\,^\circ$C; кривые *3*, *3′* — $\omega = 5{,}859$, $T_n = 595{,}7\,^\circ$C, $T'_n = 361{,}4\,^\circ$C.

значений на входе до равновесных значений, соответствующих T_n, поскольку на фазовой плоскости системы (33), (34) соответствующие траектории не пересекают нуль-изоклин.

Если $T_n > T_0$, то во фронте БТВ концентрация вещества В понижается и теплота в ходе реакции поглощается. При высоких температурах велика константа скорости химической реакции, которая определяет скорость приближения концентрации к равновесному значению. Поэтому в каждом сечении по длине слоя значение z квазистационарно и близко к равновесному значению $z_{\text{e}}(\theta)$. Эта переменная является быстрой в системе уравнений. Фазовая траектория в области высоких температур проходит вблизи кривой термодинамического равновесия. При повышении T_n ширина фронта уменьшается, скорость его перемещения вдоль слоя замедляется.

Если $T_n < T_0$, то происходит образование вещества В, и процесс протекает с выделением тепла. В области низких температур, где мала константа скорости реакции, для решения характерны малые градиенты температуры и концентрации по длине слоя. С понижением T_n эта область становится все шире и существенно удлиняется часть слоя, где профили температуры и концентрации выходят на асимптотические значения. Здесь вследствие малости $K(\theta)$ концентрация является медленной переменной в системе уравнений (33), (34), а температура — быстрой. Поэтому на фазовой плоскости траектория проходит вблизи нуль-изоклины теплового баланса. Отметим, что для двух БТВ, распространяющихся с одинаковой скоростью ω (кривые *1*, *1′* или *3*, *3′* на рис. 4), градиенты температуры и концентрации по длине слоя катализатора отличаются на несколько порядков.

При приближении начальной температуры к нулю ($\theta_\infty \to 0$) профили температуры и концентрации в БТВ становятся все более пологими, ширина фронта неограниченно возрастает, что обусловлено протеканием процесса непосредственно вблизи как кривой термодинамического равновесия, так и нуль-изоклины теплового баланса.

Таким образом, существование БТВ вытекает непосредственно из анализа рассматриваемой модели и не требует введения каких-либо дополнительных предположений. Причем для БТВ асимптотическое значение температуры θ_∞ при $r \to +\infty$ равно начальной температуре слоя катализатора, величина ω находится по уравнению (39) только из "внешних" законов сохранения массы и энергии, а форма фронта "приспосабливается" к этим законам. Поэтому скорость ω распространения БТВ зависит лишь от физико-химических свойств реакционной смеси, от входной и начальной температуры и не зависит от теплопроводности слоя катализатора и кинетики химической реакции. БТВ может быть как автоволной прогрева, так и автоволной охлаждения, при этом характерно, что она может распространяться только в направлении фильтрации газа ($\omega > 1$).

2.4. Необходимые условия существования медленных тепловых волн

Многочисленные экспериментальные данные свидетельствуют о возможности распространения МТВ при фильтрации холодной реакционной смеси через предварительно разогретый слой неподвижного катализатора [50–61, 66, 180]. В реальных условиях исходное вещество берут в неравновесном состоянии при низких температурах, когда химическая реакция практически не идет. Но скорость химического превращения, согласно закону Аррениуса, при отличных от нуля температурах больше нуля: $v(T, z) > 0$. Именно это обстоятельство приводит к рассуждениям о том, что строго стационарный режим распространения МТВ в слое катализатора так же, как и процесс распространения фронта горения в гомогенной среде [42–45], невозможен. Для того чтобы получить приближенное решение задачи о стационарном распространении МТВ, используется общепринятая в теории горения искусственная процедура "обрезки" (обращения в нуль) скорости реакции при низких температурах, т.е. вводится такая температура, ниже которой эта скорость считается тождественно равной нулю. Этот метод был использован в работах [62, 63, 65, 66, 68] при изучении МТВ. Поскольку представляет интерес фазовый портрет системы (ее особые точки), то с математической точки зрения целесообразно расширить область температур до абсолютного нуля [71]. Такая идеализация затрагивает только физические ограничения на возможность достижения столь низкой температуры, а в математической модели их нет. Поэтому вопрос о существовании МТВ

можно будет изучать без дополнительных ограничений на функцию $v(T,z)$. Если в качестве входных условий взять $T_0 = 0$ К, то константа интегрирования в уравнении (22) будет равна нулю ($N = 0$) и задача (23)–(26) примет вид

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}r} = (1-\omega)T - T_{\mathrm{ad}}(1-\alpha\omega)z\,, \tag{41}$$

$$\frac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}r} = K_2(T)\,\frac{z_{\mathrm{e}}(T)-z}{1-\alpha\omega}\,, \tag{42}$$

$$r \to -\infty: \qquad T \to 0\,, \qquad z \to 0\,, \tag{43}$$

$$r \to +\infty: \qquad T \to T_\infty\,, \qquad z \to z_{\mathrm{e}}(T_\infty)\,. \tag{44}$$

Исследование вопроса о стационарном распространении МТВ сводится к изучению решений задачи (41)–(44). Как было отмечено выше, если ограниченное решение задачи существует, то оно сходится при $r \to \pm\infty$ к особым точкам системы, точкам пересечения нуль-изоклин $z = z_{\mathrm{e}}(T)$ и

$$z = \frac{(1-\omega)T}{(1-\alpha\omega)T_{\mathrm{ad}}}\,. \tag{45}$$

Первая из них, определяемая входными условиями на минус бесконечности, является сложным состоянием равновесия: матрица линеаризованной в ее окрестности системы имеет нулевое и положительное собственные числа. Вторая особая точка, определяемая условиями на плюс бесконечности, при $\omega < 1$ является седловой (см. приложение, следствие 1.1). Это означает, что реакционная смесь находится в состоянии термодинамического равновесия за фронтом волны при $r \to +\infty$, а перед фронтом при $r \to -\infty$ температура должна стремиться к 0 К. В противном случае решение не удовлетворяет условиям (43), (44). Следовательно, решением задачи в данном случае может быть только сепаратриса седла. Интегральный энергетический баланс (31), связывающий параметры ω и T_∞, запишем в виде

$$\omega = \frac{T_\infty - T_{\mathrm{ad}} z_{\mathrm{e}}(T_\infty)}{T_\infty - \alpha T_{\mathrm{ad}} z_{\mathrm{e}}(T_\infty)}\,. \tag{46}$$

Для МТВ значение $\omega(T_\infty)$ заранее не известно, оно отыскивается в ходе решения задачи. Искомый параметр ω должен быть таким, чтобы решение системы уравнений (41), (42) при всех r содержалось в физическом объеме фазового пространства. При $\omega \to 1$ степень превращения $z \to 0$ и из (46) следует оценка

$$T_{\max} = \frac{q}{R\ln\left[(1-z_{\mathrm{A},0})/(z_{\mathrm{A},0}k_{\mathrm{e}})\right]}\,.$$

Здесь максимальная температура определяется как термодинамически равновесная температура для входных значений концентраций веществ.

Выбрав произвольное значение температуры слоя катализатора на плюс бесконечности T_∞, можно рассчитать равновесную степень превращения $z_{\mathrm{e}}(T_\infty)$ и ω по соотношению (46). Тогда можно численно построить входящую в равновесную точку $(T_\infty, z_{\mathrm{e}}(T_\infty))$ сепаратрису, интегрируя систему уравнений (41), (42) в направлении, противоположном направлению векторного поля (в "обратном времени"). Наши расчеты выполнялись при указанных выше параметрах модели.

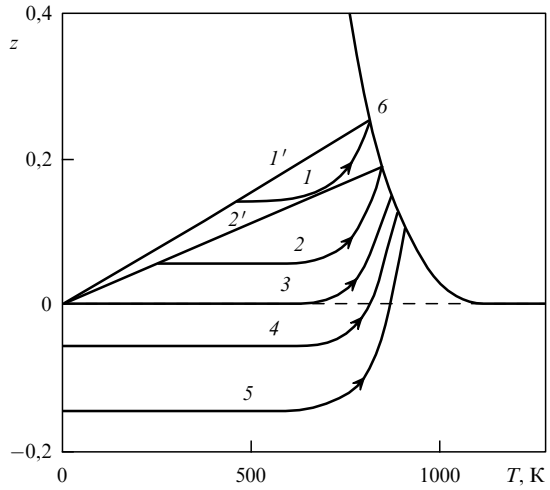

Рис. 5. Траектории системы уравнений (41), (42) на фазовой плоскости при температурах на плюс бесконечности: кривая *1* — 850 К; *2* — 880 К; *3* — 900 К; *4* — 915 К; *5* — 940 К; *6* — кривая термодинамического равновесия; *1′*, *2′* — нуль-изоклины теплового баланса.

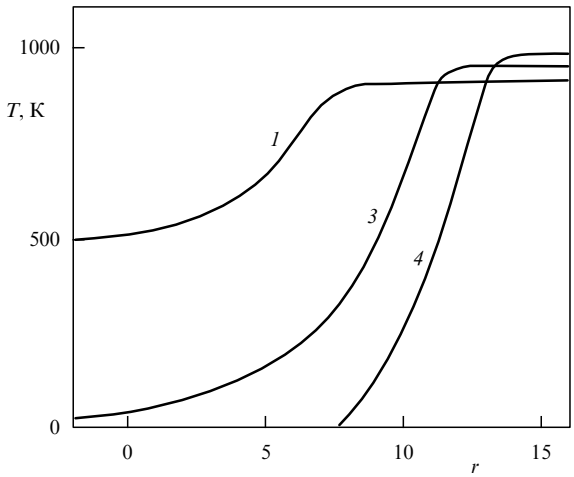

Рис. 6. Профили температуры по длине слоя катализатора (номера кривых соответствуют номерам траекторий, представленных на рис. 5).

Вычислительный эксперимент показал, что те сепаратрисы системы (41), (42), которые начинаются при достаточно высоких температурах на плюс бесконечности T_∞, пересекают ось температур $z = 0$ при $T > 0$ К (рис. 5, кривые *4*, *5*), т.е. покидают физическую область фазового пространства и не удовлетворяют граничным условиям (43). (Примеры результатов расчета соответствующих профилей температуры по пространственно-временно́й переменной приведены на рис. 6.) При достаточно низких значениях температуры T_∞ траектории выходят на нуль-изоклину теплового баланса (45) при ненулевых температурах и степенях превращения реагентов, далее проходят в ее окрестности и за конечное (хотя и достаточно большое) "время" r_0 достигают входных значений (кривые *1*, *2* на рис. 5). Для всех этих траекторий характерно малое "время" выхода на нуль-изоклину теплового баланса и "медленное" движение в ее окрестности к точке $(0,0)$. Последнее означает, что не существует зоны прогрева холодного участка фронта, в

которой повышается только температура реакционной смеси при нулевой степени превращения реагентов.

Следует отметить, что сепаратрисная траектория при низких температурах плотно прижимается к нуль-изоклине теплового баланса, но пересечь ее не может; это следует из анализа векторного поля системы (41), (42). Для достижения требуемой степени превращения при низких температурах необходимо большое время контакта — зона реакции существенно расширяется. Можно сказать, что ту часть траекторий, где происходит "быстрое" движение изображающих точек, следует рассматривать как промежуточную асимптотику решений [188]. Все эти траектории представляют собой математически равноправные решения задачи, но не все они соответствуют физическим представлениям о тепловых волнах. Среди однопараметрического семейства математически равноправных решений задачи существует единственная траектория, для которой концентрации реагентов принимают входные значения при ненулевых температурах. Эта траектория приближается к точке $(0, 0)$ горизонтально вдоль оси температур (кривая *3* на рис. 5). Степень превращения, достигшая своего входного значения, при дальнейшем понижении температуры не изменяется, она "замораживается" на этом значении, а температура изменяется согласно уравнению $\mathrm{d}T/\mathrm{d}r = (1-\omega)T$ (кривая *3* на рис. 6). Для этой траектории характерно, что скорость реакции можно обращать в нуль при более высоких температурах, чем входная, причем решение не будет зависеть от так называемой температуры "срезки" [62, 63, 65, 66, 68]. Эта траектория будет являться образом МТВ. Заметим, что это возможно, когда $\omega < 1$, причем величина ω будет максимальной среди всех математически равноправных решений.

Интересно отметить, что в соотношение (46), отражающее энергетический баланс в МТВ, не входит константа скорости химической реакции. Оказывается, варьируя k_0, можно так изменить фазовую траекторию системы, чтобы она соответствовала физически содержательному решению с заранее выбранной температурой $T_\infty < T_{\max}$ и распространялась с заранее установленной скоростью. Отсюда следует, что для простой кинетической модели по экспериментально найденным значениям T_∞ и ω можно определить k_0. Когда температура T_∞ равна температуре адиабатического разогрева реакционной смеси T_{ad}, естественно ожидать, что $\omega = 0$. Действительно, из (46) следует, что решением задачи (41)–(44) будет стоячая тепловая волна. Для $T_\infty < T_{\mathrm{ad}}$ из (46) получим $\omega < 0$, и решением задачи будет МТВ, бегущая навстречу фильтрующемуся потоку газа. Для $T_\infty > T_{\mathrm{ad}}$ из (46) получим $0 < \omega < 1$, и МТВ будет распространяться в направлении фильтрации газа.

Примеры соответствующих фазовых траекторий и профили температуры по длине слоя катализатора приведены на рис. 7 и рис. 8. Как видно из рис. 8, МТВ, бегущие навстречу потоку газа, имеют бóльшие градиенты температуры во фронте, чем бегущие в направлении фильтрации газа.

Если температура реакционной смеси на входе в слой катализатора $T_0 > 0$, то и скорость химической реакции $v(T_0, z) > 0$. Тогда если не обращать в нуль скорость реакции при входных условиях, точка при $r \to -\infty$ не будет стационарной, и, строго говоря, поставленная задача будет некорректной. Однако было бы неправильно сделать вывод, что распространение МТВ при низкой, но отличной от нуля входной температуре невозможно с физической точки зрения. При $T_0 > 0$ К

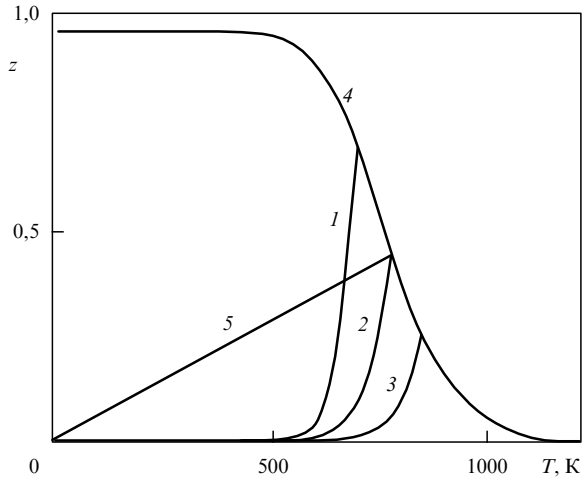

Рис. 7. Траектории МТВ на фазовой плоскости для различных значений константы скорости реакции k_0: $0{,}5862 \times 10^{11}$ с$^{-1}$ (кривая *1*), $0{,}42645 \times 10^{10}$ с$^{-1}$ (кривая *2*), $0{,}369 \times 10^{9}$ с$^{-1}$ (кривая *3*); *4* — кривая термодинамического равновесия; *5* — нуль-изоклина теплового баланса для траектории (2).

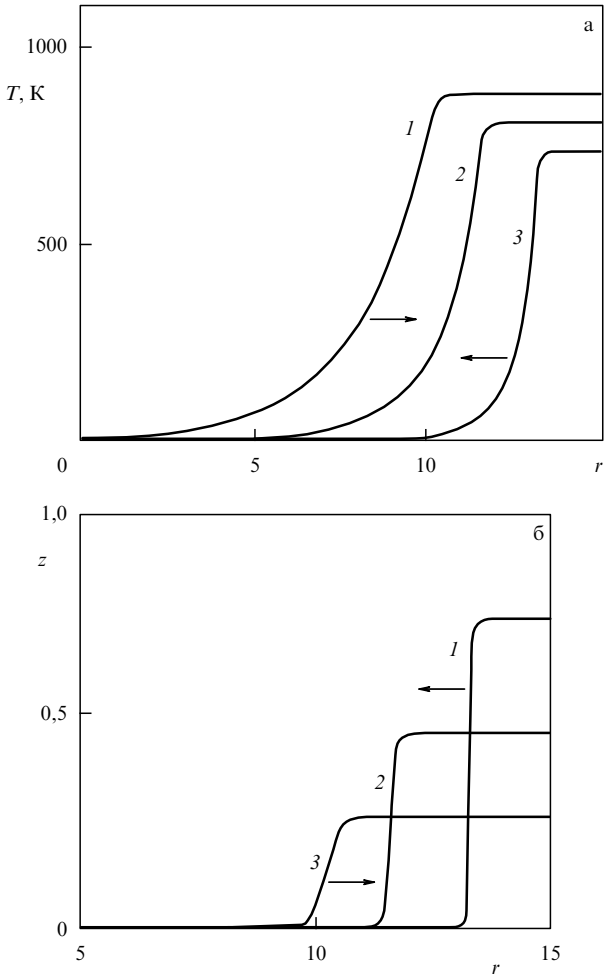

Рис. 8. Профили температуры (а) и степени превращения реагента А (б) по пространственно-временнóй переменной для различных МТВ (номера кривых соответствуют рис. 7; стрелками указано направление движения МТВ).

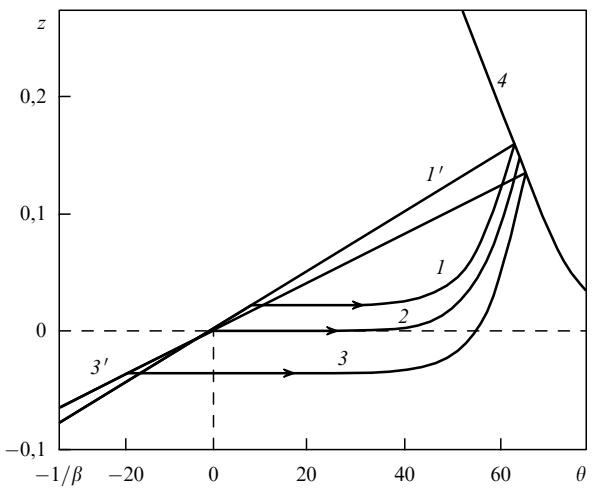

Рис. 9. Траектории системы уравнений (33), (34) на фазовой плоскости при $T_0 = 300$ К: кривая *1* — $\theta_\infty = 65{,}98$; кривая *2* — $\theta_\infty = 66{,}84$; кривая *3* — $\theta_\infty = 68{,}22$ (*1′* и *3′* — нуль-изоклины теплового баланса; *4* — кривая термодинамического равновесия).

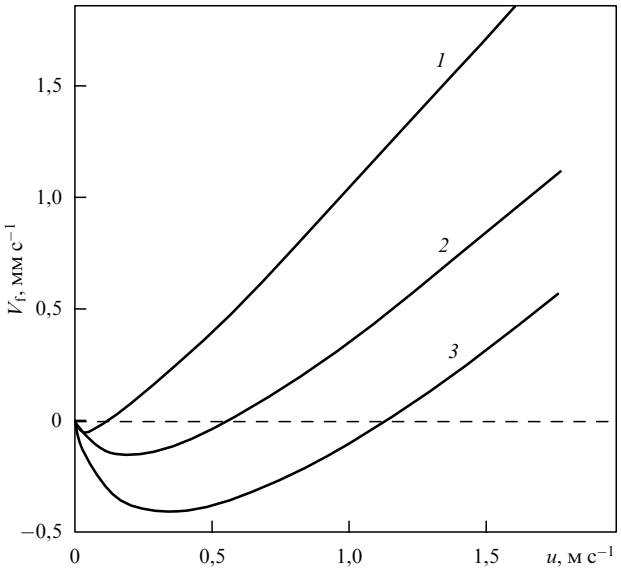

Рис. 10. Зависимость скорости распространения МТВ от скорости фильтрации газа для различных значений параметров модели: кривая *1* — $k_e = 5{,}737 \times 10^{-5}$, $T_0 \to 0$ К; кривая *2* — $k_e = 10^{-3}$, $T_0 \to 0$ К; кривая *3* — $k_e = 10^{-3}$, $T_0 \to 300$ К.

целесообразно перейти к безразмерной температуре θ, т.е. к задаче (33) – (36), и исследовать фазовые траектории системы (33), (34) численно путем интегрирования в "обратном времени", не прибегая к искусственной процедуре "обрезки" скорости реакции при низких температурах. Наши расчеты выполнялись при указанных выше параметрах модели для достаточно широкого диапазона значений температуры слоя катализатора при $r \to \pm\infty$. Напомним, что скорость распространения МТВ $\omega < 1$ и связана с максимальной температурой θ_∞ уравнением энергетического баланса (39).

В теории динамических систем [116, 117] часть полной траектории, включающая в себя одну из особых точек, называется полутраекторией. На рисунке 9 приведены примеры полутраекторий системы (33), (34) на фазовой плоскости (θ, z). Характер фазового портрета системы аналогичен случаю $T_0 = 0$ К. Часть полутраекторий покидает физическую область фазового пространства, пересекая ось температур при $\theta > 0$ ($T_0 = 300$ К). Другие полутраектории при уменьшении r приближаются к нуль-изоклине теплового баланса (37), далее проходят в ее окрестности и выходят в область $z < 0$ вблизи точки $(0, 0)$. Для них характерны протяженные участки с малыми градиентами температуры и концентраций по длине r, чего не наблюдается в экспериментах. При этом из континуума полутраекторий может быть выбрана единственная полутраектория, проходящая вблизи начала координат, для которой концентрации реагентов достигают своих входных значений при более высоких температурах, чем на входе в слой катализатора (кривая *2* на рис. 9). Эта полутраектория, удовлетворяющая искусственной процедуре "обрезки" скорости реакции при низких температурах, является образом МТВ.

Следует подчеркнуть, что при равной нулю скорости реакции движение изображающей точки вдоль нуль-изоклины теплового баланса невозможно, изображающая точка может перемещаться только параллельно оси температур — концентрации реагентов не изменяются. Безразмерная скорость МТВ, представленной кривой *2* на рис. 9, равна $\omega = 0{,}538$, что соответствует $V_f = 0{,}768 \times 10^{-3}$ м с$^{-1}$. Скорость фильтрации газа ($u = 1$ м с$^{-1}$) примерно на три порядка больше скорости распространения МТВ. Большое различие в скоростях является следствием большого различия объемных теплоемкостей твердой и газовой фаз. При этом с фильтрующимся потоком газа в зону реакции поступает свежая смесь, и температура за фронтом волны существенно превышает температуру адиабатического разогрева реакционной смеси. Свежий поток газа как бы "вымывает" возможные изменения концентраций веществ за счет протекания химической реакции при низких температурах перед фронтом волны. Поэтому найденные с помощью процедуры "обрезки" решения задачи достаточно точно отражают реально протекающие процессы.

Скорость распространения МТВ является одной из важнейших характеристик, представляющей технологический интерес. Отметим, что получение аналитических оценок скорости распространения МТВ в случае обратимых реакций крайне затруднено из-за зависимости концентрации реагентов от максимальной температуры. Поэтому было проведено численное исследование влияния параметров модели на скорость распространения МТВ. На рисунке 10 приведены зависимости $V_f(u)$ для различных значений входной температуры и константы равновесия реакции, причем эта зависимость носит экстремальный характер. Как видно из рисунка, для низких скоростей фильтрации газа характерно наличие встречного движения тепловой волны. Имеется единственное значение скорости фильтрации газа, при котором реализуется режим стоячей МТВ. При дальнейшем увеличении скорости фильтрации газа наблюдается примерно пропорциональный рост скорости МТВ. Повышение температуры на входе в слой катализатора и константы равновесия реакции приводит к увеличению диапазона скоростей фильтрации газа, при которых реализуется режим встречного движения тепловой волны. В целом наблюдается снижение скорости V_f при увеличении указанных параметров.

Остановимся на качественных различиях между БТВ и МТВ. Существование БТВ вытекает непосредственно

из анализа рассматриваемой модели и не требует введения каких-либо дополнительных предположений в отличие от МТВ, для доказательства существования которых вводится понятие "обрезки" скорости реакции при низких температурах. Для БТВ, в отличие от МТВ, асимптотическое значение температуры при $r \to +\infty$ равно начальному значению температуры слоя катализатора, величина ω находится из "внешних" законов сохранения массы и энергии по уравнению (39), а форма фронта "приспосабливается" к этим законам. БТВ может быть как волной прогрева, так и охлаждения. В МТВ слой катализатора всегда охлаждается конвективным потоком газа, а выделяющееся тепло при протекании экзотермической реакции препятствует этому охлаждению. В БТВ, когда температура во фронте повышается, охлаждение слоя катализатора конвективным потоком газа дополняется процессом поглощения тепла, необходимого для протекания эндотермической реакции. Следствием этих характерных различий является существование барьера в скоростях распространения БТВ и МТВ: для БТВ $\omega > 1$, для МТВ $\omega < 1$.

В заключение раздела кратко сформулируем основные выводы.

Исследовано поведение фазовых траекторий квазигомогенной модели АВП в неподвижном слое катализатора без введения каких-либо дополнительных предположений. Математическим обоснованием существования пространственно-временны́х структур (бегущих волн) является существование в автомодельной системе специальных траекторий, соединяющих стационарные (особые) точки. Показано, что при протекании в слое катализатора обратимой реакции наряду с МТВ может сформироваться и двигаться в направлении потока газа БТВ. Классификация автоволн на БТВ и МТВ вызвана качественными различиями в их характеристиках, основной из которых является скорость распространения. В качестве разделяющего "барьера" выступает скорость перемещения тепловой метки в слое катализатора в отсутствие химического превращения. Эта скорость равна произведению скорости фильтрации газа на отношение удельных теплоемкостей газа и катализатора. Явление распространения БТВ представляет собой пример возникновения пространственно-временно́й диссипативной структуры не только вдали, но и вблизи состояния термодинамического равновесия.

В задаче о распространении МТВ показано существование однопараметрического семейства сепаратрисных траекторий, из которого необходимо выбрать единственное физически содержательное решение. Проведен анализ основных закономерностей распространения МТВ.

Следует отметить, что квазигомогенная модель неподвижного слоя катализатора идентична математическому описанию процессов гомогенного фильтрационного горения, когда межфазный теплообмен достаточно интенсивен, и различием температур газа и твердой фазы заведомо можно пренебречь. В этом случае все приведенные результаты будут иметь место и при протекании обратимой гомогенной реакции в инертном зернистом слое.

При осуществлении технологических процессов в режиме периодического реверса потока газа высокотемпературная зона реакции движется в направлении потока на охлажденный участок слоя катализатора, и в случае обратимых реакций имеет место переход от высоких равновесных температур в центральной части слоя катализатора к низким температурам на выходе [66, 180]. На этом участке слоя катализатора происходит процесс формирования БТВ, который за время между переключениями может и не завершиться. Этот процесс повторяется после каждого переключения направления фильтрации газа. Вдоль участка слоя катализатора с падающим по длине профилем температуры концентрация продукта реакции увеличивается. При этом количество дополнительно произведенного продукта зависит от профиля температуры и скорости распространения фронта. Следовательно, при поиске оптимальных технологических условий осуществления обратимых реакций в режиме реверса потока газа (скорость потока газа, входная температура, концентрация реагентов, теплофизические свойства слоя катализатора и т.п.) сведения об основных характеристиках БТВ могут оказаться весьма полезными.

3. Неравновесная термодинамика автоволновых процессов

3.1. Основные уравнения

Современное развитие неравновесной термодинамики связано с построением теории нелинейных процессов в сильно неравновесных системах. Неравновесная термодинамика возникла в результате обобщения классической термодинамики на область малых отклонений системы от равновесия. Начало построения линейной термодинамики необратимых процессов положено Л. Онсагером [133].

Напомним кратко некоторые положения неравновесной термодинамики. В равновесных системах термодинамические силы X_i и потоки J_i равны нулю. Если ограничиться линейной областью, то поведение системы во времени в самом общем случае описывается линейными феноменологическими уравнениями [113, 134, 138, 140, 189, 190]

$$J_i = \frac{\mathrm{d}a_i}{\mathrm{d}t} = \sum_k L_{ik} X_k \,, \tag{47}$$

где L_{ik} — феноменологические, или кинетические, коэффициенты; a_i — внутренние параметры (переменные состояния), которые для открытых систем зависят не только от внутренних микроскопических величин, но и от воздействия на систему извне.

Переменные состояния могут быть как четными, так и нечетными функциями скоростей частиц. Мы будем рассматривать только случай, когда переменные состояния являются четными функциями скоростей частиц; общая форма соотношений Онсагера – Казимира [189, 191], включающая оба случая, нам не понадобится.

Матрица $\boldsymbol{L}$ является положительно определенной, ее диагональные коэффициенты L_{ii} определяют "прямые" явления переноса, а недиагональные коэффициенты L_{ik} — "перекрестные" (или "сопряженные") процессы, удовлетворяющие соотношениям взаимности Онсагера ($L_{ik} = L_{ki}$). В случае изотропных систем сохраняются связи лишь между потоками и силами одной тензорной размерности, что выражает принцип Кюри о сохранении симметрии причины в симметрии следствий.

Выражение для отклонения энтропии ΔS от ее равновесного значения в первом приближении представляют в виде квадратичной формы по переменным состояния [134, 138, 189]

$$\Delta S = -\frac{1}{2}\sum_i \sum_k g_{ik} a_i a_k \,, \tag{48}$$

где g_{ik} — вторые производные ΔS по переменным a_i (положительно определенная матрица).

Заметим, что соотношения взаимности Онсагера справедливы, если термодинамические силы определены соотношением

$$X_i = \frac{\partial \Delta S}{\partial a_i} = -\sum_k g_{ik} a_k \,. \tag{49}$$

Приращение энтропии ΔS можно взять в качестве функции Ляпунова, обладающей потенциальными свойствами [113, 114, 119–121, 130]. Ее полная производная по времени может быть представлена в виде

$$\frac{\mathrm{d}\Delta S}{\mathrm{d}t} = -\sum_i \sum_k g_{ik} a_k \frac{\mathrm{d}a_i}{\mathrm{d}t} = \sum_i J_i X_i \,. \tag{50}$$

Элементарные изменения энтропии в общем виде определяются уравнением

$$\mathrm{d}S = \mathrm{d_r}S + \mathrm{d_i}S \,, \tag{51}$$

которое было сформулировано еще Клаузиусом. Полное изменение энтропии в системе $\mathrm{d}S$ складывается из внешнего (или обратимого) изменения энтропии $\mathrm{d_r}S = \delta_\mathrm{r}Q/T$, связанного с обратимым обменом тепла $\delta_\mathrm{r}Q$ между системой и окружающей средой при абсолютной температуре T, и положительного изменения энтропии $\mathrm{d_i}S \geqslant 0$, обусловленного необратимыми процессами, протекающими внутри системы. Приведенные соотношения в общей форме выражают теорему Карно–Клаузиуса, т.е. второй закон термодинамики.

В термодинамике континуума общее соотношение (51) должно быть сформулировано в локальной форме. При этом необходимо принять гипотезу о локальном равновесии непрерывных систем [113, 134, 138, 140, 189]. Эта гипотеза дает возможность применять параметры термостатического равновесного состояния и существующие между ними соотношения для неравновесных систем. Предполагается, что к единице массы любой элементарной области континуума применимо соотношение Гиббса [113, 134, 138, 140, 189]

$$T\,\mathrm{d}s = \mathrm{d}h - \frac{1}{\rho}\,\mathrm{d}p - \sum_{k=1}^{n} \mu_k M_k\,\mathrm{d}y_k \,, \tag{52}$$

объединяющее первое и второе начала термодинамики для равновесных систем в его обычной форме. Здесь s — энтропия единицы массы; ρ — полная плотность; p — давление; h — энтальпия единицы массы; μ_k — химический потенциал k-го компонента в расчете на моль; y_k — массовая концентрация k-го компонента. Тогда полная энтропия системы описывается выражением

$$S = \int_V \rho s\,\mathrm{d}V \,. \tag{53}$$

Второй закон термодинамики при условии локального равновесия в произвольной внутренней точке континуума описывается локальным уравнением баланса [113, 134, 138, 140, 189]

$$\frac{\partial \rho s}{\partial t} = -\mathrm{div}\, J_{S,\Sigma} + \sigma \tag{54}$$

или субстанциональным уравнением баланса

$$\rho\,\frac{\mathrm{d}s}{\mathrm{d}t} = -\mathrm{div}\, J_S + \sigma \,. \tag{55}$$

Здесь $J_{S,\Sigma}$ — локальная плотность потока энтропии; J_S — субстанциональная плотность потока энтропии;

$$\sigma = \sum_i J_i X_i$$

— интенсивность источника энтропии, или локальное производство энтропии.

Полное производство энтропии в системе P обозначим

$$P = \frac{\mathrm{d}_i S}{\mathrm{d}t} = \int_V \sigma\,\mathrm{d}V \geqslant 0 \,. \tag{56}$$

3.2. Уравнение баланса энтропии и производство энтропии в слое катализатора

Уравнение баланса энтропии в неравновесной термодинамике играет центральную роль. Конкретная форма уравнения баланса энтропии определяется подстановкой уравнения баланса энтальпии (внутренней энергии) в уравнение Гиббса и одновременно исключением из него производных от концентраций компонентов с помощью уравнения баланса компонентов [113, 134, 138, 140, 189].

В системе координат, связанной с движущимся фронтом, баланс энтальпии (4) для стационарных решений принимает вид

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\xi}\left(\rho_\mathrm{g} u h_\mathrm{g} - \varepsilon_\mathrm{g} V_\mathrm{f}\,\rho_\mathrm{g} h_\mathrm{g} - \varepsilon_\mathrm{c} V_\mathrm{f}\,\rho_\mathrm{c} h_\mathrm{c}\right) = \frac{\mathrm{d}J_q}{\mathrm{d}\xi} \,. \tag{57}$$

Подставляя (57) в уравнение Гиббса (52) и исключая производные от концентраций компонентов с помощью уравнения (14), приходим к уравнению баланса энтропии

$$\frac{\rho_\mathrm{g} u c_p}{\lambda}\,\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left((1-\alpha\omega)\,\rho_\mathrm{g} u s_\mathrm{g} - \frac{\omega}{\gamma}\,u\varepsilon_\mathrm{c}\rho_\mathrm{c} s_\mathrm{c}\right) = \frac{Av}{T} + \frac{\rho_\mathrm{g} u c_p}{\lambda}\,\frac{1}{T}\,\frac{\mathrm{d}J_q}{\mathrm{d}r} \,, \tag{58}$$

где $s_\mathrm{g} = (\rho_\mathrm{A} s_\mathrm{A} + \rho_\mathrm{B} s_\mathrm{B})/\rho_\mathrm{g}$ и s_c — соответственно энтропии газа и катализатора, отнесенные к единице массы;

$$A = -\sum_k \chi_k \mu_k = RT \ln \frac{K_p(T)C}{1-C}$$

— химическое сродство реакции. (Сродство A всегда имеет постоянную величину для данного состояния независимо от природы превращения, происходящего в системе.)

Уравнение (58) не соответствует уравнению субстанционального баланса энтропии типа (55). Если, однако, использовать известное соотношение [113, 134, 138, 140, 189]

$$\frac{1}{T}\,\nabla\cdot J_q = \nabla\cdot\frac{J_q}{T} - J_q\cdot\nabla\frac{1}{T} \,,$$

то уравнение (58) можно представить в следующем виде:

$$\frac{\rho_g u c_p}{\lambda}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left((1-\alpha\omega)\,\rho_g u s_g - \frac{\omega}{\gamma}\,u\varepsilon_c\rho_c s_c - \frac{\rho_g u c_p}{T}\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}r}\right) = \\ = \frac{Av}{T} + \frac{(\rho_g u c_p)^2}{\lambda T^2}\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}r}\right)^2. \qquad (59)$$

Правая часть уравнения (59) описывает локальное производство энтропии в системе

$$\sigma = \sigma_{\mathrm{ch}} + \sigma_q = \frac{Av}{T} + \frac{(\rho_g u c_p)^2}{\lambda T^2}\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}r}\right)^2 \geqslant 0\,, \qquad (60)$$

которое складывается из двух частей: σ_{ch} — локального производства энтропии, обусловленного протеканием химической реакции, и σ_q — локального производства энтропии, обусловленного явлением переноса теплоты.

Для химических реакций линейные соотношения неравновесной термодинамики справедливы вблизи равновесия, когда выполняется условие $A \ll RT$. Однако из этого не следует делать заключение, что неравновесная термодинамика не в состоянии описывать химические реакции [114]. Действительно, анализ на основе кинетической теории газов показал, что выражение $\sigma_{\mathrm{ch}} = Av/T$ справедливо для тех реакций, для которых выполняется закон действующих масс, даже если не выполняется условие $A \ll RT$ [189, 192]. Причем σ_{ch} также является положительно определенной функцией. Эта закономерность вытекает из определения химического сродства реакции, согласно которому при движении системы к глобальному минимуму (равновесию) $Av > 0$.

Для теплопроводности, представленной линейным законом Фурье, дело обстоит предельно просто во всей области изменения температуры. Как известно, σ_q является положительно определенной квадратичной формой от термодинамических сил [113, 134, 138, 140, 189]:

$$\sigma_q = J_q X_q = L_{qq} X_q^2 = \frac{(\rho_g u c_p)^2}{\lambda T^2}\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}r}\right)^2 = \\ = \frac{(\rho_g u c_p)^2}{\lambda}\,T^2\left(\frac{\mathrm{d}(1/T)}{\mathrm{d}r}\right)^2 \geqslant 0\,,$$

где

$$J_q = -\rho_g u c_p\,\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}r} = \rho_g u c_p T^2\,\frac{\mathrm{d}(1/T)}{\mathrm{d}r}$$

— поток тепла;

$$X_q = -\frac{\rho_g u c_p}{\lambda T^2}\,\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}r} = \frac{\rho_g u c_p}{\lambda}\,\frac{\mathrm{d}(1/T)}{\mathrm{d}r}$$

— термодинамическая сила; L_{qq} — феноменологический коэффициент.

Известно, что в силу принципа симметрии Кюри потоки и термодинамические силы различной тензорной размерности не могут быть связаны между собой [113, 134, 138, 140, 189]. Следовательно, соотношения взаимности Онсагера в рассматриваемом случае не играют роли. Следует отметить, что уравнения (18), (57) и (59) принципиально эквивалентны, однако входящее в (59) локальное производство энтропии (60) содержит качественно новую информацию ($\sigma \geqslant 0$).

Полное производство энтропии в системе, определяемое выражением (56), для одномерной задачи есть интеграл по пространственно-временно́й переменной:

$$P = \int_{-\infty}^{+\infty} \sigma\,\mathrm{d}\ell = \frac{\lambda}{\rho_g u c_p}\int_{-\infty}^{+\infty}\sigma\,\mathrm{d}r\,. \qquad (61)$$

Покажем, что полное производство энтропии для всех автоволновых решений является положительно определенной ограниченной функцией.

В случае распространения БТВ автоволновые решения задачи, как было показано выше, соответствуют на фазовой плоскости сепаратрисе, соединяющей седловую точку с устойчивым узлом. Причем все эти особые точки (точки пересечения нуль-изоклин) являются точками равновесия системы. Заметим, что нуль-изоклина (46) отвечает условиям теплового равновесия системы, когда градиент температуры равен нулю, т.е. в точках нуль-изоклины $J_q = 0$, $X_q = 0$. Следовательно, в особых точках термодинамические потоки и силы равны нулю ($v = 0$, $A = 0$, $J_q = 0$, $X_q = 0$). Тогда из (60) следует, что в БТВ при $r \to \pm\infty$ $\sigma \to 0$.

В случае распространения МТВ сепаратриса входит в седловую особую точку, определяемую условиями при $r \to +\infty$. В этом случае также термодинамические потоки и силы равны нулю и $\sigma \to 0$. Вторая особая точка, определяемая условиями при $r \to -\infty$, является точкой сложного состояния равновесия (точкой пересечения нуль-изоклины (46) с нуль-изоклиной $T = 0$ К). Отметим, однако, что поставленное граничное условие (43) $T \to 0$ К еще не означает, что сепаратриса соединяется с особой точкой внутри физической области фазового пространства. Напомним, что условие (43) было получено из условия (20), которое расщепилось на два: $T \to 0$ К и стремящийся к нулю кондуктивный поток тепла ($J_q \to 0$). Поэтому согласно условию (20) при $r \to -\infty$ сепаратриса должна соединяться с особой точкой, в которой $J_q = 0$ и $X_q = 0$. Локальное производство энтропии, обусловленное протеканием химической реакции, при $T \to 0$ К также стремится к нулю ($\sigma_{\mathrm{ch}} \to 0$), в чем нетрудно убедиться, подставив (3) в (60) и найдя соответствующий предел:

$$\lim_{T\to 0}\frac{Av}{T} = \lim_{T\to 0} R\ln\left(k_e\exp\left(\frac{q}{RT}\right)\frac{C}{1-C}\right)\times \\ \times k_0 C_0\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)C\left[1-\frac{1-C}{Ck_e\exp\left(q/(RT)\right)}\right] = 0\,.$$

Таким образом, локальное производство энтропии для автоволновых решений задачи является положительно определенной ограниченной функцией от T и z, которая при $r \to \pm\infty$ стремится к нулю. Поскольку автоволновые решения задачи являются гладкими ограниченными функциями, то полное производство энтропии в системе P также является положительно определенной ограниченной функцией.

В безразмерных переменных (17) и (32) уравнение (59) принимает вид

$$\frac{\rho_g u c_p}{\lambda}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left((1-\alpha\omega)\,\rho_g u s_g - \frac{\omega}{\gamma}\,u\varepsilon_c\,\rho_c s_c - \frac{\rho_g u c_p\beta}{1+\beta\theta}\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}r}\right) = \sigma\,, \qquad (62)$$

при этом выражение для локального производства энтропии (60) с учетом (33) можно привести к виду

$$\sigma = \frac{(\rho_g u c_p)^2}{\lambda}\left[K(\theta)\big(z_e(\theta)-z\big)\frac{RC_0}{\rho_g c_p}\ln\frac{K_p(\theta)(z_{A,0}-z)}{1-z_{A,0}+z}+\right.$$
$$\left.+\left(\beta\,\frac{(1-\omega)\theta-(1-\alpha\omega)Qz}{1+\beta\theta}\right)^2\right]. \qquad (63)$$

Подставив (63) в (61), получим

$$P = \rho_g u c_p\int_{-\infty}^{+\infty}\left[K(\theta)\big(z_e(\theta)-z\big)\frac{RC_0}{\rho_g c_p}\ln\frac{K_p(\theta)(z_{A,0}-z)}{1-z_{A,0}+z}+\right.$$
$$\left.+\left(\beta\,\frac{(1-\omega)\theta-(1-\alpha\omega)Qz}{1+\beta\theta}\right)^2\right]\mathrm{d}r. \qquad (64)$$

Подставляя (62) в (61), находим

$$P = \int_{-\infty}^{+\infty}\sigma\,\frac{\lambda}{\rho_g u c_p}\,\mathrm{d}r = (1-\alpha\omega)\,\rho_g u s_g\Big|_{-\infty}^{+\infty}-$$
$$-\frac{\omega}{\gamma}\,u\varepsilon_c\,\rho_c s_c\Big|_{-\infty}^{+\infty}-\frac{\rho_g u c_p\beta}{1+\beta\theta}\,\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}r}\Big|_{-\infty}^{+\infty}. \qquad (65)$$

Из граничных условий при $r\to\pm\infty$ следует, что поток энтропии, обусловленный теплопроводностью (последний член в правой части уравнения (65)), обращается в нуль. Так как удельная энтропия s является функцией только параметров состояния T, p, $z_{A,0}$, z, то из (65) получаем

$$P = (1-\alpha\omega)\,\rho_g u\,\Delta s_g - \frac{\omega}{\gamma}\,u\varepsilon_c\,\rho_c\,\Delta s_c\,, \qquad (66)$$

где $\Delta s_c = c_c\ln(1+\beta\theta_\infty)$ — приращение удельной энтропии катализатора;

$$\Delta s_g = \frac{\Delta S_T^0\Delta z C_0}{\rho_g}-\frac{RC_0}{\rho_g}\big[(1-z_{A,0})\ln(1-z_{A,0})+$$
$$+z_{A,0}\ln z_{A,0}-z_\infty\ln z_\infty-$$
$$-(1-z_\infty)\ln(1-z_\infty)\big]+c_p\ln(1+\beta\theta_\infty)$$

— приращение удельной энтропии реакционной смеси; $z_\infty = z_e(\theta_\infty)$; $\Delta z = z_\infty - z_{A,0}$.

Таким образом, приходим к важному выводу о том, что полное производство энтропии P может быть рассчитано по аналитической формуле (66) или интегрированием вдоль численно рассчитанной сепаратрисной траектории по формуле (64).

3.3. Полное производство энтропии в быстрых тепловых волнах

Явление распространения БТВ в неподвижном слое катализатора описывается системой уравнений (33), (34) с граничными условиями (35), (36). Примеры расчета характеристик БВТ были представлены на рис. 3 и рис. 4. Для двух указанных на рис. 3 значений входной температуры T_0 была рассчитана по (66) с учетом (39) зависимость полного производства энтропии в БТВ от температуры на плюс бесконечности $P(\theta_\infty)$ (рис. 11).

Если точка $(0,0)$ является точкой перегиба I, то автоволновое решение задачи (33)–(36) существует при любых θ_∞, причем ω в этом случае может достигать наибольшего из возможных значений $\omega_{\max}$.

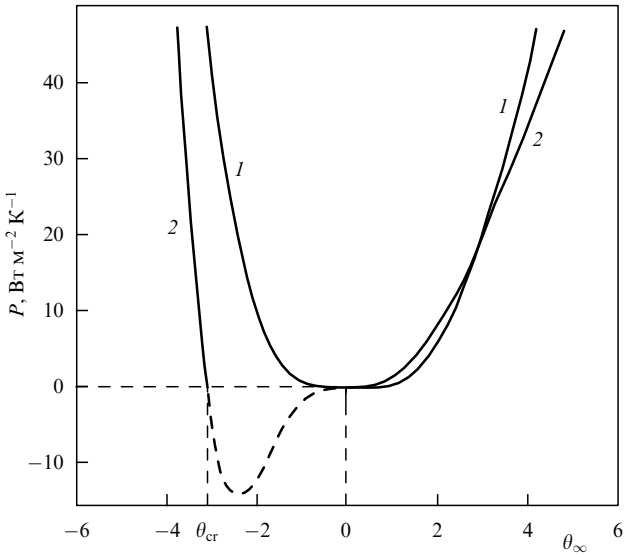

Рис. 11. Зависимость полного производства энтропии в БТВ от безразмерной температуры на плюс бесконечности (кривые *1* и *2* соответствуют условиям, приведенным на рис. 3).

Если точка $(0,0)$ не является точкой перегиба I, то возникает интервал "запрещенных" температур $0\leqslant\theta_\infty\leqslant\theta_{cr}$ ($213{,}1\leqslant\theta_\infty\leqslant 593{,}7\,^\circ$C для кривой *2* на рис. 11), внутри которого задача (33)–(36) неразрешима, но расчет $\omega(\theta_\infty)$ по (39) и $P(\theta_\infty)$ по (66) тем не менее возможен. В этом случае кроме точки $(0,0)$ существуют еще две особые точки. Ближайшая точка к точке $(0,0)$ будет седловой, и ω, рассчитанная по (39), будет соответствовать БТВ, в которой мог бы осуществляться переход от этой точки термодинамического равновесия к условиям, соответствующим началу координат. Инвариантность при расчете ω вытекает из инвариантности законов сохранения массы и энергии. Расчет $P(\theta_\infty)$ по (66) для интервала "запрещенных" температур θ_∞ дает отрицательное производство энтропии (что не имеет физического смысла и не может быть рассчитано по (64)) и тем самым обосновывает методами неравновесной термодинамики существование этого интервала. При приближении θ_∞ к 0 или θ_{cr} полное производство энтропии в системе уменьшается, что обусловлено протеканием физико-химических процессов в непосредственной близости как от кривой термодинамического равновесия, так и от нуль-изоклины теплового баланса.

3.4. Принцип минимума полного производства энтропии в МТВ. Вариационная постановка задачи

При распространении МТВ, в отличие от БТВ, значение температуры θ_∞ априори не известно. Автоволновое решение задачи (33)–(36) определяется таким значением $\omega<1$, для которого сепаратриса, входящая в особую точку $(\theta_\infty, z_e(\theta_\infty))$, проходит через начало координат (строго говоря, вблизи начала координат). Для полутраекторий (на интервале $r_0\leqslant r<+\infty$; $0\leqslant\theta<\theta_\infty$) по уравнениям (63), (64) и (66) вычисляли значения σ и P. Результаты расчетов профилей безразмерной температуры и функции распределения σ по пространственно-временно́й переменной представлены на рис. 12. При низких температурах θ_∞ полутраектории проходят вблизи начала координат, и граничное условие при $r\to-\infty$ удовлетворяется приближенно, с некоторой

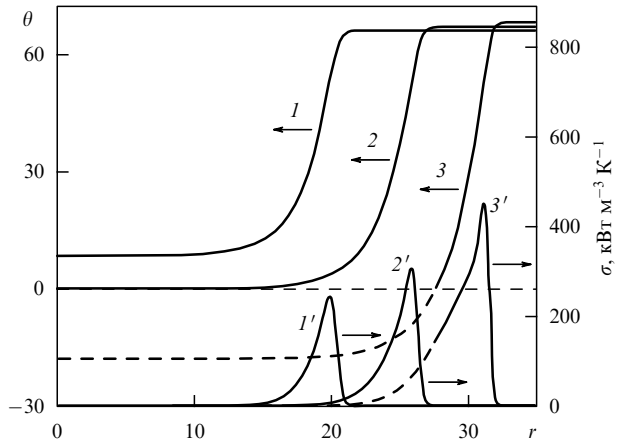

Рис. 12. Профили безразмерной температуры и функции распределения локального производства энтропии по пространственно-временно́й координате для различных траекторий системы (33), (34) (номера кривых соответствуют номерам траекторий, представленных на рис. 9).

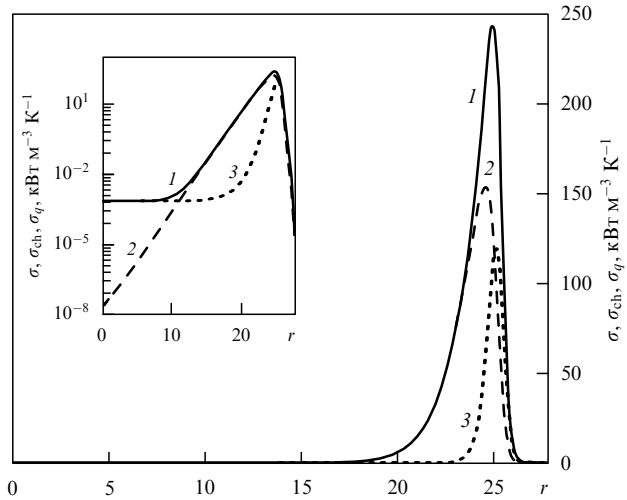

Рис. 13. Функция распределения локального производства энтропии по пространственно-временно́й координате для траектории системы (33), (34) при $\theta_\infty = 65{,}98$: кривая *1* — суммарное значение (соответствует кривой *1′* на рис. 12); кривая *2* — вклад от теплопроводности; кривая *3* — вклад от химической реакции.

точностью. Дальнейшее повышение температуры приводит к тому, что полутраектории не проходят вблизи начала координат.

Функции распределения σ, σ_q и $\sigma_{\rm ch}$ по r для всех траекторий имеют ярко выраженный максимум (рис. 13). При уменьшении θ_∞ траектории проходят в области более низких температур и значения σ, σ_q и $\sigma_{\rm ch}$ уменьшаются в каждой точке r вместе со своими максимальными значениями. В то же время вычислительный эксперимент показал, что полное производство энтропии в системе, вычисленное по (64) на интервале $(r_0, r \to +\infty)$ или на интервале $(r \to -\infty, r \to +\infty)$ с условием $K(\theta) = 0$ при $\theta \leqslant \varepsilon_\theta$, является функционалом автоволнового решения. Причем зависимость $P(\theta_\infty)$ носит экстремальный характер (рис. 14). Минимум P соответствует единственной траектории, для которой концентрации реагентов практически достигают входных значений $(z = 0)$ при более высоких температурах

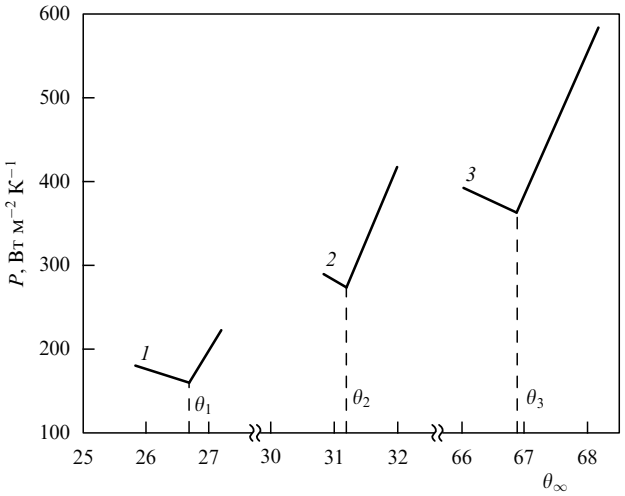

Рис. 14. Зависимость полного производства энтропии от безразмерной температуры на плюс бесконечности: линия *1* — $T_0 = 400$ К, $u = 0{,}3$ м с$^{-1}$, $\theta_1 = 26{,}73$ $(\omega_1 = -0{,}266)$; линия *2* — $T_0 = 400$ К, $u = 1$ м с$^{-1}$, $\theta_2 = 31{,}21$ $(\omega_2 = 0{,}4338)$; линия *3* — $T_0 = 300$ К, $u = 1$ м с$^{-1}$, $\theta_3 = 66{,}84$ $(\omega_3 = 0{,}538)$.

$(\theta > 0)$, чем температура на входе в слой катализатора (кривой *2* на рис. 14 соответствуют кривые *2* на рис. 9 и рис. 12). Отметим, что при численном поиске минимума P температуру вблизи точки экстремума варьировали с точностью 0,001 К.

Чтобы понять причину возникновения немонотонной зависимости функционала $P(\theta_\infty)$, проведем анализ функций распределения по r локального производства энтропии отдельно за счет химической реакции и переноса тепла. При увеличении температуры на плюс бесконечности θ_∞ траектории системы (33), (34) проходят в области более высоких температур (см. рис. 9), локальное производство энтропии, обусловленное как протеканием химической реакции, так и теплопроводностью, в зоне интенсивного протекания процессов возрастает (см. рис. 12). Вследствие этого возрастает величина функционала P. Как видно из рис. 12, с понижением температуры вдоль пространственно-временно́й координаты r уменьшается градиент температуры, что приводит к существенному уменьшению σ_q (кривая *2*). В то же время $\sigma_{\rm ch}$ определяется только локальными значениями концентраций реагентов и температуры и не зависит от их градиентов. Когда траектории решений выходят на нуль-изоклину теплового баланса при $z > 0$ (кривые *1* на рис. 9 и рис. 12), существенно увеличивается "время" r_0 достижения входных значений концентрации и температуры (расширяется зона реакции). По этой причине возрастает полное производство энтропии в системе P как интегральная величина. Точка пересечения зависимостей $P(\theta_\infty)$ разного характера определяет минимум функционала и соответствует физически содержательному решению задачи — МТВ.

Интересно отметить, что те траектории решений системы (33), (34), которые покидают физическую область фазового пространства и не удовлетворяют граничным условиям задачи или выходят на нуль-изоклину теплового баланса при $z > 0$ (кривые *1* и *3* на рис. 9 и рис. 12), не лишены физического смысла. Каждая такая траектория может быть физически содержательным решением задачи с другими значениями граничных усло-

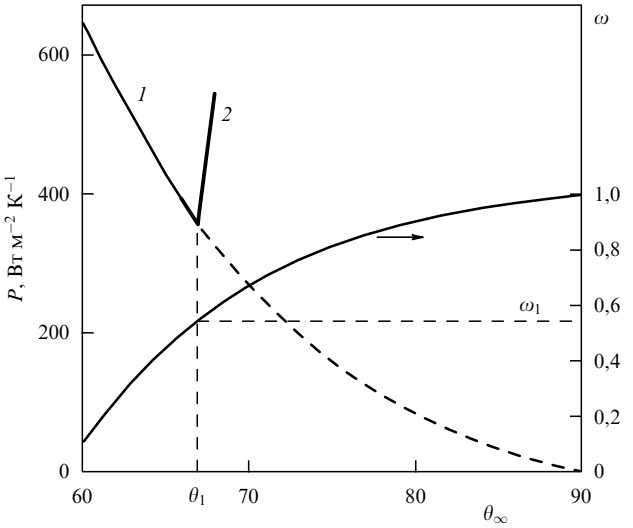

Рис. 15. Зависимости полного производства энтропии и безразмерной скорости движения от безразмерной температуры на плюс бесконечности при скорости фильтрации газа $u = 1$ м с$^{-1}$ и $T_0 = 300$ К: линия *1* — расчет по формуле (66); линия *2* — расчет по формуле (64); $\theta_1 = 66{,}84$; $\omega_1 = 0{,}538$.

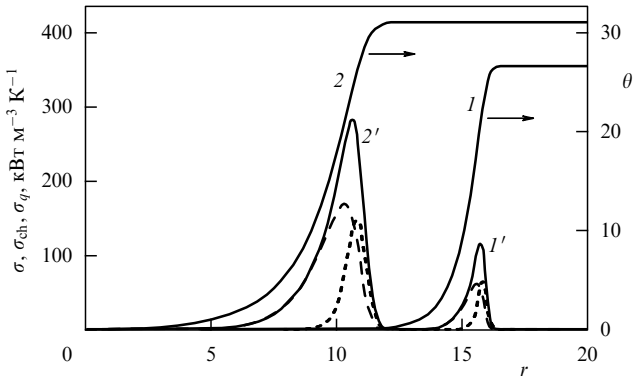

Рис. 16. Профили безразмерной температуры и функции распределения σ (сплошные линии), σ_q (штриховые линии), σ_{ch} (точечные линии) по пространственно-временно́й координате МТВ при $T_0 = 400$ К: кривая *1* — $u = 0{,}3$ м с$^{-1}$, $\theta_1 = 26{,}73$ ($\omega_1 = -0{,}266$); кривая *2* — $u = 1$ м с$^{-1}$, $\theta_2 = 31{,}21$ ($\omega_2 = 0{,}4338$).

вий, соответствующими точке на нуль-изоклине теплового баланса, к которой приближается в горизонтальном направлении фазовая траектория системы (33), (34).

Расчет полного производства энтропии $P(\theta_\infty)$ по формуле (66) может быть произведен в широком диапазоне температур θ_∞, однако он имеет смысл лишь для полутраекторий, проходящих вблизи начала координат, т.е. в некотором, вообще говоря, заранее не известном диапазоне температур. Формула (66) описывает лишь левую ветвь зависимости 2 (кривая *1* на рис. 15). Как видно из рис. 15, эта зависимость является нелинейной, функция $P(\theta_\infty)$ плавно убывает с ростом температуры. На рисунке 15 также представлены расчеты $\omega(\theta_\infty)$ по формуле (39), из которых следует, что физически содержательное решение задачи имеет максимальную скорость движения фронта среди всех математически равноправных автоволновых решений.

Интересно отметить, что в теории распространения эпидемий и "генов" Колмогорова – Петровского – Пискунова [1, 2, 32], а также в теории распространения ламинарного пламени [174 – 176] устойчивыми являются решения с минимальной скоростью волны.

Полученные результаты позволяют сформулировать следующую вариационную задачу для расчета МТВ:

$$\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}r} = (1-\omega)\theta - (1-\alpha\omega)Qz\,,$$

$$\frac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}r} = \frac{K(\theta)\big(z_{\mathrm{e}}(\theta) - z\big)}{1-\alpha\omega}\,,$$

$$P = \rho_{\mathrm{g}} u c_p \int_{-\infty}^{+\infty} \left[K(\theta)\big(z_{\mathrm{e}}(\theta) - z\big)\frac{RC_0}{\rho_{\mathrm{g}} c_p} \ln \frac{K_p(\theta)(z_{\mathrm{A},0} - z)}{1 - z_{\mathrm{A},0} + z} + \right.$$

$$\left. + \left(\beta\, \frac{(1-\omega)\theta - (1-\alpha\omega)Qz}{1+\beta\theta} \right)^2 \right] \mathrm{d}r \to \min\,,$$

$$r \to -\infty\colon \quad \theta \to 0\,, \quad z \to 0\,,$$

$$r \to +\infty\colon \quad \theta \to \theta_\infty\,, \quad z \to z_{\mathrm{e}}(\theta_\infty)\,.$$

Ее решение существует при дополнительных легко программируемых условиях: обращение в нуль константы скорости реакции в малой окрестности значений входной температуры $K(\theta) = 0$ при $\theta \leqslant \varepsilon_\theta$ и отбрасывание траекторий, покидающих физическую область фазового пространства ($z < 0$) при $\theta > \varepsilon_\theta$.

При повышении температуры на входе в слой катализатора от $T_0 = 300$ К до $T_0 = 400$ К уменьшается максимальная температура в МТВ, уменьшается полное производство энтропии в системе P и уменьшается скорость движения фронта (см. рис. 14). При низких линейных скоростях газа может наблюдаться встречное движение МТВ (см. рис. 10) [58, 71]. Так, при линейной скорости $u = 0{,}3$ м с$^{-1}$ МТВ распространяется навстречу потоку газа, и ее скорость составляет $\omega_1 = -0{,}266$ ($V_{\mathrm{f},1} = -0{,}114$ мм с$^{-1}$), а при $u = 1$ м с$^{-1}$ МТВ распространяется в направлении фильтрации газа со скоростью $\omega_2 = 0{,}4338$ ($V_{\mathrm{f},2} = 0{,}619$ мм с$^{-1}$) (рис. 16). Причем можно указать характерные различия между автоволнами, распространяющимися в направлении фильтрации газа, и автоволнами, распространяющимися навстречу потоку газа. При встречном движении наблюдаются более крутые градиенты температуры и концентрации во фронте волны, максимальные температуры становятся ниже температуры адиабатического разогрева реакционной смеси, а степени превращения исходного реагента увеличиваются (тепло химической реакции дополнительно расходуется на прогрев холодного участка слоя катализатора). Также уменьшаются локальное и полное производство энтропии в системе (см. рис. 14 и рис. 16). Следует отметить, что увеличение степени превращения реагентов сопровождается одновременным снижением производительности процесса в целом, так как уменьшается скорость фильтрации газа (количество подаваемого вещества).

Сформулируем кратко основные выводы этого раздела.

Построено уравнение баланса энтропии в приближении квазигомогенной модели неподвижного слоя катализатора при протекании обратимой реакции по простейшему механизму. Проведен анализ функций распределения локального производства энтропии по пространственно-временно́й переменной, исследованы закономерности полного производства энтропии в БТВ и МТВ.

Показано, что в задаче о распространении МТВ полное производство энтропии в системе для математически равноправных решений является функционалом, обладающим экстремальными свойствами. Минимум функционала соответствует единственному физически содержательному решению задачи — МТВ, которая распространяется с максимально возможной скоростью. Аррениусовский (нелинейный) закон скорости химической реакции не накладывает ограничений на принцип минимума полного производства энтропии в широком диапазоне температур.

4. Неравновесная термодинамика автоволн окисления диоксида серы

4.1. Математическая постановка задачи

Квазигомогенная модель нестационарных процессов в реакторе с неподвижным слоем катализатора при окислении диоксида серы $SO_2 + 0{,}5\,O_2 = SO_3$ в присутствии инертного газа имеет вид [175]

$$(\varepsilon_{\rm g}\,\rho_{\rm g} c_p + \varepsilon_{\rm c}\,\rho_{\rm c} c_{\rm c})\,\frac{\partial T}{\partial t} = \lambda\,\frac{\partial^2 T}{\partial \ell^2} - \rho_{\rm g} u c_p\,\frac{\partial T}{\partial \ell} + \frac{q}{M_{\rm S}}\,v(T, p_i)\,, \tag{67}$$

$$\varepsilon_{\rm g}\,\rho_{\rm g}\,\frac{\partial y_i}{\partial t} = -\rho_{\rm g} u\,\frac{\partial y_i}{\partial \ell} - \chi_i\,\frac{M_i}{M_{\rm S}}\,v(T, p_i)\,, \qquad i = 1, \ldots, 4\,, \tag{68}$$

$$p = \rho_{\rm g} RT \sum_{i=1}^{4} \frac{y_i}{M_i} \tag{69}$$

с условиями на границах

$$\ell = \frac{-L}{2}: \quad \lambda\,\frac{\partial T}{\partial \ell} = \rho_{\rm g} u c_p (T - T_0)\,, \quad y_i = y_{i,0}\,, \quad i = 1, \ldots, 4\,, \tag{70}$$

$$\ell = \frac{+L}{2}: \quad \lambda\,\frac{\partial T}{\partial \ell} = 0\,, \tag{71}$$

и начальными условиями

$$t = 0: \quad T(0, \ell) = T_n\,, \quad y_i(0, \ell) = y_{i,n}\,, \quad i = 1, \ldots, 4\,.$$

Здесь $u = \sum_i \rho_i\, u_i/\rho_{\rm g}$ — среднемассовая скорость потока реагентов на полное сечение слоя катализатора; $y_{\rm S}$, $y_i = \rho_i/\rho_{\rm g}$ — массовые доли диоксида серы и i-го компонента; q — тепловой эффект реакции в расчете на моль SO_2; $M_{\rm S}$, M_i — молекулярные веса диоксида серы и i-го компонента; p, p_i — общее и парциальное давление i-го компонента реакционной смеси; v — скорость окисления диоксида серы, выраженная в единицах массы;

$$\sum_{i=1}^{n} \chi_i M_i = 0\,.$$

В модели предполагается, что реакционная смесь подчиняется закону идеальных газов. Рассматривается течение газа с пренебрежимо малым градиентом давления. Запись уравнений баланса массы и энергии относительно массовых плотностей компонент, а не их молярных концентраций позволяет легко учесть возможное изменение скорости потока газа вследствие изменения числа молей в ходе реакции.

Скорость окисления диоксида серы при условии, что он является недостающим компонентом, будем описывать уравнением Борескова – Иванова [193]

$$v(T, x) = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \frac{1 - x}{1 - 0{,}2x} \times \\ \times \left[p\,\frac{b - 0{,}5ax}{1 - 0{,}5ax} - \left(\frac{x}{(1 - x)\,K_p(T)}\right)^2\right], \tag{72}$$

где

$$x = \frac{pa - p_{\rm S}}{pa - 0{,}5ap_{\rm S}}$$

— степень превращения диоксида серы; a, b — мольные доли диоксида серы и кислорода в исходной реакционной смеси; $p_{\rm S}$ — парциальное давление диоксида серы.

Следует отметить, что эмпирическое уравнение (72) является приближенным, не соответствующим современным представлениям о механизме реакции, который учитывает процесс медленной кристаллизации ванадия из расплава активного компонента [194]. Возможность применения этого уравнения для расчета стационарных режимов реакторов при атмосферном давлении подтверждается многолетней практикой его использования. Сравнение опытных данных работы реактора с периодическим реверсом подачи газа и расчетов как на основе уравнения (72), так и с кинетическим уравнением, учитывающим кристаллизацию активного компонента [194], показало, что уравнение (72) может использоваться для оценок характеристик реверс-процесса.

Сложение уравнений (68) по i от 1 до 4 приводит к уравнению неразрывности (2). Если решение в виде бегущей волны существует, то в системе координат, движущейся со скоростью фронта, оно удовлетворяет стационарной задаче. С учетом того, что степень превращения диоксида серы легко определяется через массовые доли: $x = (y_{\rm S,0} - y_{\rm S})/y_{\rm S,0}$, задача (67)–(71) с учетом (72) принимает вид

$$\frac{{\rm d}\theta}{{\rm d}r} = (1 - \omega)\theta - (1 - \alpha\omega) Q_{\rm S} x\,, \tag{73}$$

$$\frac{{\rm d}x}{{\rm d}r} = \frac{K(\theta)(1 - x)}{(1 - \alpha\omega)(1 - 0{,}2x)} \left[p\,\frac{b - 0{,}5ax}{1 - 0{,}5ax} - \left(\frac{x}{K_p(\theta)(1 - x)}\right)^2\right], \tag{74}$$

$$r \to -\infty: \quad \theta \to 0\,, \quad x \to 0\,, \tag{75}$$

$$r \to +\infty: \quad \theta \to \theta_\infty\,, \quad x \to x_{\rm e}(\theta_\infty)\,. \tag{76}$$

Здесь

$$K(\theta) = \frac{k_0 \lambda}{c_p\, y_{\rm S,0} (\rho_{\rm g} u)^2} \exp\left(-\frac{1}{\beta}\right) \exp\left(\frac{\theta}{1 + \beta\theta}\right);$$

$$Q_{\rm S} = \frac{q y_{\rm S,0}}{M_{\rm S} c_p \beta T_0}\,;$$

$x_{\rm e}(\theta)$ — равновесная степень превращения, соответствующая безразмерной температуре θ.

Как уже было сказано выше, из уравнения неразрывности в подвижной системе координат следует $\rho_{\rm g}(u - \varepsilon_{\rm g} V_{\rm f}) = {\rm const}$. Поэтому целесообразно считать, что $\rho_{\rm g}$ и u определены при входных условиях.

Напомним, что если концентрации реагентов на входе в слой катализатора не соответствуют условиям термодинамического равновесия реакции, то в слое катализатора могут распространяться только МТВ,

т.е. задача (73)–(76) имеет решения только при $\omega < 1$. Причем в этой задаче скорость движения МТВ и температура на плюс бесконечности не известны. Чтобы, согласно условию (76), при $r \to +\infty$ траектория приходила в стационарную точку, параметры ω и θ_∞ должны быть связаны уравнением интегрального энергетического баланса

$$\omega = \frac{\theta_\infty - Q_S x_e(\theta_\infty)}{\theta_\infty - \alpha Q_S x_e(\theta_\infty)}\,. \tag{77}$$

Следовательно, задача (73)–(76) содержит только один параметр, ω или θ_∞, т.е. может иметь однопараметрическое семейство решений, удовлетворяющих граничным условиям.

Автоволновые решения системы двух обыкновенных дифференциальных уравнений (73), (74) соответствуют на фазовой плоскости (θ, x) траектории, соединяющей две особые (стационарные) точки. Одна из них, определяемая условиями при $r \to -\infty$, находится на пересечении нуль-изоклины уравнения (74) $T = 0$ К с нуль-изоклиной уравнения (73) $x = (1-\omega)\theta/((1-\alpha\omega)Q_S)$ (нуль-изоклиной теплового баланса). Эта особая точка является сложным состоянием равновесия, матрица линеаризованной в ее окрестности системы имеет нулевое и положительное собственные числа. Вторая особая точка, определяемая условиями при $r \to +\infty$, является седловой: это точка пересечения нуль-изоклины уравнения (73) с нуль-изоклиной $x = x_e(\theta)$ — кривой термодинамического равновесия. Следовательно, решением задачи в данном случае может быть только сепаратриса седла.

4.2. Локальное производство энтропии в автоволне

Уравнение теплового баланса (67), которое часто выводится из независимых рассуждений, эквивалентно уравнению энтальпийного баланса (4). Для автоволновых решений задачи в системе координат, связанной с движущимся фронтом, баланс энтальпии описывается обыкновенным дифференциальным уравнением (57). Подставляя (57) в уравнение Гиббса (52) и исключая производные от концентраций компонентов с помощью уравнения (74), приходим к следующему уравнению баланса энтропии:

$$\frac{\rho_g c_p u}{\lambda}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left((1-\alpha\omega)\,\rho_g u s_g - \frac{\omega}{\gamma}\,u\varepsilon_c\,\rho_c s_c + \rho_g u c_p T\,\frac{\mathrm{d}(1/T)}{\mathrm{d}r}\right) = \\ = \frac{Av(T,x)}{TM_S} + \frac{(\rho_g u c_p)^2}{\lambda}\,T^2\left(\frac{\mathrm{d}(1/T)}{\mathrm{d}r}\right)^2, \tag{78}$$

где

$$A = RT\ln\left(\frac{K_p(T)(1-x)\big(p(b-0{,}5ax)\big)^{1/2}}{x(1-0{,}5ax)^{0{,}5}}\right)$$

— химическое сродство реакции окисления диоксида серы.

Правая часть уравнения (78) представляет собой локальное производство энтропии в системе, которое слагается из двух членов:

$$\sigma = \frac{Av(T,x)}{TM_S} + \frac{(\rho_g u c_p)^2}{\lambda}\,T^2\left(\frac{\mathrm{d}(1/T)}{\mathrm{d}r}\right)^2 = \sigma_{\mathrm{ch}} + \sigma_q \geqslant 0\,. \tag{79}$$

Первый из них (σ_{ch}) учитывает локальное производство энтропии, обусловленное химической реакцией, а второй (σ_q) — теплопроводностью, причем согласно второму закону термодинамики σ_{ch} и σ_q должны быть положительно определенными величинами. Выражение (79) с учетом (73) в безразмерных переменных принимает вид

$$\sigma = \frac{(\rho_g u c_p)^2}{\lambda}\left\{\frac{R}{M_S c_p}\ln\left(\frac{K_p(\theta)(1-x)\big(p(b-0{,}5ax)\big)^{1/2}}{x(1-0{,}5ax)^{0{,}5}}\right)\times\right. \\ \times K(\theta)\,\frac{1-x}{1-0{,}2x}\left[p\,\frac{b-0{,}5ax}{1-0{,}5ax} - \left(\frac{x}{K_p(\theta)(1-x)}\right)^2\right] + \\ \left. + \left(\beta\,\frac{(1-\omega)\theta - (1-\alpha\omega)Q_S x}{1+\beta\theta}\right)^2\right\}. \tag{80}$$

Напомним, что в равновесных точках динамической системы (73), (74) (точках пересечения нуль-изоклин) термодинамические силы и потоки равны нулю ($v = 0$, $A = 0$, $J_q = 0$, $X_q = 0$). В том, что $\sigma_{\mathrm{ch}} \to 0$ при $T \to 0$ К, нетрудно убедиться, найдя соответствующий предел:

$$\lim_{T\to 0}\frac{Av(T,x)}{TM_S} = \\ = \lim_{T\to 0}\frac{R}{M_S}\ln\left(k_e\exp\left(\frac{q}{RT}\right)\frac{(1-x)\big(p(b-0{,}5ax)\big)^{1/2}}{x(1-0{,}5ax)^{1/2}}\right)\times \\ \times k_0\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\frac{1-x}{1-0{,}2x}\times \\ \times\left[p\,\frac{b-0{,}5ax}{1-0{,}5ax} - \left(\frac{x}{(1-x)k_e\exp\big(q/(RT)\big)}\right)^2\right] = 0\,.$$

Следовательно, при $r \to \pm\infty$ локальное производство энтропии стремится к нулю: $\sigma \to 0$.

4.3. Принцип минимума полного производства энтропии в автоволновых процессах окисления диоксида серы

Полное производство энтропии P в МТВ для одномерной задачи (73)–(76) есть интеграл от (80) по пространственно-временнóй координате:

$$P = \rho_g u c_p\int_{-\infty}^{+\infty}\left\{\frac{R}{M_S c_p}\ln\left(\frac{K_p(\theta)(1-x)\big(p(b-0{,}5ax)\big)^{1/2}}{x(1-0{,}5ax)^{1/2}}\right)\times\right. \\ \times K(\theta)\,\frac{1-x}{1-0{,}2x}\left[p\,\frac{b-0{,}5ax}{1-0{,}5ax} - \left(\frac{x}{K_p(\theta)(1-x)}\right)^2\right] + \\ \left. + \left(\beta\,\frac{(1-\omega)\theta - (1-\alpha\omega)Q_S x}{1+\beta\theta}\right)^2\right\}\mathrm{d}r\,. \tag{81}$$

Так как автоволновые (ограниченные) решения задачи ищутся в классе гладких ограниченных функций и σ является положительно определенной ограниченной функцией, то полное производство энтропии в системе P также является положительно определенной ограниченной функцией. Как известно, задача о распространении МТВ не имеет аналитических решений, при $r \to +\infty$ температура θ_∞ заранее не известна. Поэтому будем исследовать закономерности локального и полного производства энтропии при окислении диоксида серы численно.

Для произвольно выбранного значения θ_∞, определив $x_e(\theta_\infty)$ и ω по соотношению (77), можно численно построить входящую в равновесную точку $(\theta_\infty, x_e(\theta_\infty))$ сепаратрисную траекторию, интегрируя систему уравне-

ний (73), (74) в направлении, противоположном направлению векторного поля (в "обратном времени"). Наши расчеты выполнялись при следующих характерных значениях параметров [175, 194]:

$$T_0 = 333{,}15\ \text{К};\quad p = 0{,}1\ \text{МПа};\quad a = 0{,}2;\quad b = 0{,}3;$$
$$c_\text{c} = 1255{,}2\ \text{Дж кг}^{-1}\,\text{К}^{-1};\quad c_p = 911\ \text{Дж кг}^{-1}\,\text{К}^{-1};$$
$$u = 0{,}1\ \text{м с}^{-1};\quad q = 97{,}3\ \text{кДж моль}^{-1};$$
$$k_0 = 9{,}2\times 10^6\ \text{кг м}^{-3}\,\text{с}^{-1}\,\text{МПа}^{-1};$$
$$k_\text{e} = 1{,}476\times 10^{-4}\ \text{МПа}^{-1/2};$$
$$\varepsilon = 0{,}41;\quad \varepsilon_\text{p} = 0{,}3;\quad \lambda = 14{,}64\ \text{Вт м}^{-1}\,\text{К}^{-1};$$
$$\rho_\text{g} = 1{,}62\ \text{кг м}^{-3};\quad \rho_\text{c} = 1570\ \text{кг м}^{-3}.$$

Энергия активации в уравнении (72) зависит от температуры [193, 194]. Для простоты было принято значение $E = 92{,}05$ кДж моль$^{-1}$.

На рисунке 17 представлены траектории системы (73), (74) на фазовой плоскости (θ, x). Вычислительный эксперимент показал, что те траектории, которые начинаются при достаточно высоких температурах θ_∞, покидают физическую область фазового пространства вдали от соответствующих нуль-изоклин теплового баланса, а затем приближаются к своим нуль-изоклинам в области отрицательных значений степени превращения (кривая *3* на рис. 17). Такие траектории следует отбросить, поскольку концентрации веществ не могут принимать отрицательные значения. Другие траектории, которые начинаются при достаточно низких температурах θ_∞, выходят на свои нуль-изоклины при $\theta > 0$ и $x > 0$, далее проходят в их окрестности и за конечное (хотя и достаточно большое) "время" r_0 достигают окрестности точки $(0, 0)$. Для кривой *1* с нуль-изоклиной теплового баланса *4* (см. рис. 17) "время" $r_0 \approx 1{,}3\times 10^6$. Если $T_0 \neq 0$ К, то точка при $r \to -\infty$ не является стационарной $(v(T_0, x) \neq 0)$, траектории, прижимаясь к нуль-изоклинам, проходят вблизи точки $(0, 0)$ и выходят в область $x < 0$. Далее эти траектории достигают особой точки при $\theta = -1/\beta$ ($T = 0$ К), и, строго говоря, поставленная задача не имеет решения.

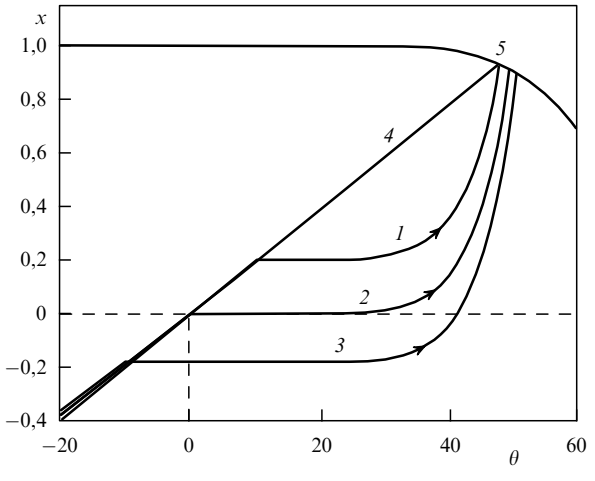

Рис. 17. Траектории системы уравнений (73), (74) на фазовой плоскости при безразмерных температурах на плюс бесконечности: кривая *1* — $\theta = 47{,}38$; кривая *2* — $\theta = 48{,}84$; кривая *3* — $\theta = 49{,}88$; *4* — нуль-изоклина теплового баланса для траектории, представленной кривой *1*; *5* — кривая термодинамического равновесия.

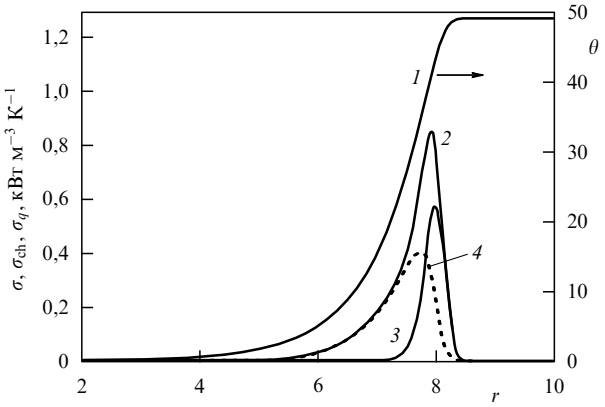

Рис. 18. Профили безразмерной температуры (кривая *1*) и функции распределения локального производства энтропии (кривая *2*) по пространственно-временнóй координате автоволны окисления диоксида серы при безразмерной температуре на плюс бесконечности $\theta = 48{,}84$ (соответствует кривой *2* на рис. 17): *3* — вклад химической реакции; *4* — вклад теплопроводности.

Следует отметить, что сепаратрисные траектории не могут пересекать нуль-изоклины — это следует из анализа векторного поля системы. При низких температурах скорость химической реакции мала, поэтому для всех сепаратрисных траекторий при низких температурах характерно следующее поведение изображающей точки. Если изображающая точка находится вдали от нуль-изоклины теплового баланса, то она "быстро" приближается к ней и далее "медленно" двигается вблизи нуль-изоклины в сторону низких температур. При $x = 0$ отклонение безразмерной температуры от нуля для этих полутраекторий составляет малую величину $(\varepsilon_\theta \approx 10^{-6})$. Если искусственно обратить в нуль скорость реакции вблизи точки $(0, 0)$ (при $\theta < \varepsilon_\theta$), то условия на входе при $r \to -\infty$ будут соответствовать состоянию равновесия (особой точке) системы (73), (74), и задача будет иметь решения. Но этого еще не достаточно для выбора из математически равноправного семейства решений единственного физически содержательного решения задачи.

Заметим, что существует единственная полутраектория, которая горизонтально приближается к нуль-изоклине теплового баланса при $x = 0$ (кривая *2* на рис. 17). Чтобы отыскать эту единственную полутраекторию, следует обратить в нуль ("обрезать") скорость реакции при более высоких температурах, чем входная, и показать, что искомое решение задачи не зависит от температуры "обрезки" в широкой области ее значений.

Для всех полутраекторий по уравнениям (80) и (81) рассчитывались функции распределения локального производства энтропии по r и полное производство энтропии в системе P. На рисунке 18 приведен пример расчета профиля температуры и функций распределения σ, σ_q и σ_ch по r для единственного физически содержательного решения задачи. Для всех математически равноправных полутраекторий функции распределения σ, σ_q и σ_ch по r имеют ярко выраженные максимумы. При уменьшении θ_∞ значения всех этих функций уменьшаются в каждой точке r вместе со своими максимальными значениями.

Следует отметить, что из анализа функции распределения σ_ch по r можно заключить, что основное превращение диоксида серы протекает при высоких температурах в узкой реакционной зоне вблизи термодинамиче-

ского равновесия реакции. Поэтому требования к точности описания кинетики окисления диоксида серы при моделировании автоволновых процессов даже ниже, чем при моделировании стационарных процессов.

Вычислительный эксперимент показал, что полное производство энтропии P, вычисленное на интервале $(r_0, r \to +\infty)$ или на интервале $(r \to -\infty, r \to +\infty)$ с условием обращения в нуль скорости реакции вблизи точки $(0,0)$ $(v(\theta, x) = 0$ при $\theta < \varepsilon_\theta,\ x = 0)$, является функционалом автоволнового решения. Минимум функционала соответствует единственной полутраектории, которая удовлетворяет процедуре "обрезки" скорости реакции при низких температурах. Отметим, что при численном поиске минимума $P(\theta_\infty)$ температура вблизи точки экстремума варьировалась с точностью 10^{-4} градуса.

Экстремальные свойства функционала $P(\theta_\infty)$ обусловлены различием интегральных вкладов от σ_q и $\sigma_{\rm ch}$. При понижении температуры резко уменьшается тепловыделение за счет химической реакции, уменьшается градиент температуры по r, причем настолько, что максимальное и текущее значения σ_q могут различаться в 10^7 раз. Следует отметить, что $\sigma_{\rm ch}$ вблизи нуль-изоклины теплового баланса примерно в 10^4 раз превышает значение σ_q. Поэтому для траекторий, выходящих на нуль-изоклины при $\theta > 0$ и $x > 0$, интегральный вклад от $\sigma_{\rm ch}$ возрастает, причем тем больше, чем больше участок движения вдоль нуль-изоклины, что приводит к увеличению функционала P.

Таким образом, полученные результаты позволяют сформулировать следующую вариационную задачу для расчета МТВ при окислении диоксида серы:

$$\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}r} = (1-\omega)\theta - (1-\alpha\omega)Q_{\rm S}x\,,$$

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}r} = \frac{K(\theta)(1-x)}{(1-\alpha\omega)(1-0{,}2x)}\left[p\,\frac{b-0{,}5ax}{1-0{,}5ax} - \left(\frac{x}{K_p(\theta)(1-x)}\right)^2\right],$$

$$P = \rho_{\rm g} u c_p \int_{-\infty}^{+\infty}\left\{\frac{R}{M_{\rm S}c_p}\ln\left(\frac{K_p(\theta)(1-x)\big(p(b-0{,}5ax)\big)^{1/2}}{x(1-0{,}5ax)^{1/2}}\right)\times\right.$$
$$\times K(\theta)\frac{1-x}{1-0{,}2x}\left[p\,\frac{b-0{,}5ax}{1-0{,}5ax} - \left(\frac{x}{K_p(\theta)(1-x)}\right)^2\right] +$$
$$\left. + \left(\beta\,\frac{(1-\omega)\theta - (1-\alpha\omega)Q_{\rm S}x}{1+\beta\theta}\right)^2\right\}\mathrm{d}r \to \min\,,$$

$$r \to -\infty:\quad \theta \to 0\,,\quad x \to 0\,;$$
$$r \to +\infty:\quad \theta \to \theta_\infty\,,\quad x \to x_{\rm e}(\theta_\infty)\,.$$

Решение этой задачи существует с дополнительными легко программируемыми условиями: обращение в нуль константы скорости реакции в малой окрестности значений входной температуры ($K(\theta) = 0$ при $\theta < \varepsilon_\theta$) и отбрасывание решений, покидающих физическую область фазового пространства ($x < 0$) при $\theta > \varepsilon_\theta$.

Скорость распространения МТВ является одной из важнейших ее характеристик. Интересно отметить, что при увеличении скорости фильтрации газа может происходить изменение направления распространения МТВ. На рисунке 18 представлена МТВ, которая очень медленно движется навстречу потоку газа ($\omega = -0{,}0964$, $V_{\rm f} = -1{,}75 \times 10^{-5}$ м с$^{-1}$, $u = 0{,}1$ м с$^{-1}$). Степень превращения диоксида серы за фронтом МТВ равна $x = 0{,}914$. При увеличении линейной скорости фильтрации газа МТВ распространяется в направлении фильтрации газа, например, при линейной скорости газа $u = 0{,}14$ м с$^{-1}$ скорость движения фронта составляет $V_{\rm f} = 0{,}45 \times 10^{-5}$ м с$^{-1}$ ($\omega = 0{,}0177$). При этом максимальная температура и полное производство энтропии в системе возросли, а степень превращения диоксида серы уменьшилась: $x = 0{,}868$. Отметим, что в приближении квазигомогенной модели неподвижного слоя катализатора существует единственное решение задачи с $\omega = 0$ — "стоячая" МТВ.

В завершение этого раздела отметим, что на примере моделирования реального промышленного АВП окисления диоксида серы была проиллюстрирована конструктивная, позитивная роль термодинамики необратимых процессов. Нелинейный механизм химического превращения диоксида серы не накладывает ограничений на принцип минимума полного производства энтропии в широком диапазоне температур.

5. Заключение

Представленные в обзоре результаты убедительно доказывают, что объединение методов и подходов неравновесной термодинамики и теории АВП привело к более глубокому пониманию физики автоволновых явлений. Исследование вопроса о распространении МТВ методами качественного анализа квазигомогенной модели неподвижного слоя катализатора без введения каких-либо дополнительных предположений показало существование однопараметрического семейства фазовых траекторий, соединяющих особые (стационарные) точки динамической системы. Построение конкретной формы уравнения баланса энтропии в системе при распространении МТВ, его качественный и численный анализ позволили установить принцип минимума полного производства энтропии в системе и перейти к вариационной формулировке задачи. Распространение вариационных принципов неравновесной термодинамики на МТВ можно рассматривать как термодинамическое обоснование искусственной процедуры "обрезания" (обращения в нуль) скорости реакции при низких температурах.

Следует отметить, что полное производство энтропии (приращение энтропии) можно взять в качестве функции Ляпунова, обладающей потенциальными свойствами. Поскольку переходные процессы выхода на волну не рассматриваются, то можно говорить только об устойчивости автоволн к возмущениям параметров системы. Так как флуктуации параметров не изменяют качественного поведения системы, автоволна является структурно устойчивой. Аррениусовский (нелинейный) закон скорости химической реакции и нелинейность механизма реакции не накладывают ограничений на принцип минимума полного производства энтропии в широком диапазоне температур. Важно подчеркнуть, что экстремальные принципы неравновесной термодинамики принципиально эквивалентны [142–145, 160], вместе с тем форма представления вариационного принципа оказывается чрезвычайно существенной при решении конкретных задач.

Глубокие и разнообразные аналогии автоволн, возникающих в неподвижном слое катализатора с автоволнами ламинарного горения, способствовали успешному распространению методов неравновесной термодинамики и в теорию горения [170–172]. Хотя обсуждение этих работ выходит за рамки настоящего обзора, сам

факт распространения методов неравновесной термодинамики в теорию горения, на наш взгляд, указывает на плодотворность выбранного направления. Следует отметить, что в [172] была исследована динамическая система с трехмерным фазовым пространством — задача о распространении автоволн ламинарного горения при произвольном числе Льюиса. А до сих пор нами были рассмотрены только динамические системы с двумерным фазовым пространством.

Определенный интерес с мировоззренческой точки зрения представляет возникновение пространственно-временно́й диссипативной структуры (БТВ) "вблизи" состояния термодинамического равновесия. Как было показано выше, теоретически БТВ возникает при любой отличной от нуля безразмерной температуре θ_∞, но при $\theta_\infty \to 0$ фронт уширяется до бесконечности — БТВ вырождается. Явление распространения БТВ возможно только при протекании обратимой химической реакции, что стало известно в результате только теоретических исследований [67–70].

Заметим, что все рассуждения и изложенные результаты не выходили за рамки второго начала термодинамики. Построение уравнения баланса энтропии проводилось в рамках исходных положений математической модели: вначале идеализация явления, а затем комплексное применение методов и подходов теории АВП и неравновесной термодинамики в рамках принятой идеализации. Роль вариационных принципов неравновесной термодинамики в науке об АВП представляется весьма существенной, расширяющей наши представления о природе автоволновых явлений.

Завершить обзор хотелось бы одной из давно известных формулировок принципа экстремума: "Свет распространяется от точки к точке по пути, для прохождения которого необходимо наименьшее время" (П. Ферма, 1660 г.).

Автор выражает глубокую благодарность Н.А. Чумаковой за помощь в получении ряда результатов, вошедших в этот обзор, и многочисленные плодотворные и полезные обсуждения.

Работа поддержана грантами РФФИ 94-03-08205 и 00-03-32465.

6. Приложение

Справедлива следующая лемма.

Лемма 1. *При $Q > 0$ и $\eta > 1$ система уравнений* (33), (34) *имеет особые точки типа седла или узла, причем особая точка (θ_s, z_s) является седловой в том и только том случае, когда $f'(\theta_s) > 0$.*

Линеаризованная в окрестности особой точки (θ_s, z_s) система дифференциальных уравнений имеет вид

$$\frac{d\varkappa}{dr} = B(\theta_s, z_s)\,\varkappa\,,$$

где

$$\varkappa = \begin{bmatrix} \theta \\ z \end{bmatrix}, \qquad B = \begin{bmatrix} \varphi_\theta & \varphi_z \\ \psi_\theta & \psi_z \end{bmatrix};$$

$\varphi(\theta, z)$ — правая часть уравнения (33); $\psi(\theta, z)$ — правая часть уравнения (34); φ_θ, φ_z, ψ_θ, ψ_z — соответствующие частные производные.

Собственные числа матрицы B действительны, только если дискриминант $\mathrm{dis}\,(B)$ характеристического уравнения неотрицателен, что справедливо при $Q > 0$ и $\eta > 1$ в каждой особой точке, поскольку

$$\mathrm{dis}\,(B)\big|_{(\theta_s, z_s)} = \left[1 - \omega + \frac{K^0(\theta_s)}{1 - \alpha\omega}\right]^2 + \\ + \frac{4Q(\eta - 1)K(\theta_s)}{\big[1 + K_p(\theta_s)\big](1 + \beta\theta_s)^2}\,.$$

Следовательно, в окрестности особой точки колебаний температуры или концентрации быть не может, эти функции монотонны. Тип особой точки — седло или узел.

По определению точка (θ_s, z_s) будет седловой, если собственные числа линеаризованной в ее окрестности задачи действительны и имеют разные знаки. Далее, детерминант матрицы B, равный произведению собственных чисел, имеет вид

$$D(\theta_s, z_s) = -K^0(\theta_s)\,f'(\theta_s)\,,$$

где $f(\theta)$ определяется по (38). Следовательно, условие $f'(\theta_s) > 0$ означает, что знаки собственных чисел различны. Лемма 1 доказана.

Следствие 1.1. *Особая точка (θ_s, z_s) системы* (33), (34), *расположенная на кривой термодинамического равновесия, при $Q > 0$, $\eta > 1$ будет седловой в том и только том случае, когда выполнено следующее неравенство*:

$$\frac{1 - \omega}{1 - \alpha\omega} + \frac{QK_{p,0}(\eta - 1)}{\big(1 + K_p(\theta_s)\big)^2(1 + \beta\theta_s)^2} > 0\,.$$

Утверждение следует из леммы 1 и формулы для $z_e'(\theta_s)$. Тогда очевидно, что при $\omega < 1$ любая точка на кривой термодинамического равновесия будет седловой.

Следствие 1.2. *Точка $(\theta_s, z_s) = (0, 0)$ на кривой термодинамического равновесия при $Q > 0$, $\eta > 1$ будет седловой в том и только том случае, когда выполнено одно из следующих неравенств*:

a) $$\frac{1 - \omega}{1 - \alpha\omega} + \frac{QK_{p,0}(\eta - 1)}{(1 + K_{p,0})^2} > 0\,;$$

b) $$\frac{z_e(\theta_\infty)}{\theta_\infty} + \frac{K_{p,0}(\eta - 1)}{(1 + K_{p,0})^2} > 0\,;$$

c) $$\frac{\exp(-\vartheta) - 1}{\theta_\infty\big(1 + K_{p,0}\exp(-\vartheta)\big)} + \frac{\eta - 1}{1 + K_{p,0}} > 0\,,$$

где

$$\vartheta = \frac{(\eta - 1)\theta_\infty}{1 + \beta\theta_\infty}\,.$$

Утверждение следует из леммы 1 и следствия 1.1.

Следствие 1.3. *При $Q > 0$, $\eta > 1$ параметры k_e, η, β, θ_∞ определяют, является ли особая точка* $(0, 0)$ *системы* (33), (34) *седловой, если она расположена на кривой термодинамического равновесия.*

Утверждение непосредственно следует из следствия 1.2c).

Справедлива следующая лемма.

Лемма 2. *При $\theta_\infty \to 0$ (при приближении начальной температуры слоя катализатора к входной темпера-*

туре) одно из собственных чисел линеаризованной в точке $(\theta_s, z_s) = (0,0)$ *системы* (33), (34) *стремится к нулю.*

Это следует из выражения для детерминанта характеристического уравнения

$$D(0,0) = Qk_r\left(\frac{1-\exp(-\vartheta)}{\theta_\infty\left(1+K_{p,0}\exp(-\vartheta)\right)} - \frac{\eta-1}{1+K_{p,0}}\right)$$

и соотношения $\lim_{\theta_\infty \to 0} D = 0$.

Следствие 2.1. *При* $\theta_\infty \to 0$ *профили температуры и концентрации в БТВ становятся все более пологими, ширина фронта стремится к бесконечности.*

Следствие 2.2. *При уменьшении* k_r *ширина фронта БТВ увеличивается.*

Это следует из соотношения $\lim_{k_r \to 0} D = 0$.

Следствие 2.3. *При увеличении* k_r *ширина фронта БТВ уменьшается* (*при* $Q > 0$, $\eta > 1$).

Это следует из соотношения

$$\left.\frac{\partial D}{\partial K_{p,0}}\right|_{(0,0)} = Qk_r\left(-\frac{\eta-1}{(1+K_{p,0})^2} + \frac{\left(\exp(-\vartheta)-1\right)\exp(-\vartheta)}{\theta_\infty\left(1+K_{p,0}\exp(-\vartheta)\right)^2}\right).$$

Справедлива следующая лемма.

Лемма 3. *Асимптотические значения скорости* ω *распространения БТВ определяются следующими выражениями*:

$$\omega_+ = \lim_{\theta_\infty \to +\infty} \omega(\theta_\infty) = 1\,,$$

$$\omega_0 = \lim_{\theta_\infty \to 0} \omega(\theta_\infty) = \frac{(1+K_{p,0})^2 + (\eta-1)K_{p,0}Q}{(1+K_{p,0})^2 + \alpha(\eta-1)K_{p,0}Q}\,,$$

$$\omega_- = \lim_{\theta_\infty \to -1/\beta} \omega(\theta_\infty) = \frac{1+\beta Q z_{A,0}}{1+\alpha\beta Q z_{A,0}} > 1\,.$$

Утверждение следует из формул

$$\lim_{\theta \to +\infty} K_p(\theta) = k_e\,, \qquad \lim_{\theta \to -1/\beta+0} K_p(\theta) = +\infty\,,$$

$$\lim_{\theta \to -1/\beta+0} z_e(\theta) = z_{A,0}\,, \qquad \lim_{\theta \to 0} \frac{\partial z_e(\theta)}{\partial \theta} = -\frac{\eta-1}{(1+K_{p,0})^2}\,K_{p,0}\,.$$

Список литературы

1. Васильев В А, Романовский Ю М, Яхно В Г *УФН* **128** 625 (1979)
2. Васильев В А, Романовский Ю М, Яхно В Г *Автоволновые процессы* (Под ред. Д С Чернавского) (М.: Наука, 1987)
3. *Автоволновые процессы в системах с диффузией* (Под ред. М Т Греховой и др.) (Горький: Изд-во ИПФ АН СССР, 1981)
4. Иваницкий Г Р, Кринский В И, Сельков Е Е *Математическая биофизика клетки* (М.: Наука, 1978)
5. Романовский Ю М, Степанова Н В, Чернавский Д С *Математическая биофизика* (М.: Наука, 1984)
6. Кринский В И, Михайлов А С *Автоволны* (М.: Знание, 1984)
7. *Динамика химических и биологических систем* (Под ред. В И Быкова) (Новосибирск: Наука, 1989)
8. Кернер Б С, Осипов В В *Автосолитоны: локализованные сильнонеравновесные области в однородных диссипативных системах* (М.: Наука, 1991); *ДАН СССР* **264** 1366 (1982)
9. Лоскутов А Ю, Михайлов А С *Введение в синергетику* (М.: Наука, 1990)
10. Зыков В С *Моделирование волновых процессов в возбудимых средах* (М.: Наука, 1984)
11. Гуревич А Вл, Минц Р Г *УФН* **142** 61 (1984)
12. Мержанов А Г, Руманов Э Н *УФН* **151** 553 (1987)
13. Иваницкий Г Р, Медвинский А Б, Цыганов М А *УФН* **161** (4) 13 (1991); **164** 1041 (1994)
14. Давыдов В А, Зыков В С, Михайлов А С *УФН* **161** (8) 45 (1991)
15. Давыдов В А, Морозов В Г *УФН* **166** 327 (1996)
16. Малыгин Г А *УФН* **169** 979 (1999)
17. Антонюк Б П, Антонюк В Б *УФН* **171** 61 (2001)
18. Березовская Ф С, Карев Г П *УФН* **169** 1011 (1999); *Докл. РАН* **368** 318 (1999)
19. Атауллаханов Ф И и др. *УФН* **172** 671 (2002)
20. Slin'ko M M, Jaeger N I *Oscillating Heterogeneous Catalytic Systems* (Amsterdam: Elsevier, 1994)
21. Merzhanov A G, Rumanov E N *Rev. Mod. Phys.* **71** 1173 (1999)
22. Zhdanov V P *Surf. Sci. Rep.* **45** 231 (2002)
23. Zhdanov V P *Surf. Sci.* **500** 966 (2002)
24. Елохин В И и др. *Кинетика и катализ* **44** 755 (2003)
25. Рабинович М И, Трубецков Д И *Введение в теорию колебаний и волн* (М.: Наука 1984)
26. Кадомцев Б Б *Коллективные явления в плазме* (М.: Наука, 1982)
27. Zhabotinsky A M, Zaikin A N *J. Theor. Biol.* **40** 45 (1973)
28. Жаботинский А М *Концентрационные автоколебания* (М.: Наука, 1974)
29. Field R J, Burger M (Eds) *Oscillations and Traveling Waves in Chemical Systems* (New York: Wiley, 1985)
30. de Wit A *Adv. Chem. Phys.* **109** 435 (1999)
31. Николис Г, Пригожин И *Самоорганизация в неравновесных системах* (М.: Мир, 1979)
32. Колмогоров А Н, Петровский И Г, Пискунов Н С *Бюлл. МГУ. Матем. и мех.* **1** (6) 1 (1937)
33. Fisher R A *Ann. Eugenics* **7** 335 (1937)
34. Turing A M *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. B* **237** 37 (1952)
35. Hodgkin A L, Huxley A F *J. Physiol.* (London) **116** 449 (1952)
36. FitzHugh R A *Biophys. J.* **1** 445 (1961)
37. Nagumo J, Arimoto S, Yoshizawa S *Proc. IRE* **50** 2061 (1962)
38. *Термодинамика и кинетика биологических процессов* (Отв. ред. А И Зотин) (М.: Наука, 1980)
39. Свирежев Ю М *Нелинейные волны, диссипативные структуры и катастрофы в экологии* (М.: Наука, 1987)
40. Зельдович Я Б, Франк-Каменецкий Д А *ДАН СССР* **19** 693 (1938)
41. Зельдович Я Б, Франк-Каменецкий Д А *Журн. физ. хим.* **12** 100 (1938)
42. Зельдович Я Б *Журн. физ. хим.* **22** 27 (1948)
43. Зельдович Я Б и др. *Математическая теория горения и взрыва* (М.: Наука, 1980)
44. Алдушин А П и др. *ДАН СССР* **243** 1434 (1978)
45. Мержанов А Г, Хайкин Б И *Теория волн горения в гомогенных средах* (Черноголовка: Институт структурной макрокинетики РАН, 1992)
46. Довженко А Ю, Маклаков С В, Руманов Э Н *Докл. РАН* **374** 321 (2000)
47. Довженко А Ю и др. *Докл. РАН* **378** 466 (2001)
48. Мержанов А Г *Успехи химии* **72** 323 (2003)
49. Руманов Э Н *Докл. РАН* **393** 188 (2003)
50. Wicke E, Vortmeyer D *Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **63** 145 (1959)
51. Vortmeyer D *Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **65** 282 (1961)
52. Padberg G, Wicke E *Chem. Eng. Sci.* **22** 1035 (1967)
53. Wicke E, Padberg G *Chem. Ing. Tech.* **40** 1033 (1968)
54. Fieguth P, Wicke E *Chem. Ing. Tech.* **43** 604 (1971)
55. Vortmeyer D, Jahnel W *Chem. Ing. Tech.* **43** 461 (1971)
56. Vortmeyer D, Jahnel W *Chem. Eng. Sci.* **27** 1485 (1972)
57. Eigeberger G *Chem. Eng. Sci.* **27** 1909 (1972)
58. Rhee H-K, Lewis R P, Amundson N R *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **13** 317 (1974)
59. Rhee H-K, Foley D, Amundson N R *Chem. Eng. Sci.* **28** 607 (1973)
60. Simon B, Vortmeyer D *Chem. Eng. Sci.* **33** 109 (1978)
61. Боресков Г К, Киселев О В, Матрос Ю Ш *ДАН СССР* **248** 406 (1979)
62. Киселев О В, Матрос Ю Ш *Физ. горения и взрыва* **16** (2) 25 (1980)
63. Puszyński J, Hlavacek V *Chem. Eng. Sci.* **39** 681 (1984)
64. Киселев О В, Матрос Ю Ш *Физ. горения и взрыва* **23** (5) 167 (1987)

65. Киселев О В, Матрос Ю Ш, Чумакова Н А, в сб. *Распространение тепловых волн в гетерогенных средах* (Отв. ред. Ю Ш Матрос) (Новосибирск: Наука, 1988) с. 145
66. Киселев О В и др., в сб. *Распространение тепловых волн в гетерогенных средах* (Отв. ред. Ю Ш Матрос) (Новосибирск: Наука, 1988) с. 203
67. Киселев О В, Матрос Ю Ш *ДАН СССР* **308** 667 (1989)
68. Киселев О В *Теоретическое исследование явления распространения тепловых волн в слое катализатора* (Новосибирск: ТОО "Параллель", 1993)
69. Герасев А П и др. *Теор. основы хим. технол.* **27** 165 (1993)
70. Gerasev A P, Chumakova N A, Matros Yu Sh *Chem. Eng. Sci.* **52** 693 (1997)
71. Герасев А П, Чумакова Н А *Физ. горения и взрыва* **33** (5) 52 (1997)
72. Франк-Каменецкий Д А *Диффузия и теплопередача в химической кинетике* 3-е изд. (М.: Наука, 1987)
73. Алдушин А П и др. *Процессы горения в химической технологии и металлургии* (Под ред. А Г Мержанова) (Черноголовка: Изд-во ИХФ АН СССР, 1975)
74. Takeno T, Sato K, in *Combustion in Reactive Systems* (Prog. in Astronautics and Aeronautics, Vol. 76, Eds J R Bowen et al.) (New York: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 1981) p. 596
75. Бабкин В С и др. *ДАН СССР* **265** 1157 (1982)
76. Бабкин В С и др. *Физ. горения и взрыва* **19** (2) 17 (1983)
77. Лаевский Ю М и др. *Физ. горения и взрыва* **20** (6) 3 (1984)
78. Бабкин В С, Лаевский Ю М *Физ. горения и взрыва* **23** (5) 49 (1987)
79. Алдушин А П, Мержанов А Г, в сб. *Распространение тепловых волн в гетерогенных средах* (Отв. ред. Ю Ш Матрос) (Новосибирск: Наука, 1988) с. 9
80. Лаевский Ю М, Бабкин В С, в сб. *Распространение тепловых волн в гетерогенных средах* (Отв. ред. Ю Ш Матрос) (Новосибирск: Наука, 1988) с. 108
81. Yoshizawa Y, Sasaki K, Echigo R *Int. J. Heat Mass Transfer* **31** 311 (1988)
82. Babkin V S *Pure Appl. Chem.* **65** (2) 335 (1993)
83. Алдушин А П, Руманов И Э *Докл. РАН* **361** 775 (1998)
84. Буркина Р С *Физ. горения и взрыва* **36** (4) 3 (2000)
85. Laevsky Yu M, Babkin V S *Combust. Sci. Technol.* **164** 129 (2001)
86. Бабкин В С, Вежба И, Карим Г А *Физ. горения и взрыва* **38** (1) 3 (2002)
87. Футько С И *Физ. горения и взрыва* **39** (2) 15 (2003)
88. Бабкин В С, Баранник Г Б, Исмагилов З Р *ДАН СССР* **304** 630 (1989)
89. Беляев А Ф *Журн. физ. хим.* **12** 93 (1938)
90. Новожилов Б В *ДАН СССР* **141** 151 (1961)
91. Новожилов Б В *Докл. РАН* **378** 359 (2001)
92. Алдушин А П, Мержанов А Г, Хайкин Б И *ДАН СССР* **204** 1139 (1972)
93. Алдушин А П и др. *Физ. горения и взрыва* **8** (2) 202 (1972)
94. Мержанов А Г *Твердопламенное горение* (Черноголовка: Изд-во ИСМАН, 2000)
95. Берман В С, Рязанцев Ю С *Физ. горения и взрыва* **11** (2) 179 (1975)
96. Галкина В И, Любченко В И, Марченко Г Н *ДАН СССР* **286** 373 (1986)
97. Мержанов А Г, Боровинская И П *ДАН СССР* **204** 366 (1972)
98. Мержанов А Г *Докл. РАН* **353** 504 (1997)
99. Мержанов А Г, Перегудов А Н, Гонтковская В Т *Докл. РАН* **360** 217 (1998)
100. Рогачев А С, Мержанов А Г *Докл. РАН* **365** 788 (1999)
101. Рогачев А С *Физ. горения и взрыва* **39** (2) 38 (2003)
102. Мержанов А Г и др. *ДАН СССР* **221** 1114 (1975)
103. Барелко В В, Володин Ю Е *ДАН СССР* **223** 112 (1975)
104. Барелко В В, Курочка И И, Мержанов А Г *ДАН СССР* **229** 898 (1976)
105. Володин Ю Е, Барелко В В, Мержанов А Г *Хим. физика* **1** 670 (1982)
106. Barelko V V et al. *Chem. Eng. Sci.* **38** 1775 (1983)
107. Иванова А Н, Андрианова З С, Барелко В В *Докл. РАН* **386** 789 (2002)
108. Зельдович Я Б, Рачинский В В *Введение в общую теорию динамики сорбции и хроматографии* (М.: Наука, 1964)
109. Кельцев Н В *Основы адсорбционной техники* 2-е изд. (М.: Химия, 1984)
110. Бабенко Ю И, Мошинский А И *Физ. горения и взрыва* **33** (5) 62 (1997)
111. Zhukov S A, Barelko V V, Merzhanov A G *Int. J. Heat Mass Transfer* **24** 47 (1981)
112. Барелко В В и др. *ДАН СССР* **257** 339 (1981)
113. Гленсдорф П, Пригожин И *Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций* (М.: Мир, 1973)
114. Пригожин И *УФН* **131** 185 (1980)
115. Гапонов-Грехов А В, Рабинович М И *УФН* **128** 579 (1979)
116. Андронов А А и др. *Качественная теория динамических систем второго порядка* (М.: Наука, 1966)
117. Баутин Н Н, Леонтович Е А *Методы и приемы качественного исследования динамических систем на плоскости* (М.: Наука, 1976)
118. Быков В И, Шмидт А В *Докл. РАН* **375** 188 (2000)
119. Пригожин И, Николис Г *УФН* **109** 517 (1973)
120. Николис Г, Пригожин И *Познание сложного. Введение* (М.: Мир, 1990)
121. Пригожин И *От существующего к возникающему: Время и сложность в физических науках* (Под ред. Ю Л Климонтовича) (М.: Едиториал УРСС, 2002)
122. Эбелинг В *Образование структур при необратимых процессах: Введение в теорию диссипативных структур* (М.: Мир, 1979)
123. Эйген М *Самоорганизация материи и эволюция биологических макромолекул* (М.: Мир, 1973); *УФН* **109** 545 (1973)
124. *Нелинейные волны: Самоорганизация* (Отв. ред. А В Гапонов-Грехов, М И Рабинович) (М.: Наука, 1983)
125. Полак Л С, Михайлов А С *Самоорганизация в неравновесных физико-химических системах* (М.: Наука, 1983)
126. Хакен Г *Синергетика* (М.: Мир, 1980)
127. Хакен Г *Синергетика: Иерархии неустойчивостей в самоорганизующихся системах и устройствах* (М.: Мир, 1985)
128. Маслов В П, Данилов В Г, Волосов К А *Математическое моделирование процессов тепломассопереноса. Эволюция диссипативных структур* (М.: Наука, 1987)
129. *Синергетика и методы науки* (Отв. ред. М А Басин) (СПб.: Наука, 1998)
130. Пригожин И, Кондепуди Д *Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур* (М.: Мир, 2002)
131. Benard H *Rev. Gen. Sci. Pures Appl.* **12** 1261 (1900)
132. Климонтович Ю Л *УФН* **158** 59 (1989)
133. Onsager L *Phys. Rev.* **37** 405; **38** 2265 (1931)
134. Пригожин И *Введение в термодинамику необратимых процессов* (М.: ИЛ, 1960)
135. Стратонович Р Л *Нелинейная неравновесная термодинамика* (М.: Наука, 1985)
136. Machlup S, Onsager L *Phys. Rev.* **91** 1512 (1953)
137. Циглер Г *Экстремальные принципы термодинамики необратимых процессов и механика сплошной среды* (М.: Мир, 1966)
138. Мюнстер А *Химическая термодинамика* (М.: Мир, 1971)
139. Biot M A *Phys. Rev.* **97** 1463 (1955)
140. Дьярмати И *Неравновесная термодинамика* (М.: Мир, 1974)
141. Gyarmati I *J. Non-Equilib. Thermodyn.* **2** 233 (1977)
142. Бахарева И Ф *Журн. физ. хим.* **41** 1717 (1967)
143. Бахарева И Ф *Инж.-физ. журн.* **20** 1105 (1971)
144. Бахарева И Ф *Журн. физ. хим.* **42** 2394 (1968)
145. Бахарева И Ф *Нелинейная неравновесная термодинамика* (Саратов: Изд-во СГУ, 1976)
146. Гуров К П *Феноменологическая термодинамика необратимых процессов: Физические основы* (М.: Наука, 1978)
147. Шахпаронов М И *Журн. физ. хим.* **53** 3043 (1979)
148. Выродов И П *Журн. физ. хим.* **54** 1601 (1980)
149. Хаазе Р *Термодинамика необратимых процессов* (М.: Мир, 1967)
150. Булатов Н К, Лундин А Б *Термодинамика необратимых физико-химических процессов* (М.: Химия, 1984)
151. Климонтович Ю Л *Статистическая теория открытых систем* Т. 1 (М.: Янус, 1995)

152. Горбань А Н, Каганович Б М, Филиппов С П *Термодинамические равновесия и экстремумы: Анализ областей достижимости и частичных равновесий в физико-химических и технических системах* (Новосибирск: Наука, 2001)
153. *Термодинамика необратимых процессов* (Отв. ред. А И Лопушанская) (М.: Наука, 1987)
154. Гладышев Г П *Термодинамика и макрокинетика природных иерархических процессов* (М.: Наука, 1988)
155. Фекете Д *Журн. физ. хим.* **57** 2700 (1983)
156. Магомедов К М *Докл. РАН* **361** 768 (1998)
157. Мартюшев Л М, Селезнев В Д *Докл. РАН* **371** 466 (2000)
158. Плешанов А С *Докл. РАН* **378** 38 (2001)
159. Выродов И П *Журн. физ. хим.* **56** 1329 (1982)
160. Выродов И П *Журн. физ. хим.* **62** 865 (1988)
161. Выродов И П *Журн. физ. хим.* **72** 225 (1998)
162. Parmon V N *Russ. J. Phys. Chem.* **77** (Suppl. 1) S128 (2003)
163. Плешанов А С *Докл. РАН* **371** 175 (2000)
164. Барашев П П *Хим. физика* **21** (4) 110 (2002)
165. Жданов В М, Ролдугин В И *УФН* **168** 407 (1998)
166. Кафаров В В, Дорохов И Н, Кольцова Э М *Системный анализ химической технологии. Энтропийный и вариационный методы неравновесной термодинамики в задачах химической технологии* (М.: Наука, 1988)
167. Кольцова Э М, Гордеев Л С *Методы синергетики в химии и химической технологии* (М.: Химия, 1999)
168. Миронова В А, Амелькин С А, Цирлин А М *Математические методы термодинамики при конечном времени* (М.: Химия, 2000)
169. Karpov A I *J. Non-Equilib. Thermodyn.* **17** (1) 1 (1992)
170. Герасев А П *Физ. горения и взрыва* **37** (6) 13 (2001)
171. Герасев А П *Физ. горения и взрыва* **39** (4) 67 (2003)
172. Герасев А П *Физ. горения и взрыва* **40** (1) 64 (2004)
173. Герасев А П *Докл. РАН* **359** 495 (1998)
174. Герасев А П *Физ. горения и взрыва* **36** (3) 51 (2000)
175. Герасев А П *Журн. физ. хим.* **74** 1203 (2000)
176. Герасев А П *Журн. физ. хим.* **76** 221 (2002)
177. Морнев О А *Журн. физ. хим.* **72** 124 (1998)
178. Морнев О А, Алиев Р *Журн. физ. хим.* **69** 1466 (1995)
179. Морнев О А *Журн. физ. хим.* **71** 2293 (1997)
180. Matros Yu Sh, Bunimovich G A *Catal. Rev. Sci. Eng.* **38** (1) 1 (1996)
181. Акрамов Т А и др. *Теор. основы хим. технол.* **34** 295 (2000)
182. Пригожин И, Дефэй Р *Химическая термодинамика* (Новосибирск: Наука, 1966)
183. Де Донде Т, ван Риссельберг П *Термодинамическая теория сродства* (М.: Металлургия, 1984)
184. Боресков Г К *Гетерогенный катализ* (М.: Наука, 1986)
185. Horiuti J *J. Res. Inst. Catal. Hokkaido Univ.* **5** 1 (1957)
186. Хориути Д, в сб. *Проблемы физической химии* Вып. 2 (Под ред. Я М Колотыркина) (М.: Госхимиздат, 1959) с. 39
187. Герасев А П *Кинетика и катализ* **30** 803 (1989)
188. Баренблатт Г И *Подобие, автомодельность и промежуточная асимптотика* (Л.: Гидрометеоиздат, 1978)
189. Де Гроот С, Мазур П *Неравновесная термодинамика* (М.: Мир, 1964)
190. Van Resselberghe P *J. Chem. Phys.* **36** 1327, 1329 (1962)
191. Casimir H B G *Rev. Mod. Phys.* **17** 343 (1945)
192. Ross J, Mazur P *J. Chem. Phys.* **35** 19 (1961)
193. *Справочник сернокислотчика* 2-е изд. (Под ред. К М Малина) (М.: Химия, 1971)
194. Малоземов Ю В и др. *Теор. основы хим. технол.* **28** 34 (1994)

Nonequilibrium thermodynamics of autowave processes in a catalyst bed

A.P. Gerasev
G.K. Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, prosp. akad. Lavrent'eva 5, 630090 Novosibirsk, Russian Federation
Tel. (7-3832) 34-12 78. Fax (7-3832) 34-30 56
E-mail: a.gerasev@ngs.ru

A new description approach to the nature of autowave processes in a static catalyst bed is reviewed by analyzing two kinds of autowaves, fast and slow heat waves. The thermodynamic description of physico-chemical processes is considered, and the entropy balance equation is constructed and analyzed taking the quasi-homogeneous (basic) model of a immobile catalyst bed as an approximation. For slow heat waves, an extremal autowave solution functional (total entropy production in the system) is established, and a variational formulation of the problem is given. A space-time dissipative structure (a fast heat wave) is shown to exist near the system's thermodynamic equilibrium.

PACS numbers: **05.45.–a**, 05.70.Ln, **82.40.–g**

Bibliography — 194 references

Received 4 November 2003, revised 17 April 2004