Доклады Академии наук СССР
1965. Том 165, № 1

УДК 541.126 ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Л. М. ПИСЬМЕН, член-корреспондент АН СССР В. Г. ЛЕВИЧ

О ПРЕДЕЛЕ ЦЕПНО-ТЕПЛОВОГО ВЗРЫВА

В настоящей работе исследуется влияние медленных нерадикальных реакций на условия существования устойчивого стационарного режима цепного процесса. Рассмотрим процесс с участием одного типа радикалов, включающий три реакции — первого, второго и нулевого порядка по концентрации радикалов.

Безразмерные концентрации радикалов η и молекул исходного вещества ζ и безразмерная температура θ в зоне реакции V определяются системой нелинейных уравнений

$$\begin{aligned} &L\eta + \lambda[f(\zeta,\theta)\eta + \mu\eta^2 + \varepsilon] = 0,\\ &L'\zeta - g\lambda f(\zeta,\theta)\eta = 0,\\ &L^0\theta + h\lambda f(\zeta,\theta)\eta = 0, \end{aligned} \tag{1}$$

где L, L', L^0 — дифференциальные операторы второго порядка. При отсутствии конвекции $L = \nabla^2$, в проточном реакторе $L = \nabla^2 - P\omega(x)\nabla$, где $\omega(x)$ — безразмерная (с масштабом w_0) скорость потока в точке x; $P = w_0 l / D$ — число Пекле; l — линейный масштаб; D — коэффициент диффузии радикалов. Операторы L' и L^0 имеют тот же вид, но с числами Пекле $P' = w_0 l / D'$ и $P^0 = w_0 l / \varkappa$, где $\varkappa$ — коэффициент температуропроводности и D' — коэффициент диффузии молекул.

Будем считать, что температурная зависимость скорости реакции определяется уравнением Аррениуса и все три реакции идут при двойных соударениях. Безразмерные переменные ζ и θ выбираются так, чтобы граничные условия для системы (1) были однородными: $\zeta = (c - c_0) / c_0$, $\theta = E(T - T_0) / RT_0^2$. Тогда

$$f(\zeta,\theta) = (\zeta + 1)\exp\frac{\theta}{1 + \frac{RT_0}{E}\theta} \approx (\zeta + 1)e^\theta,$$

$$h = \frac{1}{\nu}\frac{D}{\varkappa}\frac{E}{RT_0}\frac{qc_0}{\gamma T_0}, \quad \lambda = \frac{\nu k_0 c_0 l^2}{D}, \quad g = \frac{D}{D'\nu}, \quad \mu = \frac{k_0^{(2)}\nu^{(2)}}{k_0\nu}, \quad \varepsilon = \frac{\nu^{(0)}k_0^{(0)}c_0}{k_0\nu},$$

где c — концентрация; T — температура; k — константа скорости реакции; индекс нуль указывает на значение на границе (принимаемое за масштаб); ν — стехиометрический коэффициент радикалов; верхний индекс в скобках указывает, что данная величина относится к реакции второго или нулевого порядка по концентрации радикалов, для основной реакции (первого порядка) этот индекс опускается; γ — теплоемкость единицы объема реагирующей смеси; R — газовая постоянная; E — энергия активации основной реакции; q — ее тепловой эффект. Температурная зависимость и тепловой эффект двух остальных реакций, так же как их влияние на выгорание исходного вещества и обратное влияние последнего на их скорость, в уравнениях (1) не учитываются, так как все эффекты не проявляются в том приближении, которое достаточно для наших целей.

Так как реакции с участием только стабильных молекул протекают намного медленней, чем реакции радикалов, величину ε можно рассматривать как малый параметр. Невозмущенная нелинейная система, получающаяся из (1) при $\varepsilon = 0$, исследована ранее ([1]). Эта система всегда имеет тривиальное решение, устойчивое при $\lambda < \lambda_0$, где λ_0 — наименьшее собственное число оператора L в области V с граничными условиями, наложенными на η. При $\lambda > \lambda_0$ существует устойчивое положительное решение невозмущенной системы, если выполнено неравенство

$$a = h \int_V \varphi_0^*(x)\, \varphi_0(x)\, \psi_0^0(x)\, dx - g \int_V \varphi_0^*(x)\, \varphi_0(x)\, \psi_0'(x)\, dx + \mu \int_V \varphi_0^*(x)\, \varphi_0^2(x)\, dx < 0, \tag{2}$$

где $\varphi_0(x)$, $\varphi_0^*(x)$ — нормированные собственные функции оператора L и сопряженного оператора L^*, соответствующие собственному числу λ_0, и

$$\psi_0^0(x) = \lambda_0 \int_V K^0(x, \xi)\, \varphi_0(\xi)\, d\xi, \quad \psi_0'(x) = \lambda_0 \int_V K'(x, \xi)\, \varphi_0(\xi)\, d\xi, \tag{3}$$

где $K^0(x, \xi)$ и $K'(x, \xi)$ — функции Грина операторов L^0 и L' в области V с граничными условиями для θ и ζ соответственно. Если неравенство (2) не выполнено, положительное решение существует при $\lambda < \lambda_0$ и неустойчиво, а при $\lambda > \lambda_0$ устойчивых стационарных решений нет (область взрыва).

Исходя из решения невозмущенной системы, можно вычислить решение системы (1) в виде ряда по малому параметру ε. Коэффициенты разложения определяются с помощью соответствующих уравнений в вариациях, и, если последние разрешимы, решение системы (1), очевидно, отличается от решения невозмущенной системы на величину первого порядка малости по ε и сохраняет его устойчивость. В окрестности точки бифуркации $\lambda = \lambda_0$ этот путь, однако, не приводит к цели, так как зависимость решения системы (1) от параметра ε перестает быть аналитической. Решение здесь может быть найдено с помощью разложения по $\sqrt{\varepsilon}$.

В окрестности точки бифуркации второе и третье уравнения системы (1) всегда имеют единственное решение ([1]): $\zeta = R'\eta$, $\theta = R^0\eta$, где R', R^0 — резольвенты, причем в первом приближении

$$\zeta = -g\lambda_0 \int_V K(x, \xi)\, \eta\, d\xi, \quad \theta = h\lambda_0 \int_V K^0(x, \xi)\, \eta\, d\xi.$$

Поэтому система (1) при λ, близком к λ_0, может быть сведена к единственному уравнению

$$L\eta + \lambda[f(R'\eta, R^0\eta)\eta + \mu\eta^2 + \varepsilon] = 0. \tag{4}$$

Полагая $\lambda = \lambda_0(1 + \delta\sqrt{\varepsilon})$, $\eta = \sqrt{\varepsilon}\eta^{(1)} + \varepsilon\eta^{(2)} + \ldots$ и разлагая $f(R'\eta, R^0\eta)$ в ряд Тейлора, имеем в первом приближении

$$L\eta^{(1)} + \lambda_0\eta^{(1)} = 0, \tag{5}$$

откуда $\eta^{(1)} = \alpha\varphi_0$, $R'\eta^{(1)} = -\alpha g\psi_0'$, $R^0\eta^{(1)} = \alpha h\psi_0^0$. Постоянная α определяется из условия разрешимости уравнения второго приближения

$$L\eta^{(2)} + \lambda_0\eta^{(2)} + \lambda_0[\eta^{(1)}R'\eta^{(1)} + \eta^{(1)}R^0\eta^{(1)} + \mu(\eta^{(1)})^2 + \delta\eta^{(1)} + 1] = 0. \tag{6}$$

Находим

$$\alpha = -\frac{\delta}{2a}\left(1 \pm \sqrt{1 - \frac{4ab}{\delta^2}}\right), \tag{7}$$

где величина a определена (2) и $b = \int_V \varphi_0^*(x)\, dx$. Из (7) видно, что при $a > 0$ и $\delta < -2\sqrt{ab}$ имеются два положительных решения — одно убывающее и одно возрастающее с увеличением δ. При $a > 0$ и $\delta > -2\sqrt{ab}$

положительных решений нет. При $a < 0$ оба решения имеют разный знак и меняют его в точке $\delta = 0$ (т. е. $\lambda = \lambda_0$), причем положительная ветвь функции $\alpha(\delta)$ является гладкой кривой. Здесь легко видеть качественное соответствие с решением невозмущенной системы.

Число λ^* является точкой ветвления ([2]) нелинейного уравнения (4), если линейное уравнение

$$Ly + \lambda^* \left[\eta \frac{d}{d\eta} f(R'\eta, R^0\eta) + f(R'\eta, R^0\eta) + 2\mu\eta\right] y = 0 \tag{8}$$

имеет нетривиальное решение. Используя найденное выше приближенное решение $\eta \cong \sqrt{\varepsilon}\eta^{(1)}$ находим в первом приближении

$$\lambda^* = \lambda_0 (1 - 2\sqrt{ab\varepsilon}). \tag{9}$$

При $a < 0$ точек ветвления нет. При $a > 0$ точка ветвления, определенная (9), является взрывным пределом, выше которого ($\lambda > \lambda^*$) стационарный режим процесса невозможен. Соответствующая предельная концентрация радикалов равна (в первом приближении)

$$\eta^* = \sqrt{\frac{b\varepsilon}{a}}\, \varphi_0(x) \cdot \tag{10}$$

Рассмотрим простой пример. Пусть $L = d^2 / dx^2$ и $\eta = \zeta = \theta = 0$ при $x = 0$ и $x = 1$ (плоский сосуд без конвекции). Тогда $\lambda_0 = \pi^2$,

$$\varphi_0 = \varphi_0^* = \psi_0' = \psi_0^0 = \sqrt{2} \sin \pi x, \quad b = \frac{2\sqrt{2}}{\pi}, \quad a = \frac{8\sqrt{2}}{3\pi}(h - g + \mu),$$

и формулы (9), (10) дают

$$\lambda^* = \pi^2 (1 - 2{,}08 \sqrt{\varepsilon (h - g + \mu)}), \quad \eta^* = \sqrt{\frac{1{,}50\varepsilon}{h - g + \mu}} \sin \pi x.$$

Полученные результаты могут быть легко обобщены на случай сложного процесса с участием различных типов радикалов и стабильных веществ. Общая закономерность такова. Условия существования устойчивого стационарного режима процесса при введении медленных нерадикальных реакций не нарушаются. Если у невозмущенной системы существует область взрыва, под влиянием медленных реакций, идущих в условиях точки бифуркации невозмущенной системы со скоростью порядка ε, взрывной предел сдвигается на величину порядка $\sqrt{\varepsilon}$; тот же порядок имеют предельные предвзрывные концентрации радикалов. Все эти величины вычисляются по формулам, аналогичным (9), (10), но с измененными значениями постоянных a и b.

Изложенные результаты непосредственно применимы также к автокаталитическим реакциям нецепной природы.

Институт электрохимии
Академии наук СССР

Поступило
16 IV 1965

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Л. М. Письмен, Журн. прикл. мех. и техн. физ., № 5 (1965). [2] М. А. Красносельский, Топологические методы в теории нелинейных интегральных уравнений, 1956.