ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА, 2020, том 39, № 11, с. 29–38

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

УДК 577 : 541.124

МНОЖЕСТВЕННОСТЬ И ТИПЫ СТАЦИОНАРНЫХ СОСТОЯНИЙ ПРОТОЧНОГО РЕАКТОРА ИДЕАЛЬНОГО СМЕШЕНИЯ. ГЕТЕРОГЕННАЯ СИСТЕМА ЖИДКОСТЬ–ЖИДКОСТЬ

© 2020 г. Н. Г. Самойленко[1], Е. Н. Шатунова[1], К. Г. Шкадинский[1], Л. В. Кустова[1], Б. Л. Корсунский[1, 2, 3]*, А. А. Берлин[2]

[1]*Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия*

[2]*Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия*

[3]*Национальный исследовательский ядерный университет "МИФИ", Москва, Россия*

**E-mail: kors@polymer.chph.ras.ru*

Поступила в редакцию 05.06.2019;
после доработки 28.05.2020;
принята в печать 22.06.2020

На примере гетерогенной системы жидкость–жидкость, в которой протекает экзотермическая реакция, исследованы типы стационарных состояний проточного реактора идеального смешения в зависимости от параметров процесса, в частности, от параметра, не влияющего на положение стационарных состояний. Показано, что изменение "грубых" стационарных состояний происходит через вырожденные стационарные состояния.

Ключевые слова: проточный реактор, идеальное смешение, стационарное состояние, гетерогенная система жидкость–жидкость, экзотермическая реакция.

DOI: 10.31857/S0207401X20110126

ВВЕДЕНИЕ

Информация о динамическом поведении химических реакторов является основой технологических процессов в различных отраслях промышленности как с точки зрения безопасности, так и в связи с экономической эффективностью. Для оценки безопасных условий работы реакторов, в которых протекают гомогенные экзотермические реакции, используются результаты теории теплового воспламенения, основы которой заложены акад. Н.Н. Семёновым [1] и Д.А Франк-Каменецким [2]. Используются также результаты теории горения Р.М. Зайделя и акад. Я.Б. Зельдовича [3], которая успешно применяется для математического моделирования и определения устойчивых режимов работы проточных реакторов вытеснения с гомогенными системами, что необходимо для оценки экономической эффективности их работы.

Все основополагающие результаты, представленные в работе [4], в настоящее время используются в математических моделях реакторов идеального смешения. Такие модели, как правило, описываются системой двух обыкновенных дифференциальных уравнений [5, 6]. Все значительно усложняется при переходе к системе трех и более дифференциальных уравнений [7–9], когда для трактовки результатов применяется многомерное фазовое пространство. Сказанное в полной мере относится и к гетерогенным системам, которые находят широкое применение при производстве взрывчатых веществ [10], экстракции радиоактивных и редкоземельных элементов [11]. В радиохимической промышленности используются противоточные реакторы вытеснения, эффективность работы которых зависит от разности плотностей дисперсионной среды и дисперсной фазы.

Естественно, гетерогенность системы, т.е. величина коэффициента распределения между фазами, должна оказывать влияние на тип и устойчивость стационарных состояний. Поэтому цель настоящей работы – исследования области множественности стационарных состояний, их типов и зависимостей от параметров процесса на примере проточного реактора идеального смешения с гетерогенной системой жидкость–жидкость с использованием схемы [12], в которой провели анализ устойчивости при изменении параметра, не влияющего на положение стационарного состояния, но определяющего его структуру.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

1. Физическая модель

В проточный реактор идеального смешения поступает заранее приготовленная гетерогенная реакционная система жидкость–жидкость с объемной скоростью q. Дисперсионная среда представляет собой раствор компонента А, а дисперсная фаза – раствор компонента В. Дисперсионная среда экстрагирует компонент В из дисперсной фазы, и далее реакция между компонентами А и В протекает гомогенно в дисперсионной среде. Реакция экзотермическая и бимолекулярная. Предполагаем для простоты, что реагент А взят в избытке. Поэтому кинетика реакции описывается уравнением псевдопервого порядка, а концентрация реагента А в дисперсионной среде входит в выражение для наблюдаемой константы скорости. Будем также считать, что тепло, выделяемое в ходе реакции, идет на нагрев вводимой в реактор реакционной смеси и, кроме того, отводится в окружающую среду (теплообменник).

2. Математическая модель

Модель процесса сформулирована при следующих основных допущениях:

– перенос компонента А в дисперсную фазу отсутствует;

– равновесие на границе фаз устанавливается мгновенно;

– теплообмен между фазами интенсивен, вследствие чего температуры их равны;

– теплообмен реактора с теплообменником осуществляется по закону Ньютона;

– теплофизические характеристики дисперсионной среды и дисперсной фазы равны и постоянны.

Введем следующие обозначения: δ – коэффициент массоотдачи, Σ – удельная поверхность раздела фаз, q – удельный объемный расход, $[B_A]$ – концентрация реагента В в дисперсионной среде, $[B]$ – его концентрация в дисперсной фазе, $[B]_0$ – его же концентрация на входе в реактор, ε – коэффициент распределения (отношение концентрации реагента B на межфазной поверхности со стороны дисперсионной среды к его концентрации в дисперсной фазе), V – объем реактора, c и ρ – соответственно удельная теплоемкость и плотность реакционной смеси, Q – тепловой эффект реакции, α – коэффициент теплообмена, S – поверхность теплообмена реактора с теплообменником, T_0 – температура теплообменника, T_{EN} – температура смеси на входе в реактор, T – температура смеси в реакторе, k – предэкспоненциальный множитель, E – энергия активации, R – универсальная газовая постоянная.

Тогда математическая модель процесса описывается системой трех дифференциальных уравнений:

1) кинетическое уравнение для компонента $\mathrm{B_A}$ –

$$\frac{d[\mathrm{B_A}]}{dt} = -k\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)[\mathrm{B_A}] + \delta\Sigma\left(\varepsilon[\mathrm{B}] - [\mathrm{B_A}]\right) - \frac{q}{V}[\mathrm{B_A}]; \tag{1}$$

2) кинетическое уравнение для компонента В –

$$\frac{d[\mathrm{B}]}{dt} = -\delta\Sigma\left(\varepsilon[\mathrm{B}] - [\mathrm{B_A}]\right) + \frac{q}{V}\left([\mathrm{B}]_0 - [\mathrm{B}]\right); \tag{2}$$

3) уравнение теплового баланса –

$$c\rho\frac{dT}{dt} = Qk\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)[\mathrm{B_A}] - \alpha\frac{S}{V}(T - T_0) + c\rho\frac{q}{V}(T_{EN} - T).$$

Для удобства анализа введем масштабную температуру

$$T_* = \frac{\left(\alpha\frac{S}{V}T_0 + c\rho\frac{q}{V}T_{EN}\right)}{\left(\alpha\frac{S}{V} + c\rho\frac{q}{V}\right)^{-1}}$$

и комплекс теплообмена

$$\left(\alpha\frac{S}{V}\right)_* = \alpha\frac{S}{V} + c\rho\frac{q}{V}.$$

Тогда уравнение теплового баланса приводитя к виду

$$c\rho\frac{dT}{dt} = Qk\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)[\mathrm{B_A}] - \left(\alpha\frac{S}{V}\right)_*(T - T_*). \tag{3}$$

Начальные условия при $t = 0$: $T = T_{IN}$, $[\mathrm{B_A}] = [\mathrm{B_A}]_{IN}$, $[\mathrm{B}] = [\mathrm{B}]_{IN}$. Индекс "$IN$" соответствует значениям температуры и концентраций компонентов в начальный момент времени.

При дальнейшем анализе будем использовать систему уравнений (1)–(3) в безразмерном виде. Для этого введем следующие безразмерные переменные:

$$\eta_\mathrm{B}^\mathrm{A} = \frac{\mathrm{B_A}}{[\mathrm{B}]_0},\quad \eta_\mathrm{B} = \frac{B}{[\mathrm{B}]_0},\quad \theta = \frac{E}{RT_*^2}(T - T_*),$$

$$\tau = tk\exp\left(-\frac{E}{RT_*}\right).$$

В результате система уравнений (1)–(3) и начальные условия приобретают следующий вид:

$$\frac{\partial\eta_\mathrm{B}^\mathrm{A}}{\partial\tau} = -\exp\left(\frac{\theta}{1+\beta\theta}\right)\eta_\mathrm{B}^\mathrm{A} + P\left(\varepsilon\eta_\mathrm{B} - \eta_\mathrm{B}^\mathrm{A}\right) - \frac{1}{\mathrm{Da}}\eta_\mathrm{B}^\mathrm{A}, \tag{4}$$

$$\frac{\partial\eta_\mathrm{B}}{\partial\tau} = -P\left(\varepsilon\eta_\mathrm{B} - \eta_\mathrm{B}^\mathrm{A}\right) + \frac{1}{\mathrm{Da}}(1 - \eta_\mathrm{B}), \tag{5}$$

$$\gamma\frac{\partial\theta}{\partial\tau} = \exp\left(\frac{\theta}{1+\beta\theta}\right)\eta_\mathrm{B}^\mathrm{A} - \frac{1}{\mathrm{Se}}\theta, \tag{6}$$

Начальные условия при $\tau = 0$:

$$\eta_B^A = \left(\eta_B^A\right)_{IN}, \quad \eta_B = (\eta_B)_{IN}, \quad \theta = \theta_{IN}. \qquad (7)$$

Полученная система уравнений содержит целый ряд параметров:

$\mathrm{Se} = \dfrac{1}{(\alpha S/V)_*}\dfrac{Q[\mathrm{B}]_0 E}{RT_*^2} k \exp\left(-\dfrac{E}{RT_*}\right)$ — параметр Семёнова, характеризующий отношение скорости тепловыделения к сумме скорости теплоотвода в теплообменник и скорости прогрева входящей в реактор реакционной смеси (при $\alpha = 0$ параметр $\mathrm{Se} = \mathrm{Da}/\gamma$, реактор адиабатический);

$\mathrm{Da} = \dfrac{V}{q} k \exp\left(-\dfrac{E}{RT_*}\right)$ — параметр Дамкелера, представляющий собой отношение времени пребывания смеси в реакторе к характерному времени реакции при температуре T_*;

$\gamma = \dfrac{c\rho}{Q[\mathrm{B}]_0}\dfrac{RT_*^2}{E}$ — этот параметр тем меньше, чем больше тепловой эффект реакции и чем сильнее константа скорости зависит от температуры;

$P = \dfrac{\delta\Sigma}{k \exp\left(-E/(RT_*)\right)}$ — данный параметр характеризует степень поступления реагента B в дисперсионную среду;

$\beta = RT_*/E$ — параметр, характеризующий температурную зависимость скорости химической реакции.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Система уравнений (4)–(6) с начальными условиями (7) решалась численно по неявной схеме Эйлера первого порядка точности с использованием разработанной авторами программы. В процессе вычислений для автоматического выбора величины шага по времени учитывали градиенты рассчитываемых значений безразмерных переменных. При анализе варьировали параметры Se, Da, γ и ε, постоянными были параметры $\beta = 0.05$ и $P = 100$. Диапазон значений варьируемых параметров выбран таким образом, чтобы можно было судить, как изменение того или иного параметра влияет на тип и характер стационарных состояний. Что касается параметров β и P, поддерживавшихся постоянными, то выбранное значение β характерно для кинетики многих жидкофазных реакций, а значение P – для типичных проточных реакторов [13, 14].

Анализируя стационарную задачу (левые части приведенных выше уравнений равны нулю), границы области множественности стационарных состояний при различных значениях параметра ε можно найти из решения уравнения

$$\exp\left(\frac{\theta}{1+\beta\theta}\right)\frac{\varepsilon P}{\varepsilon P \mathrm{Da} + 1} \times \left[\exp\left(\frac{\theta}{1+\beta\theta}\right) + \frac{1}{\mathrm{Da}} + P - \frac{\varepsilon P^2 \mathrm{Da}}{\varepsilon P \mathrm{Da} + 1}\right]^{-1} - \frac{\theta}{\mathrm{Se}} = 0.$$

В качестве граничной величины параметра Se (при фиксированном параметре Da) принимали среднее арифметическое значение параметра Se между ближайшими его значениями, соответствующими одному и трем стационарным состояниям. Точность вычислений среднеарифметического (граничного) значения параметра Se составляла примерно 0.1%. На рис. 1 в координатах параметров Da–Se представлены области множественности стационарных состояний для трех значений параметра ε. Внутри каждой замкнутой области система имеет три стационарных состояния, а вне области – одно. Смещение границ области и ее расширение с уменьшением параметра ε связано с существенным уменьшением концентрации компонента B в дисперсионной среде. Это уменьшение приводит к снижению запаса тепла в единице объема реактора. Чтобы реализовать стационарное состояние, системе требуется увеличить время пребывания в реакторе (увеличение параметра Da) и уменьшить теплоотвод из реактора (увеличение параметра Se). Аналогичная картина наблюдается и при исследовании гистерезиса. Полученные результаты представлены на рис. 2.

Исследование возможных типов стационарных состояний реактора с гетерогенной системой жидкость–жидкость тесно связано с установлением роли параметра γ. Для выяснения этой роли необходим анализ корней характеристического ("векового") уравнения для линеаризированной системы (4)–(6) [15–17]:

$$A\lambda^3 + B\lambda^2 + C\lambda + D = 0,$$

где

$$A = -1, \quad B = a_{11} + a_{22} + a_{33},$$

$$C = -\left(a_{11}a_{22} + a_{11}a_{33} + a_{22}a_{33}\right) + a_{13}a_{31} + a_{23}a_{32} + a_{12}a_{21}, \quad D = -\left(a_{13}a_{22}a_{31} + a_{11}a_{23}a_{32} + a_{12}a_{21}a_{33}\right) + a_{12}a_{23}a_{31} + a_{13}a_{21}a_{32} + a_{11}a_{22}a_{33},$$

$$a_{11} = -\exp\left(\frac{\theta}{1+\beta\theta}\right) - P - \frac{1}{\mathrm{Da}}, \quad a_{12} = \varepsilon P,$$

$$a_{13} = -\frac{1}{(1+\beta\theta)^2}\exp\left(\frac{\theta}{1+\beta\theta}\right)\eta_B^A, \quad a_{21} = P,$$

$$a_{22} = -\varepsilon P - \frac{1}{\mathrm{Da}}, \quad a_{23} = 0, \quad a_{31} = \frac{1}{\gamma}\exp\left(\frac{\theta}{1+\beta\theta}\right),$$

$$a_{32} = 0, \quad a_{33} = \frac{1}{\gamma}\left[\frac{1}{(1+\beta\theta)^2}\exp\left(\frac{\theta}{1+\beta\theta}\right)\eta_B^A - \frac{1}{\mathrm{Se}}\right].$$

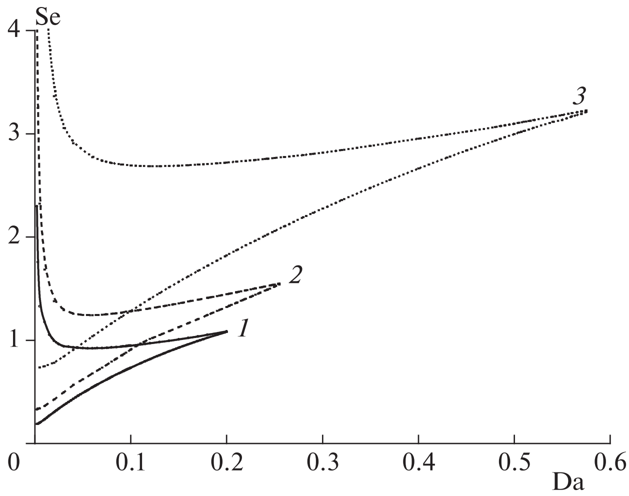

Рис. 1. Области множественности стационарных состояний при $\beta = 0.05$ и $P = 100$: *1* – $\varepsilon = 1.0$, *2* – $\varepsilon = 0.5$, *3* – $\varepsilon = 0.2$.

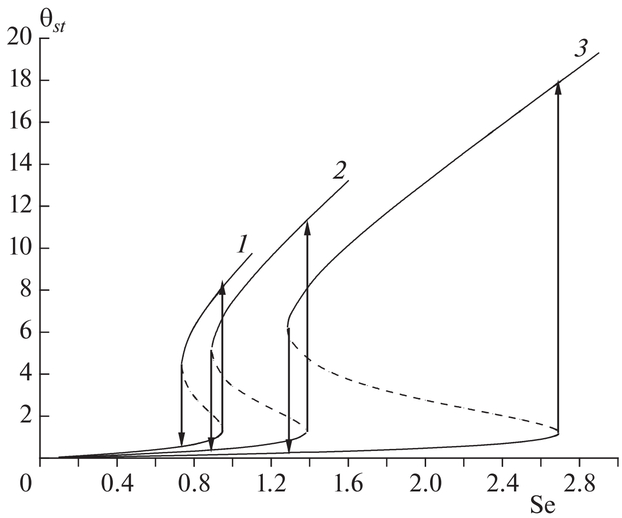

Рис. 2. Области гистерезиса при Da = 0.1, $\beta = 0.05$ и $P = 100$ и изменении параметра Se: *1* – $\varepsilon = 1.0$, *2* – $\varepsilon = 0.5$, *3* – $\varepsilon = 0.2$; θ_{st} – безразмерная температура стационарного состояния.

Для определения типа граничного стационарного состояния (т.е. стационарного состояния на границе областей с одним и тремя стационарными состояниями) рассмотрим корни характеристического уравнения для трех стационарных состояний в области множественности состояний при $\varepsilon = 1.0$. Для нижней границы этой области соответствующие данные представлены в табл. 1 для Da = 0.1, $\gamma = 0.01$ и Se = 0.7347993 (при Se = = 0.7347992 имеем одно стационарное состояние). В этом случае, по классификации, приведенной в работах [15, 16]: низкотемпературное состояние – устойчивый узел; среднее состояние – седло–устойчивый узел, высокотемпературное состояние – седло–неустойчивый узел. Обращает на себя внимание тот факт, что для среднего и высокотемпературного состояний значения корней λ_1 и λ_2 характеристического уравнения одинаковы по знаку и близки по величине. В то же время значения третьего корня λ_3 (в табл. 1 выделены курсивом) имеют разные знаки и малы по величине. На этом основании можно предположить, что граничным состоянием является "вырожденное" стационарное состояние [15], имеющее действительные корни, один из которых равен нулю ("нулевое" стационарное состояние). Расчеты показали, что при незначительном изменении параметра Se = = 0.7347992, т.е. при переходе в область единственного стационарного состояния, из этого "нулевого" стационарного состояния образуется состояние с действительными корнями одного знака. Аналогичные результаты были получены и при анализе граничного стационарного состояния для верхней границы области множественности состояний. Таким образом, "вырожденное" стационарное состояние, имеющее действительные корни, один из которых равен нулю, является граничным для области множественных стационарных состояний.

Перейдем к вопросу о том, как параметр γ, не меняя положения стационарного состояния в координатах Da–Se, влияет на тип стационарного состояния в области множественности. Предварительный анализ показал, что в этой области наиболее чувствительным к изменению параметра γ является высокотемпературное стационарное состояние. Поэтому анализ влияния параметра γ на тип этого состояния стоит провести именно для него.

Таблица 1. **Значения корней характеристического уравнения**

Низкотемпературное стационарное состояние	Среднее стационарное состояние	Высокотемпературное стационарное состояние
$\lambda_1 = -11.95377316$	$\lambda_1 = 223.25355728$	$\lambda_1 = 223.62543595$
$\lambda_2 = -210.43794588$	$\lambda_2 = -213.04127262$	$\lambda_2 = -213.06359795$
$\lambda_3 = -64.84684163$	$\lambda_3 = -\mathit{0.03387532}$	$\lambda_3 = \mathit{0.03404908}$

Примечание: Da = 0.1, $\gamma = 0.01$, Se = 0.7347993.

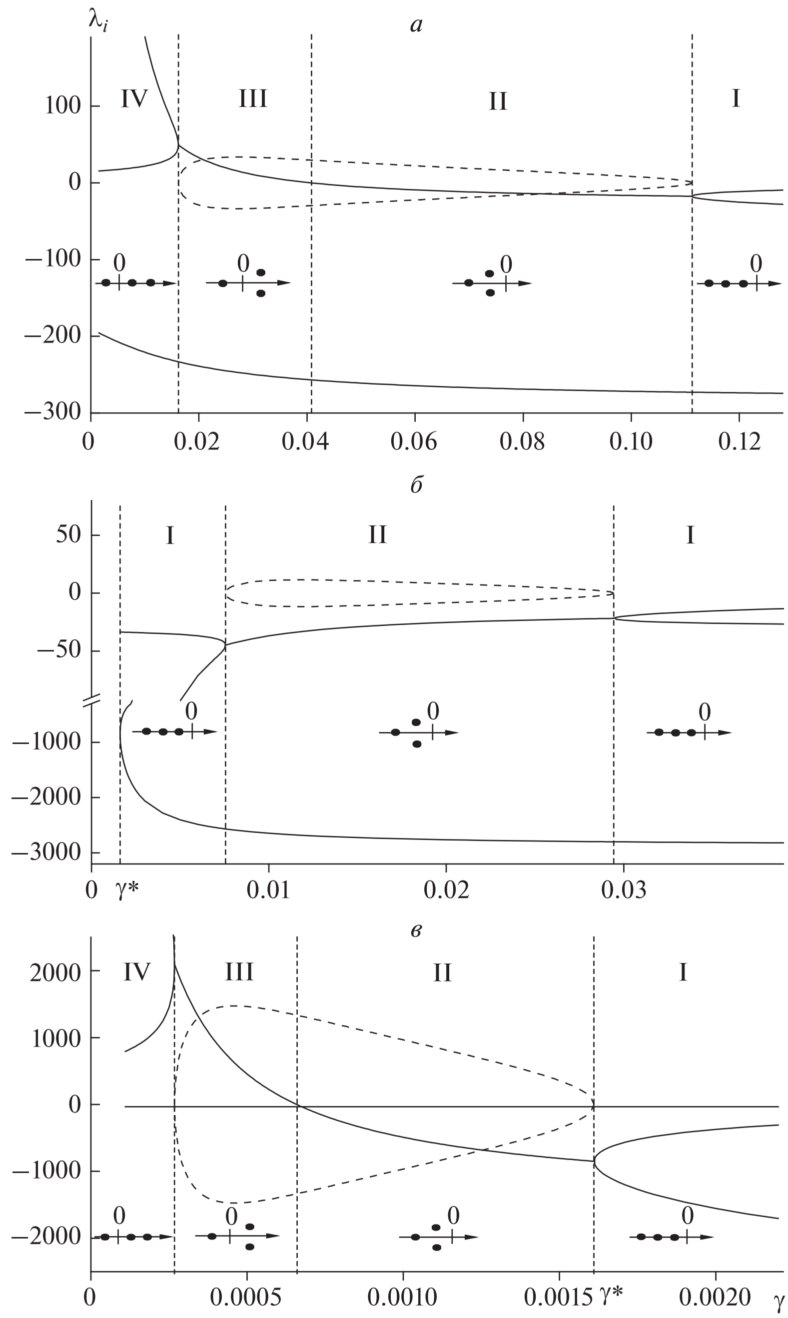

Рис. 3. Типы высокотемпературного стационарного состояния в области множественности при изменении параметра γ: *а* – Se = 0.8, ε = 1.0, *б*, *в* – Se = 2.0, ε = 0.2; Da = 0.1.

Полученные результаты приведены на рис. 3 для двух значений ε: $\varepsilon = 1.0$ (рис. 3*а*), $\varepsilon = 0.2$ (рис. 3*б* и 3*в*). Данные рис. 3*в* – продолжение данных рис. 3*б* в область малых значений параметра γ. На рис. 3*а* (и на последующих) по оси ординат отложены корни характеристического уравнения λ_i (i = 1, 2, 3), а по оси абсцисс – параметр γ. Действительные корни и реальная часть комплексных корней изображены сплошными линиями; штриховыми линиями представлены мнимые части комплексных корней. Положение корней схематически изображено черными точками в координатах $\mathrm{Im}\lambda_i$–$\mathrm{Re}\lambda_i$ (действительная часть комплексного корня отложена по горизонтали, а мнимая – по вертикали). Вертикальные прямые на рисунке разграничивают области с различными типами стационарных состояний.

Качественный анализ начнем с данных, представленных на рис. 3*а* и соответствующих $\varepsilon = 1.0$. При больших значениях γ (область I) все корни

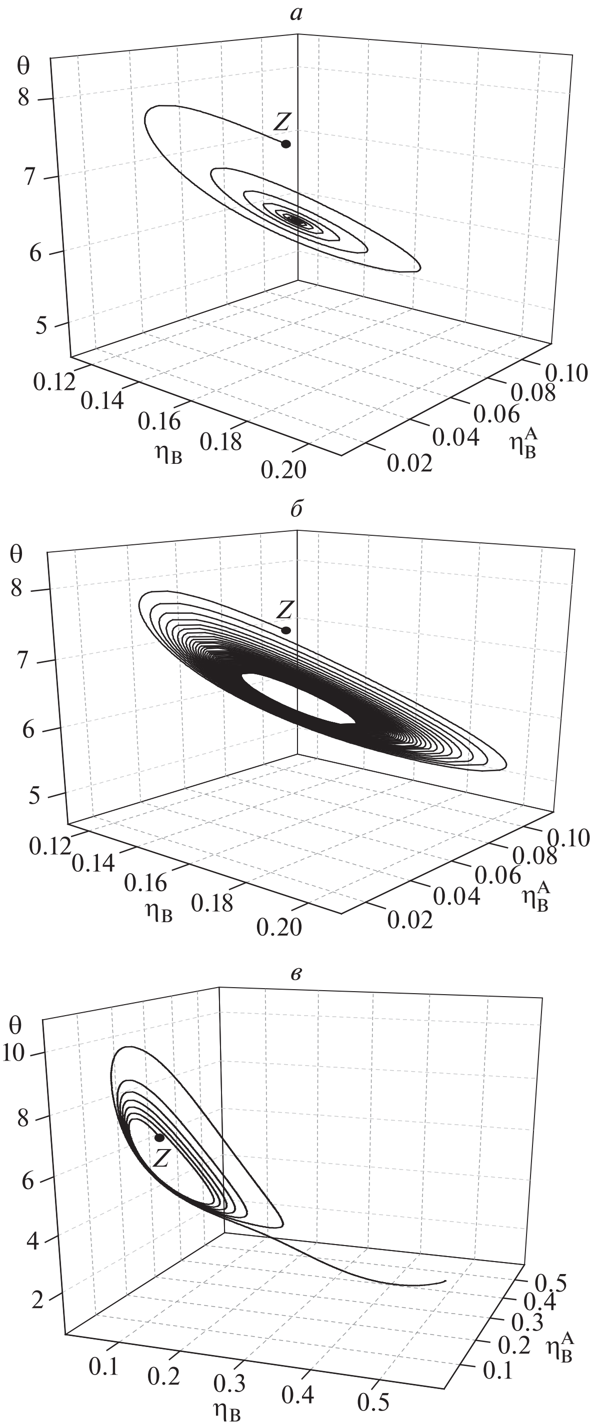

Рис. 4. Фазовые траектории при $\beta = 0.05$, $P = 100$, Da = 0.1, Se = 0.8: *а* – $\gamma = 0.0440$, *б* – $\gamma = 0.0408$, *в* – $\gamma = 0.0400$.

действительные и отрицательные, стационарное состояние (по классификации, приведенной в работах [15, 16]) есть устойчивый узел. С уменьшением γ два больших отрицательных корня сближаются. На границе области они равны, и устойчивый узел превращается в “вырожденное” стационарное состояние, которое характеризуется кратностью корней, равной двум. При дальнейшем переходе через границу в область II появляются комплексные корни (штриховые кривые на рис. 3*а*) с отрицательной действительной частью (сплошная кривая на рис. 3*а*). Это стационарное состояние, согласно [15, 16], есть устойчивый фокус. Область II примечательна тем, что в ней при уменьшении γ действительная часть комплексного корня стремится к нулю, а на “левой” границе области ($\gamma \approx 0.0408$) возникает “вырожденное” стационарное состояние с чисто мнимыми корнями.

При последующем переходе в область III возникает стационарное состояние, которое можно классифицировать как седло–неустойчивый фокус [15, 16]. При анализе поведения фазовых траекторий около границы, разделяющей области II и III (рис. 3*а*), обнаружен интересный факт, который проиллюстрирован на рис. 4. Точкой Z на этом рисунке изображено начальное состояние системы ($\theta_{IN} = 7.255$, $\eta_{B_{IN}} = 0.152$, $\eta_{B_{IN}}^A = 0.067$). При $\gamma = 0.0440$ (справа от границы между областями II и III (рис. 3*а*) фазовая траектория представляет собой устойчивый фокус (рис. 4*а*), реактор переходит в высокотемпературное стационарное состояние, но уже при $\gamma = 0.0407$ (слева от границы) траектория выходит на устойчивый предельный цикл и в реакторе возникают незатухающие колебания (рис. 4*б*). Область обнаруженных колебаний очень узка; при $\gamma = 0.0400$ колебания исчезают, а реактор, выходя из точки Z, переходит в низкотемпературное стационарное состояние (рис. 4*в*).

При переходе через границу из области III в область IV возникает стационарное состояние типа седло – неустойчивый узел. Граница представляет собой “вырожденное” стационарное состояние с кратностью действительных положительных корней, равной двум. Как видно из данных, представленных на рис. 3*а*, мнимые части корней равны нулю.

Уменьшение параметра ε примерно до 0.5 не меняет качественной картины, а лишь приводит к изменению положения границ областей. Однако структура существенно меняется при малых значениях параметра ε. Результаты, полученные для $\varepsilon = 0.2$, представлены на рис. 3*б* для больших значений параметра γ и на рис. 3*в* – для его малых значений. Заметим, что рис. 3*в*, по существу, является продолжением рис. 3*б* в область малых значений параметра γ ($\gamma^* = 0.00161$). При больших значениях γ (рис. 3*б*), как и для $\varepsilon = 1$, реализуются области I и II, но область II переходит не в область III, а в область I (т.е. все корни характеристического уравнения действительны, образуется устойчивый узел). Интересно, что с дальнейшим уменьшени-

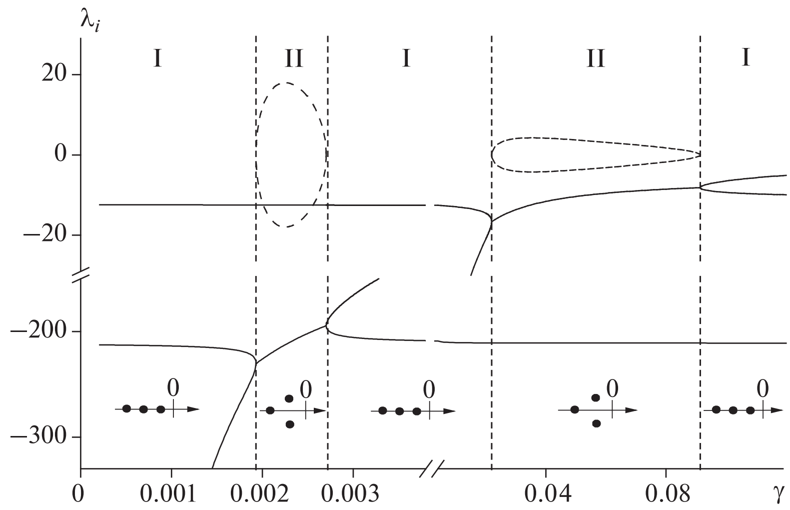

Рис. 5. Типы низкотемпературного состояния в области множественности при изменении параметра γ; Da = 0.1, Se = = 0.8, ε = 1.0.

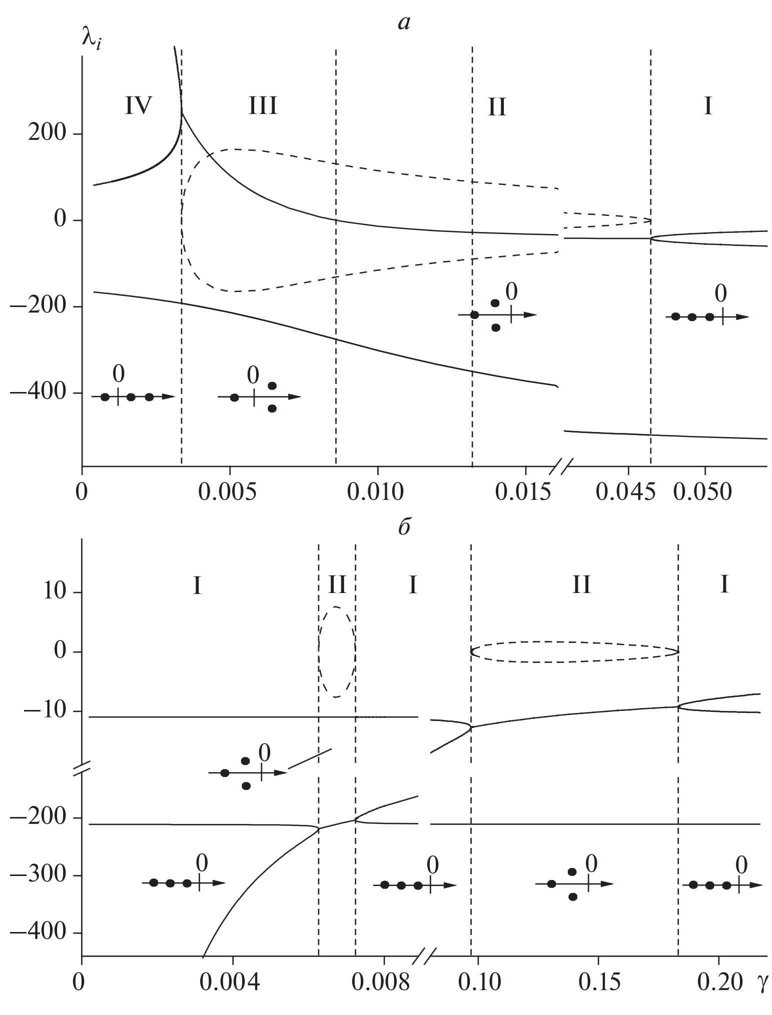

Рис. 6. Типы высокотемпературного (*а*) и низкотемпературного (*б*) стационарных состояний в области единственности при изменении параметра γ: *а* – Se = 1.0, *б* – Se = 0.5; Da = 0.1, ε = 1.0.

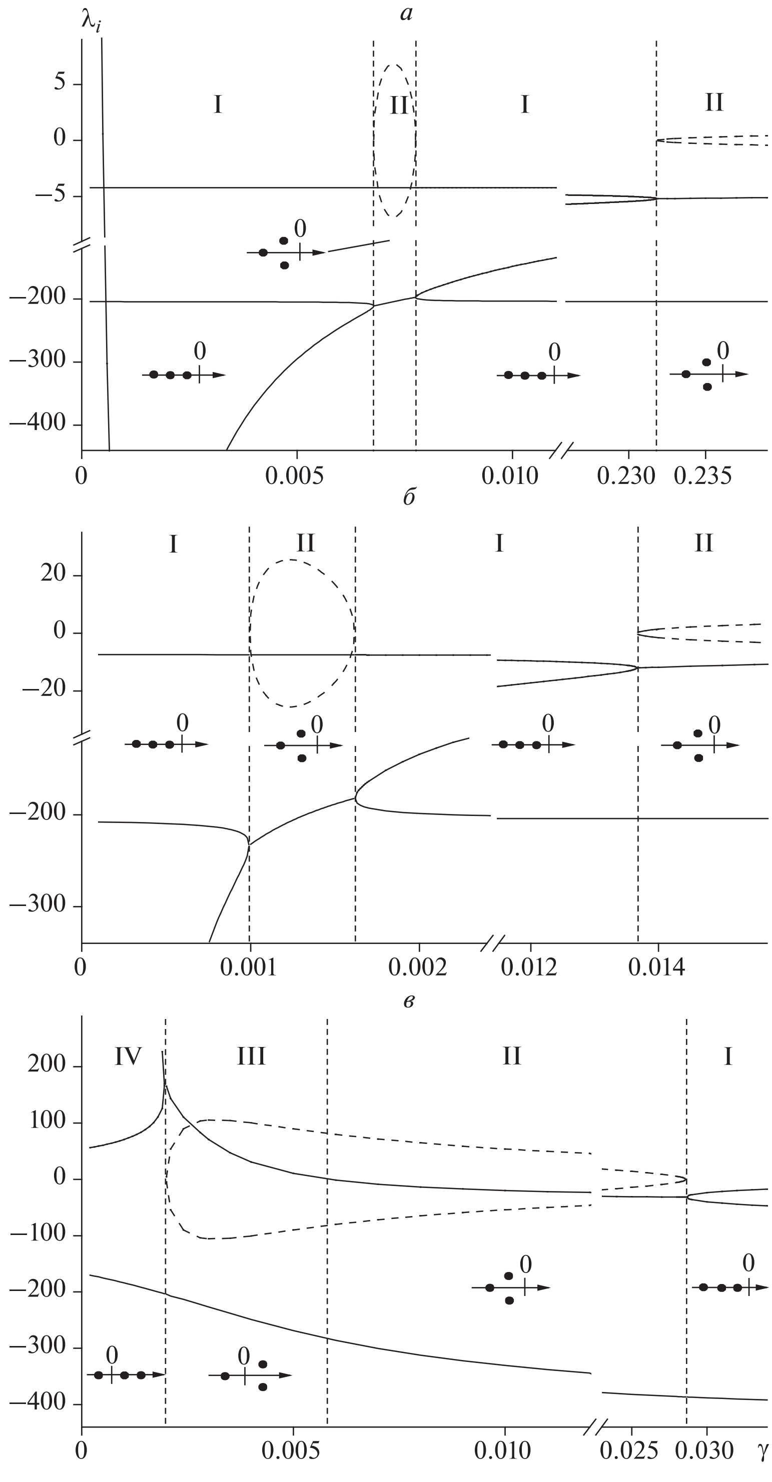

Рис. 7. Типы стационарных состояний в области единственного стационарного состояния: *а* – Se = 0.5, *б* – Se = 1.0, *в* – Se = 2.5; Da = 0.3, ε = 1.0.

ем γ (рис. 3*в*), как и при $\varepsilon = 1$, число областей и их порядок сохраняются.

Проведенный выше анализ относился к высокотемпературному стационарному состоянию. Аналогичное рассмотрение низкотемпературного состояния в области множественных стационарных состояний показало, что при варьировании γ оно меняет свой тип в двух интервалах значений указанного параметра по простой схеме: устойчивый узел → устойчивый фокус → устойчивый узел (рис. 5). Замечательно, что в первом случае (большие значения γ) при переходе из области I в область II "вырожденное" стационарное состояние с кратностью 2 возникает из слияния малых по модулю отрицательных корней характеристического уравнения, а во втором случае (малые значения γ) оно возникает из слияния больших по модулю отрицательных корней.

Перейдем к вопросу о том, как эволюционирует тип стационарного состояния в области единственности стационарных состояний при изменении параметра γ. На рис. 6*а* представлены результаты для единственного высокотемпературного состояния для значений $\varepsilon = 1$, $Da = 0.1$, $Se = 1.0$ (выше кривой *1*, рис. 1) при изменении параметра γ от 0.06 до 0.001. Типы этого состояния – такие же, как и для высокотемпературного состояния в области множественности (рис. 3*а*). Эволюция происходит по схеме устойчивый узел (область I) → → устойчивый фокус (область II) → неустойчивый седло-фокус (область III) → неустойчивый седло-узел (область IV).

Типы низкотемпературного стационарного состояния (рис. 6*б*) существенно отличаются от типов высокотемпературного состояния (рис. 6*а*). В этом случае эволюция стационарного состояния происходит по следующей схеме: устойчивый узел (область I) → устойчивый фокус (область II) → → устойчивый узел (область I) → устойчивый фокус (область II) → устойчивый узел (область I). Заметим, что порядок первых трех областей этого состояния подобен порядку областей высокотемпературного состояния в области множественности при $\varepsilon = 0.2$ (рис. 3).

При $Da = 0.3$ и $\varepsilon = 0.1$ (правее области множественных стационарных состояний) любому значению параметра Se всегда соответствует одно стационарное состояние. Результаты представлены на рис. 7 для трех значений параметра Se. Проведенный анализ показал, что при малых значениях параметра Se (рис. 7*а* и 7*б*) типы стационарного состояния идентичны и подобны типам низкотемпературного стационарного состояния при $Da = 0.1$ (рис. 6*б*). Заметим, что область I, предшествующая области II и не представленная на рисунках 7*а* и 7*б*, как показали расчеты, существует при больших значениях параметра γ. При значении $Se = 2.5$ стационарное состояние уже имеет иную структуру (рис. 7*в*), но в то же время полностью аналогичное структуре высокотемпературного стационарного состояния, исследованного при $Da = 0.1$ (рис. 6*а*).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для проточного реактора идеального перемешивания с гетерогенной реагирующей системой жидкость–жидкость проведены исследования типов стационарных состояний. Анализ полученных результатов показал, что для заданных значений параметров Da, Se, ε в реакторе при варьировании параметра γ, не влияющего на положение стационарного состояния, могут реализоваться четыре типа стационарных состояний: устойчивый узел (область I), устойчивый фокус (область II), седло–неустойчивый фокус (область III) и седло–неустойчивый узел (область IV).

Обнаружено, что для больших значений параметра ε тип высокотемпературного стационарного состояния при непрерывном изменении параметра γ от больших значений до малых значений меняется по следующей схеме (от простого типа к сложному):

$$\mathrm{I} \to \mathrm{II} \to \mathrm{III} \to \mathrm{IV}.$$

Тип низкотемпературного стационарного состояния меняется по простой схеме:

$$\mathrm{I} \to \mathrm{II} \to \mathrm{I} \to \mathrm{II} \to \mathrm{I}.$$

Для малых значений параметра ε тип высокотемпературного стационарного состояния меняется следующим образом:

$$\mathrm{I} \to \mathrm{II} \to \mathrm{I} \to \mathrm{II} \to \mathrm{III} \to \mathrm{IV}.$$

Показано, что "вырожденные" стационарные состояния являются граничными как для области множественности стационарных состояний, так и для областей I, II, III, IV с различными типами стационарных состояний. Предложенная схема исследования и полученные результаты будут полезны при анализе конкретного технологического процесса и выборе стационарного состояния, оптимального с точки зрения безопасности и экономичности работы реактора.

Работа выполнена на средства ИПХФ РАН по теме 0089-2019-0005 "Фундаментальные и проблемно-ориентированные исследования в области создания энергетических конденсированных систем (ЭКС) различного назначения" (номер госрегистрации: АААА-А19-119100800130-0); на средства ФИЦ химической физики им. Н.Н. Семёнова по теме 0082-2016-0011 "Фундаментальные исследования процессов превращения энергоемких материалов и разработка научных основ управления этими процессами" (номер госрегистрации: АААА-А17-117040610346-5); по темам госзадания №№ 0089–2019–0018, 0089–2019–0001.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Semenoff N.N.* // Z. Phys. Chem. 1928. B. 48. S. 571.
2. *Франк-Каменецкий Д.А.* Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987.
3. *Зайдель Р.М., Зельдович Я.Б.* // ПМТФ. 1962. № 4. С. 27.

4. *Зельдович Я.Б., Баренблат Г.И., Либрович В.Б., Махвиладзе Г.М.* Математическая теория горения и взрыва. М.: Наука, 1980.

5. *Быков В.И., Серафимов Л.А., С.Б. Цыбенова С.Б.* // Теорет. основы хим. технологии. 2015. Т. 49. № 4. С. 380.

6. *Андрианова З.С., Деюн Е.В., Кустова Л.В., Самойленко Н.Г.* // Хим. физика. 2012. Т. 31. № 3. С. 9.

7. *Zeyer K.-P., Mangold M., Shah S., Kienle A., Gilles E.-D.* // Z. Phys. Chem. 2002. V. 216. P. 403.

8. *Быков В.И., Цыбенова С.Б.* // ЖФХ. 2009. Т. 83. № 4. С. 709.

9. *Самойленко Н.Г., Корсунский Б.Л., Шатунова Е.Н. и др.* // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 9. С. 50.

10. *Орлова Е.Ю.* Химия и технология бризантных взрывчатых веществ. Л.: Химия, 1973.

11. *Межов Э.А.* Экстракция аминами и четвертичными аммониевыми основаниями. М.: Энергоатомиздат, 1999.

12. *Vaganov D.A., Samoilenko N.G., Abramov V.G.* // Chem. Eng. Sci. 1978. V. 33. № 8. P. 1131.

13. *Самойленко Н.Г., Шатунова Е.Н., Бостанджиян В.А., Корсунский Б.Л.* // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 9. С. 32.

14. *Шатунова Е.Н., Шкадинский К.Г., Самойленко Н.Г., Корсунский Б.Л.* // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 4. С. 28.

15. *Арнольд В.И.* // Обыкновенные дифференциальные уравнения. Ижевск: Ижевская республиканская типография, 2000.

16. *Рабинович М.И., Трубецков Д.И.* Введение в теорию колебаний и волн. М.: Наука, 1984.

17. *Перлмуттер Д.* Устойчивость химических реакторов. Пер. с англ. Л.: Химия, 1976.