

**СЛАБЫЕ УДАРНЫЕ ВОЛНЫ В РЕАКТОРАХ СО СФЕРИЧЕСКОЙ
СИММЕТРИЕЙ ПРИ ОКИСЛЕНИИ ПРОПАНА:
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ДОКАЗАТЕЛЬСТВО НАЛИЧИЯ
ОСОБОЙ ТОЧКИ ТИПА «СЕДЛО» В ЦЕНТРЕ РЕАКТОРА**

Г.Н. САРГСЯН*

Институт химической физики им. А.Б. Налбандяна НАН Армении, Ереван, Армения

*e-mail: garnik@ichph.sci.am

(Поступила в редакцию 6 ноября 2024 г.)

Исследовано фазовое пространство низкотемпературного окисления пропана в сферическом реакторе с точки зрения присутствия особых точек посредством регистрации импульсов светоизлучения, возникающего вследствие рождения в приповерхностном слое реактора слабых ударных волн. Для объяснения явления используются результаты применения известного автомодельного метода для утверждения того, что в центре реактора из-за схождения слабой ударной волны к центру реактора образуется особая точка типа «седло». Свойство слабой ударной волны отражаться от поверхности, а также от особой точки «седло» приводит к ситуации, когда и периферия и центр реактора отражают слабую ударную волну. В этих условиях, как правило, существуют замкнутые траектории, на которые наматывается траектория ударной волны. Вследствие этого становится возможным регистрировать излучение ударной волны, возникающей в горючей смеси. Приводится обоснование возможности экспериментальным путем регистрировать слабые ударные волны в реакторе.

1. Введение

Исследование динамических режимов протекания цепных реакций низкотемпературного окисления органических соединений важно как с точки зрения безопасности химических технологий, так и с целью нахождения эффективных режимов проведения химических процессов. Часто присутствие активных центров на поверхности реакционного сосуда, в частности, отрицательных ионов, может привести к возникновению слабых ударных волн [1], представляющих опасность с точки зрения нарушения стабильной работы реактора. Возникновение слабых ударных волн в процессах окисления органических веществ, как доказано нами [1], обусловлено быстрым превращением промежуточного продукта H_2O_2 в молекулы озона, причиной которого является наличие у поверхности реактора отрицательных ионов хлора. Отрицательные ионы хлора путем передачи электрона инициируют цепь ион-молекулярных реакций, в результате чего молекулы H_2O_2 превращаются в молекулы озона, быстрый распад которых выделяет большое количество энергии. В результате этого возникает поток газа, переходящий в слабую ударную волну.

Надо отметить, что для решения подобных задач очень важно, наряду с экспериментальными исследованиями, использовать теоретические математические

методы моделирования, которые позволяют находить фазовые траектории системы и устанавливать закономерности их развития. В литературе известны работы [2, 3], описывающие исследования различных динамических режимов при окислении органических соединений в зависимости от массы или энергии обмена в реакторе и внешних факторов, имеющих воздействие на реакционную среду. Также известны работы [3–11], где анализируется развитие сложных цепных процессов во времени путем нахождения траекторий в фазовом пространстве в зависимости от присутствия особых точек. В частности, в работах [4–10] исследованы многие примеры решения задач газовой динамики и свойства слабых ударных волн. Представляет интерес работа [3], в которой при исследовании фазового пространства низкотемпературного окисления ацетальдегида найдены особые точки «неустойчивый узел» и «седло», вследствие чего динамика системы приобретает осциллирующий характер, так как «неустойчивый узел» окружен замкнутой траекторией.

Целью настоящей работы являлось исследование условий проведения реакций низкотемпературного окисления органических соединений на примере пропана в эффективных и одновременно безопасных режимах. В работе рассматриваются возможные явления в сферическом реакторе, если в приповерхностном слое сферического реактора вследствие гетерогенно–гомогенных реакций рождается слабая ударная волна и стремится к центру реактора. Исходя из свойств слабых ударных волн, фронт которых имеет толщину $\sim 10^{-4}$ см [10], они могут отражаться от поверхности подобно волнам Римана [10]. Также известно, что слабая ударная волна, обладающая сферической симметрией, может создать в центре сферической газовой среды особую точку «седло», которая будет отражать фронт слабой ударной волны к стенке реактора. Поэтому в работе для объяснения наших экспериментальных данных по регистрации сильных пульсаций свечения из реактора рассматривается случай с наличием в реакционной среде слабых ударных волн со сферической симметрией, так как для рождения таких фронтов необходимо меньше энергии. В сферических реакторах эти волны могут создавать замкнутые траектории, что позволит их регистрировать.

2. Описание эксперимента

Экспериментальная установка представляет собой стеклянный шар из оптического стекла объемом 500 см³, помещённый в печь из огнеупорного кирпича, в которой непрерывно циркулирует горячий воздух. Это приводит к поддержанию указанной температуры, а минимальная величина инфракрасного излучения обеспечивается за счет охлаждения нагревателей печи выдуванием воздуха. Наблюдение за развитием процесса производится путем регистрации излучения реакционной смеси в диапазоне от инфракрасного до ультрафиолета. Между фотоумножителем и стенкой печи помещается цилиндр с водяным охлаждением, имеющий отверстие диаметром 1 см, что препятствует нагреву фотоумножителя.

Сначала реактор заполняется смесью пропан + воздух и в статических условиях при температуре стенок реактора $T = 600$ К. При непрерывном фиксировании светового потока из реактора примерно через 180–210 с наблюдаются два пика излучения, что указывает на инициацию процесса. После этого смесь из реактора откачивается форвакуумным насосом, а затем реактор продувается по-

током воздуха. Было установлено, что при впуске смеси в реактор по мере увеличения давления наблюдается серия интенсивных импульсов светового излучения сначала на короткое время, а потом при интенсификации реакции на более длительное время. И наряду со слабыми импульсами, характерными для холодного пламени наблюдаются мощные пульсации, источником которых могут быть только слабые ударные волны, рождающиеся вследствие распада озона. Обработка экспериментальных данных приведена в работе [1].

3. Условия образования особой точки типа «седло» в центре сферического реактора

Известно, что при решении задач газодинамики, которые часто встречаются в физической химии, в большинстве случаев используется автомодельное приближение, суть которого заключается в использовании метода подобия, а именно, в использовании безразмерных переменных, что во многих случаях позволяет уменьшить число переменных и облегчает решение сложных задач.

Известны работы [4, 9], в которых авторы показали, что при соблюдении определенных условий при схождении ударных волн к центру сферически-симметричной газовой среды в центре среды образуется особая точка «седло», в которой система не может находиться, так как траектории на фазовой плоскости обходят эту точку.

Не вдаваясь в подробности сложной математической задачи, приводим из этих работ условия, при которых в центре сферически-симметричной газовой среды при схождении сферически-симметричной ударной волны к центру образуется особая точка «седло». При этом нужно знать величины характеризующих параметров, таких как параметр k – так называемый показатель автомодельности, значение которого при известном значении γ можно найти в работе [9], γ – значение отношения теплоемкостей газовой среды и параметр μ равняется $k - 1$.

При этом допустимым является отрезок, имеющий физический смысл, а подтверждением присутствия особой точки типа «седло» является условие:

$$0 \leq \mu \leq \frac{2\gamma}{(\sqrt{\gamma} + \sqrt{2})^2}. \quad (1)$$

В случае, если параметр $\mu = k - 1 = 0.38$, значение которого взято из работы [9], и полученное путем усреднения $\gamma = 1.37$, удовлетворяется условие

$$\mu_3 < \mu < \mu_1. \quad (2)$$

Это подтверждает наличие особой точки «седло».

В условиях наших экспериментов расчет дает результаты для μ $0.274 < 0.38 < 0.412$. В случае, если $\gamma = 1.38$ получается для μ $0.279 < 0.38 < 0.412$, что также удовлетворяет условию существования в реакторе особой точки типа «седло», так как другое условие $\gamma < \gamma_1 = 1.87$ также соблюдается.

4. Регистрация излучения слабых ударных волн, возникающих в горючей среде реактора

Как известно, слабые ударные волны очень схожи своими характеристиками с волнами сжатия Римана [10] и поэтому слабая ударная волна отражается от твердой поверхности по закону звуковых волн. Для регистрации светового излучения

слабой ударной волны необходимо, чтобы она существовала определенное время, так как все приборы должны поглощать определенное количество фотонов, чтобы почувствовать световой импульс.

В условиях нашего эксперимента при окислении пропана $\gamma = 1.37$, что допускает образование в центре реактора особой точки типа «седло». Это обстоятельство может быть причиной образования замкнутой траектории для слабой ударной волны и его достаточно длительного существования, необходимого для регистрации.

На рис. 1 приводится такая возможность и находится замкнутая траектория для классического случая, если в центре реактора расположена точка «седло», а поверхность реактора отражает сферическую слабую ударную волну к центру сферического реактора.

Надо подчеркнуть, что появление особой точки «седло» в центре реактора обусловлено появлением в среде сферической ударной волны, сходящейся в центр. После отражения в сторону поверхности реактора «седло» растворяется в газовой среде. После отражения фронта ударной волны от стенки и схождении к центру реактора «седло» образуется снова. Так как и ударный фронт и точка «седло» являются тонкими мембранами, то при отсутствии натиска слабой ударной волны «седло» мгновенно растворится в газовой среде. Этот процесс будет повторяться до уничтожения ударной волны. Контурные диаграммы на рис. 2а–2д, полученные программой MATCAD 2001i, для классического случая точки «седло» линиями показывают траектории фронта симметричной слабой ударной

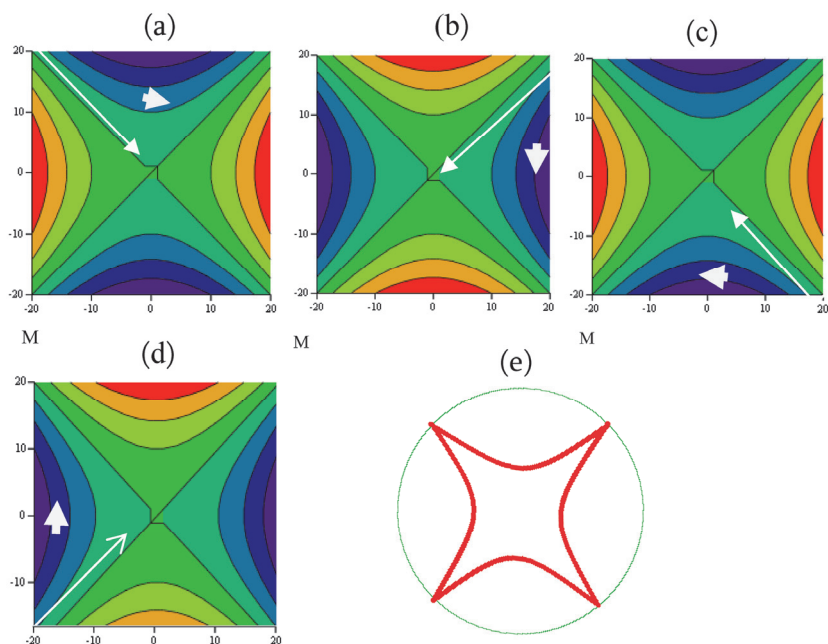


Рис.1. (а–д) Контурные диаграммы проекции на плоскости особой точки типа «седло», формирующейся при стремлении слабой ударной волны сферической симметрии к центру сферической газовой среды, в зависимости от направления удара. (е) Замкнутая траектория слабой ударной волны, формирующейся в реакторе.

волны при приближения к центру сферически-симметричной газовой среды. Обычной стрелкой показано направление удара фронта слабой ударной волны, а жирная стрелка показывает направление, куда она движется по этим траекториям и в каком месте поверхности реактора она столкнется с поверхностью. В этот момент точка «седло» перестанет существовать. На рис.1a видно, что фронт окажется на окраине в правом верхнем углу. На рис.1b видно, что после отражения фронт ударной волны, двигающейся к центру, создаст новую точку «седло», а сам окажется в нижней части реактора, и процесс будет продолжаться. Таким образом, в конце концов, ударный фронт будет возвращаться к исходной позиции и весь процесс будет повторяться.

Так появится замкнутая траектория, представленная на рис.1e, и движение по этой траектории фронта слабой ударной волны достаточно долгое время позволит регистрировать излучение фронта слабой ударной волны.

5. Заключение

Из результатов, полученных экспериментальным путем, доказывается справедливость применения автомодельного метода для описания сложных задач газодинамики.

В работе впервые рассматривается задача схождения сферически-симметричной слабой ударной волны, образованной у стенок реакционного сосуда в результате гетерогенно-гомогенных процессов, к центру реактора. А именно, в случае наличия на стенке реактора комплексов вода + отрицательный ион галогена вследствие перехода электрона к промежуточному продукту диоксида водорода рождается цепь ион-молекулярных реакций, приводящих к рождению молекул озона. Быстрый самораспад озона сильно подогревает окружение точки вализы поверхности, рождая сферически-симметричную слабую ударную волну, сходящуюся к центру. При определенных условиях, приведенных в статье, это волна рождает в центре сферически-симметричной газовой среды особую точку «седло». «Седло» создает вокруг себя определенную симметрию траекторий движения, и слабая ударная волна, приближаясь к особой точке, отражается и уходит к поверхности сферически-симметричного реактора. При этом особая точка исчезает, так как она питается энергией сходящегося фронта слабой ударной волны. Стенка сферического реактора играет роль внешнего фактора, отражающего слабую ударную волну к центру сосуда из-за почти перпендикулярного столкновения с поверхностью, что является следствием вида близко лежащих к точке «седло» траекторий, идущих к поверхности почти перпендикулярно к касательной в точке столкновения [11].

В экспериментах непрерывно регистрируется свечение из реактора в диапазоне от инфракрасного до ультрафиолета с помощи фотоумножителя. Реакционная среда при окислении пропана исследуется в пределах общего давления от 50 до 150 Торр при температуре стенок сферически-симметричного реакционного сосуда 600 К. Сначала инициируется реакция окисления пропана. Затем реактор скачивается и выдувается потоком воздуха, после этого реактор заполняется воздухом до ~50 Торр. После чего подается пропан и наряду с ростом излучения вследствие интенсификации реакции из-за увеличения количества горючего

наблюдаются также интенсивные пульсации светоизлучения, причиной которого, как показано в данной работе, являются слабые ударные волны. Излучение обеспечивается за счет реакции окисления пропана при высокой температуре фронта ударной волны, достигающей примерно 800-1000 К. При этом будут излучать как возбужденные атомы, так и метастабильные продукты реакции, такие как CO_2 и CO .

ЛИТЕРАТУРА

1. **G.N. Sargsyan, A.B. Harutyunyan.** *Kinetics and Catalysis*, 61, 552 (2020).
2. **P. Gray, J.F. Griffiths, S.M. Hasko, P.G. Lignola.** *Combustion and Flame*, 43, 175 (1981).
3. **Г.Н. Саргсян.** Докл. НАН Армении, 93, 162 (1995).
4. **G. Guderley.** *Luftfahrtforschung*, 19, 9 (1942).
5. **К.П. Станюкович.** Неустановившиеся движения сплошной среды. Москва, Гостехиздат, 1955.
6. **Ф.Л. Черноусько.** ПММ 24, 5, 885 (1960).
7. **C. Hunter.** *J. Fluid Mechan.*, 8, 241 (1960).
8. **Я.Б. Зельдович.** Акустический журнал, 2, 28 (1956).
9. **К.В. Брушлинский. Я. М. Каждан.** УМН, 18, 3 (1963).
10. **Б.Л. Рождественский, Н.Н. Яненко.** Системы квазилинейных уравнений и их приложение к газовой динамике. Москва, Наука, 1978.
11. **А.П. Пятаков.** Теория Колебаний. Москва, МГУ, 2022.

WEAK SHOCK WAVES IN REACTORS WITH SPHERICAL SYMMETRY DURING OXIDATION OF PROPANE: EXPERIMENTAL PROOF OF THE PRESENCE OF A SINGULAR POINT OF THE SADDLE TYPE IN THE CENTER OF THE REACTOR

G.N. SARGSYAN

The phase space of low-temperature propane oxidation in a spherical reactor is investigated from the point of view of the presence of special points, by recording pulses of light emission arising due to the generation of weak shock waves in the surface layer of the reactor. To explain the phenomenon, the results of the well-known self-similar method are used to assert that in the center of the reactor, due to the convergence of a weak shock wave to the center of the reactor, a special point of the type “saddle” is formed. The property of a weak shock wave to reflect from the surface, as well as from a singular point “saddle”, leads to a situation where both the periphery and the center of the reactor reflect a weak shock wave. Under these conditions, as a rule, there are closed trajectories on which the trajectory of the shock wave is wound. As a result, it becomes possible to record the radiation of a shock wave arising in a combustible mixture. The substantiation of the possibility of experimentally recording weak shock waves in a reactor is given.