ПМТФ, № 4, 1969

О ЕДИНСТВЕННОСТИ И УСТОЙЧИВОСТИ СТАЦИОНАРНЫХ РЕЖИМОВ РАБОТЫ ПРОТОЧНЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТОРОВ

Ю. П. Гупало, Ю. С. Рязанцев

(Москва)

Рассматриваются вопросы единственности и устойчивости решений задачи о стационарных режимах работы проточного химического реактора с учетом продольной диффузии и теплопроводности. Исследованы случаи адиабатического реактора, в котором имеет место подобие полей концентрации и температуры (равенство коэффициентов температуропроводности и диффузии) и изотермического реактора. Совместное рассмотрение этих двух случаев обусловлено эквивалентностью математической формулировки задачи.

Вопрос о существовании и числе режимов анализировался ранее в работах [1,2], в которых приводятся также ссылки на более ранние исследования. Ниже результаты, полученные в [1,2], расширены. Методом малых возмущений исследована устойчивость стационарных режимов.

1. Постановка задачи. Основные уравнения. Задача формулируется с использованием обычных для теории химических реакторов допущений, справедливость которых обсуждается, например, в работах [3,4].

Предполагается, что проточный химический реактор представляет собой заполненный пористой каталитической средой цилиндрический объем с непроницаемыми боковыми стенками, через который фильтруется реагирующая смесь исходных и конечных продуктов реакции. Принимается, что процессы в реакторе могут быть описаны заданием средних значений физико-химических параметров (размеры зерен катализатора малы сравнительно с объемом реактора). Кроме того, уравнения формулируются для величин, усредненных по поперечному сечению реактора, т. е. рассматривается одномерное приближение.

В рамках этих предположений процессы массотеплопереноса в адиабатическом (нетеплопроводящие боковые стенки) проточном реакторе могут быть описаны следующей системой уравнений диффузии и теплопроводности:

$$\frac{\partial \xi}{\partial t} = D\frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} - u\frac{\partial \xi}{\partial x} + r(\xi, T) \tag{1.1}$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\varkappa}{\rho c}\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - u\frac{\partial T}{\partial x} + \frac{h}{\rho c} r(\xi, T) \tag{1.2}$$

Здесь ξ — выход, или степень продвижения реакции (моль/ед. объема), T — температура, D, $\varkappa$ — эффективные коэффициенты продольной диффузии и теплопроводности (коэффициенты диффузии для всех веществ предполагаются равными), ρ — плотность смеси реагентов и продуктов реакции, u — скорость фильтрации, c — суммарная теплоемкость реагирующей смеси и скелета. Функция $r(\xi, T)$ описывает зависимость скорости химической реакции от температуры и выхода (моль/ед. объема $\times$ ед. времени), h — теплота реакции ($h > 0$ — реакция экзотермическая, $h < 0$ — эндотермическая). Пусть длина реактора равна l, т. е. $0 \leqslant x \leqslant l$. В качестве граничных условий на входе ($x = 0$) и выходе ($x = l$) реактора примем условия

$$-D\frac{\partial \xi}{\partial x} + u\xi = 0, \quad x = 0; \qquad \frac{\partial \xi}{\partial x} = 0, \quad x = l \tag{1.3}$$

$$-\frac{\varkappa}{\rho c}\frac{\partial T}{\partial x} + uT = uT_0, \quad x = 0; \qquad \frac{\partial T}{\partial x} = 0, \quad x = l \tag{1.4}$$

Здесь T_0 — температура исходной смеси. Вопрос о справедливости граничных условий (1.3), (1.4) рассматривался в работе [5]. Было показано, что такая форма граничных условий при некоторых ограничениях модели реактора оказывается справедливой как в стационарных, так и в нестационарных условиях.

Полное математическое описание нестационарных процессов тепломассопереноса в проточном адиабатическом реакторе должно включать кроме соотношений (1.1) — (1.4) также начальные условия для температуры и выхода реакции, конкретный вид которых ниже не используется.

При дальнейшем рассмотрении будем полагать, что имеет место равенство

$$\frac{\varkappa}{\rho c} = D = \chi. \tag{1.5}$$

Для описания процессов в проточном изотермическом реакторе, в котором температура имеет заданное постоянное значение, например, вследствие интенсивного теплообмена со стенками реактора, достаточно уравнения (1.1) и условий (1.3) и соответствующего начального условия.

2. Стационарные режимы. Исследование стационарных режимов адиабатического реактора сводится к исследованию решений уравнений (1.1), (1.2), в которых $\partial / \partial t = 0$, с условиями (1.3), (1.4). В силу предположения (1.5) эти решения обладают свойством подобия распределений концентрации и температуры, которое выражается в наличии взаимно однозначной связи между выходом реакции и температурой в любом сечении реактора

$$T(x) - \frac{h}{\rho c} \xi(x) = T_0 \tag{2.1}$$

Соотношение (2.1) позволяет представить выражение для скорости химической реакции в виде

$$r(\xi, T) = r\left(\rho c \frac{T - T_0}{h}, T\right) \equiv \Phi(T) \tag{2.2}$$

С учетом формулы (2.2) задача о стационарных режимах адиабатического реактора сводится к анализу решений стационарного ($\partial / \partial t = 0$) уравнения (1.2) с условиями (1.4).

Задачу (1.2), (2.2), (1.4) удобно представить в следующей форме:

$$\frac{d^2\theta}{dx^2} - U\frac{d\theta}{dx} + F(\theta) = 0, \qquad 0 \leqslant \theta \leqslant \theta_m \tag{2.3}$$

$$\frac{d\theta}{dx} - U\theta = 0, \quad x = 0; \qquad \frac{d\theta}{dx} = 0, \quad x = l \tag{2.4}$$

$$(U = u\rho c / \varkappa, \ \theta_m = | T_m - T_0 |)$$

Здесь

$$\theta = | T - T_0 | = \begin{cases} T - T_0 & \text{для экзотермической реакции} \\ T_0 - T & \text{для эндотермической реакции} \end{cases}$$

Температура T_m соответствует максимальному значению выхода реакции

$$F(\theta) = \frac{|h|}{\varkappa} \Phi\left(T_0 + \frac{h}{|h|}\theta\right) \tag{2.5}$$

Задача о стационарных режимах изотермического реактора, т. е. задача о стационарных решениях уравнения (1.1) с условиями (1.3) при $\partial / \partial t = 0$, $T = \text{const}$, также может быть представлена в виде (2.3), (2.4). Для этого достаточно ввести в соотношениях (1.1), (1.3) новые обозначения $\theta = \xi$ и $F(\theta) = r(\xi, \ T = \text{const})$.

Таким образом, общий анализ решений задачи в случае адиабатического реактора математически эквивалентен анализу решений в случае изотермического реактора. Различие проявляется лишь при конкретизации вида функции $F(\theta)$, которая всегда будет предполагаться достаточно гладкой.

Ранее в работе [1] было установлено, что решение задачи (2.3), (2.4) всегда существует и что, если функция $F(\theta)$ — монотонная, то решение будет единственным. Вывод о единственности решения может быть распространен на более широкий класс функций $F(\theta)$; при этом достаточное условие единственности оказывается связанным с условием устойчивости решения.

Пусть некоторой заданной функции $F(\theta)$ соответствует несколько решений задачи (2.3), (2.4). Рассмотрим два решения $\theta_1(x)$ и $\theta_2(x)$. Разность этих решений $\tau(x) = \theta_1(x) - \theta_2(x)$ должна удовлетворять уравнению

$$\frac{d^2\tau}{dx^2} - U\frac{d\tau}{dx} + F(\theta_1) - F(\theta_2) = 0 \tag{2.6}$$

с условиями

$$\frac{d\tau}{dx} - U\tau = 0, \quad x = 0; \quad \frac{d\tau}{dx} = 0, \quad x = l \tag{2.7}$$

Представим разность значений функции $F(\theta)$ в виде

$$F(\theta_1) - F(\theta_2) = \left.\frac{dF}{d\theta}\right|_{\theta=\theta_*} \tau \tag{2.8}$$

где θ_* лежит между значениями θ_1 и θ_2.

Введем новую неизвестную функцию

$$\tau(x) = y(x)\exp({}^1/_2 Ux)$$

С учетом формулы (2.8) вместо соотношений (2.6), (2.7) получим

$$\frac{d^2y}{dx^2} + \left(\frac{dF}{d\theta} - \frac{U^2}{4}\right)y = 0 \tag{2.9}$$

$$\frac{dy}{dx} - \frac{U}{2}y = 0, \quad x = 0; \quad \frac{dy}{dx} + \frac{U}{2}y = 0, \quad x = l \tag{2.10}$$

Можно показать, что уравнение (2.9), с условиями (2.10) не имеет нетривиальных решений при

$$dF / d\theta \leqslant {}^1/_4 U^2 \tag{2.11}$$

Это означает, что при выполнении неравенства (2.11) задача (2.3), (2.4) имеет единственное решение. Таким образом, условие (2.11) будет достаточным условием единственности решения задачи (2.3), (2.4). Видно, что по сравнению с прежним требованием о монотонности функции $F(\theta)$ условие (2.11) существенно расширяет класс функций, при которых задача о стационарном режиме работы химического реактора имеет единственное решение (см. также [6]).

3. Устойчивость стационарного режима. Исследуем в линейном приближении устойчивость стационарных режимов работы адиабатического и изотермического реакторов, рассмотрев поведение слабых нестационарных отклонений от решений задачи (2.3), (2.4).

Уравнения и граничные условия для возмущений можно получить линеаризацией соотношений (1.1) — (1.4), положив

$$\xi(x, t) = \xi^\circ(x) + \delta\xi(x, t), \qquad T(x, t) = T^\circ(x) + \delta T(x, t) \tag{3.1}$$

В адиабатическом реакторе функции $\xi^\circ(x)$, $T^\circ(x)$ — стационарные решения — связаны между собой соотношением (2.1) и могут быть выражены через функцию $\theta(x)$, являющуюся решением задачи (2.3), (2.4); в изотермическом реакторе

$$T^\circ(x) = \text{const}, \qquad \delta T = 0, \qquad \theta = \xi$$

Можно показать, что при анализе устойчивости адиабатического реактора достаточно ограничиться возмущениями, удовлетворяющими условию подобия, т. е. такими, что $\delta T = (h / \rho c)\delta\xi$. После линеаризации соотношений (1.1) — (1.4) путем вычитания с учетом равенства (1.5) получим

$$\chi\frac{\partial^2 e}{\partial x^2} - \frac{\partial e}{\partial t} - u\frac{\partial e}{\partial x} = 0, \qquad e = \delta T - \frac{h}{\rho c}\delta\xi \tag{3.2}$$

$$-\chi\frac{\partial e}{\partial x} + ue = 0, \quad x = 0; \qquad \frac{\partial e}{\partial x} = 0, \quad x = l \tag{3.3}$$

Начальное условие для функции e возьмем в виде

$$t = 0, \qquad e(x) = \delta T_0(x) - \frac{h}{\rho c}\delta\xi_0(x) \tag{3.4}$$

где $\delta\xi_0(x)$ и $\delta T_0(x)$ — возмущения в начальный момент времени. Условие (3.4) превращается в нулевое в случае подобия начальных возмущений.

Решение краевой задачи (3.2), (3.3) может быть записано в виде

$$e(x, t) = \sum C_n \Psi_n(x) e^{-\lambda_n t} \tag{3.5}$$

где λ_n — собственные значения. Очевидно, что $\lambda_n > 0$. В случае подобия начальных возмущений решение задачи (3.2), (3.4) тождественно равно нулю ($C_n = 0$), так что свойство подобия не утрачивается со временем. В случае неподобных начальных возмущений из вида решения (3.5) и свойств собственных значений λ_n следует, что со временем возмущения становятся подобными.

Для подобных возмущений из (1.1) — (1.4) после линеаризации найдем

$$-\frac{1}{D}\frac{\partial\delta\theta}{\partial t} + \frac{\partial^2\delta\theta}{\partial x^2} - U\frac{\partial\delta\theta}{\partial x} - \frac{dF(\theta)}{d\theta}\delta\theta = 0 \tag{3.6}$$

$$(\delta\theta = |\delta T|)$$

$$\frac{\partial\delta\theta}{\partial x} - U\delta\theta = 0, \quad x = 0; \quad \frac{\partial\delta\theta}{\partial x} = 0, \quad x = l \tag{3.7}$$

$$\delta\theta = \eta(x), \qquad t = 0 \tag{3.8}$$

Здесь $\eta(x)$ — произвольное начальное возмущение.

Будем решать задачу (3.6) — (3.8) методом разделения переменных. Положим

$$\delta\theta(x, t) = \exp(-\lambda Dt + {}^1/{}_2Ux)y(x) \tag{3.9}$$

Подставив (3.9) в (3.6), (3.7), приходим к следующей самосопряженной задаче о собственных значениях с краевыми условиями типа Штурма:

$$\frac{d^2y}{dx^2} + \left[\frac{dF(\theta)}{d\theta} - \frac{U^2}{4} + \lambda\right]y = 0 \tag{3.10}$$

$$\frac{dy}{dx} - \frac{U}{2}y = 0, \quad x = 0; \qquad \frac{dy}{dx} + \frac{U}{2}y = 0, \quad x = l$$

Если в спектре собственных значений задачи (3.10) все $\lambda_n > 0$, рассматриваемый стационарный режим устойчив, если же найдется хоть одно $\lambda_n < 0$, то режим неустойчив.

Число отрицательных собственных значений всегда конечное. При выполнении условия

$$\frac{dF}{d\theta} \leqslant \frac{U^2}{4} \tag{3.11}$$

все собственные значения положительны.

Таким образом, неравенство (3.11) представляет собой достаточное условие устойчивости стационарного режима.

Условие (3.11) выполняется, в частности, во всех случаях, когда функция $F(\theta)$ убывающая или когда параметр U достаточно велик. Выше было показано, что при этом существует единственный стационарный режим. Теперь видно, что этот режим устойчив.

Приведем примеры, когда существует единственный устойчивый стационарный режим.

1°. Изотермический реактор, в котором протекает единственная обратимая или необратимая реакция в отсутствие автокатализа.

2°. Адиабатический реактор в условиях наличия подобия полей концентрации и температуры и случая единственной эндотермической реакции.

3°. То же, что и в 2°, но в случае экзотермической реакции при условии, что

$$U \geqslant 2\sqrt{dF / d\theta}$$

Поступила 15 IV 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Гупало Ю. П., Рязанцев Ю. С. О стационарных режимах работы проточного адиабатического химического реактора. ПМТФ, 1967, № 5.
2. Гупало Ю. П., Рязанцев Ю. С. О стационарных режимах работы проточного изотермического химического реактора. ПМТФ, 1969, № 3.
3. Aris R. Introduction to the Analysis of Chemical Reactors. New Jersey, Prentice Hall, 1965.
4. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике, Изд. 2. М., «Наука», 1967.
5. Van Cauwenberghe A. R. Further note on Danckwerts' boundary conditions for flow reactors. Chem. Engng. Sci., 1966, vol. 21, No. 2.
6. Luss D., Amundson N. R. Uniqueness of the steady state solutions for chemical reaction occuring in a catalyst particle or in a tubular reactor with axial diffusion. Chem. Engng Sci., 1967, vol 22, No. 3.