ПМТФ, № 5, 1967

О СТАЦИОНАРНЫХ РЕЖИМАХ РАБОТЫ ПРОТОЧНОГО АДИАБАТИЧЕСКОГО ХИМИЧЕСКОГО РЕАКТОРА

Ю. П. Гупало, Ю. С. Рязанцев

(Москва)

Проточные реакторы широко используются в химической промышленности для проведения каталитических реакций [1, 2]. Расчет реакторов такого типа даже в одномерном приближении сложен и может быть выполнен лишь с применением численных методов [1, 3]. Такой расчет позволяет найти стационарное распределение температуры и концентрации в химическом реакторе, если оно существует, однако обычно не исключает возможности существования других стационарных режимов, которые могут оказаться предпочтительнее, с точки зрения получения иной степени превращения исходного продукта, устойчивости режима и т. п.

В связи с этим особый интерес представляет вопрос о существовании и числе стационарных решений системы уравнений, описывающих процессы в реакторе.

Ранее этот вопрос был затронут в работах [4–7]. Так, в [4, 5] было указано, что в некоторых частных случаях может существовать более одного стационарного режима. В [6, 7] исследовался вопрос о достаточных условиях единственности. В [7] показано, что стационарный режим единствен в случае малых длин реактора или разбавленной смеси реагентов. Следует отметить также работу [8], в которой был рассмотрен вопрос о существовании и единственности стационарного режима для одной модели цепных реакций, когда возможно непосредственное применение общих теорем функционального анализа.

Ниже анализируется простейшая математическая модель адиабатического химического реактора, в котором протекает экзотермическая или эндотермическая химическая реакция. Устанавливается, что в случае эндотермического процесса всегда существует единственный стационарный режим. В случае экзотермического процесса задача о стационарном режиме также всегда имеет решение, которое, однако, может быть неединственным; обосновывается возможность существования нескольких стационарных режимов, связанная с видом зависимости интенсивности тепловыделения от температуры.

§ 1. Постановка задачи. Стационарные процессы массотеплопереноса в проточном химическом реакторе при ряде упрощающих предположений могут быть описаны системой уравнений диффузии и теплопроводности в форме [1]

$$\rho D\frac{d^2\xi}{dx^2}-m\frac{d\xi}{dx}+\rho r(\xi, T)=0 \qquad (1.1)$$

$$\frac{\varkappa}{c}\frac{d^2T}{dx^2}-m\frac{dT}{dx}+\frac{h}{c}r(\xi, T)=0 \qquad (1.2)$$

Предполагается, что реактор представляет собой цилиндрический сосуд с непроницаемыми и нетеплопроводящими боковыми поверхностями. Все параметры усреднены по поперечному сечению реактора (одномерная задача). Реактор заполнен пористой каталитической средой, в которой протекает реакция; ξ— выход, или степень продвижения реакции в молях на единицу объема, T — температура. Процессы диффузии и теплопроводности в реакторе характеризуются эффективными коэффициентами продольной диффузии D и теплопроводности $\varkappa$, причем коэффициенты диффузии для всех веществ, участвующих в реакции, совпадают; $m=\rho u$, где ρ — локальная плотность смеси реагентов и продуктов реакции, u — скорость фильтрации. Теплоемкость c учитывает наличие скелета. Функция $r(\xi, T)$

описывает зависимость локальной скорости химической реакции в молях на единицу объема за единицу времени от температуры и выхода; h — теплота реакции (при $h > 0$ — реакция экзотермическая, при $h < 0$ — эндотермическая).

Пусть реактор (зона, заполненная катализатором) занимает область $0 \leqslant x \leqslant l$. Будем рассматривать случай, когда области «до» и «после» реактора — слоя катализатора — представляют собой свободные от катализатора «пустые» объемы, простирающиеся безгранично в области — $-\infty < x < 0$ и $l < x < \infty$ и имеющие поперечные сечения, равные поперечному сечению зоны с катализатором. Граничные условия для уравнений (1.1), (1.2) в этом случае нетрудно получить, рассмотрев уравнения (1.1), (1.2) в пустых объемах (где скорость реакции равна нулю, а коэффициенты переноса и теплоемкость имеют соответствующие значения, вообще говоря отличные от D, $\varkappa$ и c) и поставив условия непрерывности концентраций, температуры, диффузионных и тепловых потоков на входе и выходе реактора [9, 10]. Получим

$$-\rho D\frac{d\xi}{dx} + m\xi = 0, \quad x = 0; \qquad \frac{d\xi}{dx} = 0, \quad x = l \tag{1.3}$$

$$-\frac{\varkappa}{c}\frac{dT}{dx} + mT = mT_0, \quad x = 0; \qquad \frac{dT}{dx} = 0, \quad x = l \tag{1.4}$$

Здесь T_0 — температура исходной смеси. Будем полагать, что

$$\varkappa / c = \rho D, \quad \text{или} \quad \chi \equiv \varkappa / \rho c = D \tag{1.5}$$

Используя (1.5), из (1.1) и (1.2) можно получить уравнение

$$\left(\rho\chi\frac{d^2}{dx^2} - m\frac{d}{dx}\right)\left(T - \frac{h}{\rho c}\xi\right) = 0$$

интегрирование которого с учетом граничных условий (1.3) и (1.4) дает

$$T(x) - \frac{h}{\rho c}\xi(x) = T_0 \tag{1.6}$$

Уравнение (1.6) устанавливает взаимно однозначное соответствие между выходом реакции и температурой в любом сечении реактора (подобие полей выхода и температуры). При этом

$$r(\xi, T) = r(\rho c(T_0 - T)/h, T) = \Phi(T)$$

Следовательно, при выполнении равенства (1.5) для решения задачи достаточно рассмотреть лишь уравнение (1.2) с граничными условиями (1.4) для температуры.

В общем случае функция $\Phi(T)$ нелинейна, поэтому задача (1.2), (1.4), вообще говоря, не имеет аналитического решения. Распределения температуры и концентраций могут быть найдены лишь с применением приближенных методов или численным интегрированием. Рассмотрим вопрос о существовании и числе решений. Исследуем предварительно общий вид функции $\Phi(T)$.

Классическое выражение для скорости необратимой химической реакции в случае, когда исходная смесь стехиометрическая, имеет вид

$$r = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)(\xi_m - \xi)^\beta \tag{1.7}$$

Здесь k_0 — предэкспонент, или частотный фактор; E — энергия активации; R — универсальная газовая постоянная; β — суммарный порядок реакции. Величина ξ_m — максимальный выход реакции, соответствующий полному превращению исходных веществ в продукты реакции.

При наличии подобия полей выхода реакции и температуры максимальному выходу ξ_m соответствует, согласно (1.6), значение температуры

$$T_m = T_0 + \frac{h}{\rho c}\xi_m$$

В случае экзотермической реакции T_m отвечает максимальной возможной температуре, а в случае эндотермической реакции — минимальной (в последнем случае предполагается, что начальная температура T_0 достаточно высока). Однако значение T_m, так же как и ξ_m, не может быть достигнуто в реакторе конечной длины (см. ниже), поэтому

$$T_0 \leqslant T < T_m \quad \text{(для экзотермической реакции)} \tag{1.8}$$

$$T_m < T \leqslant T_0 \quad \text{(для эндотермической реакции)} \tag{1.9}$$

Исходя из (1.6) — (1.9), можно сделать следующие качественные выводы относительно поведения функции $\Phi(T)$:

1) функция $\Phi(T) > 0$ при всех допустимых значениях T, удовлетворяющих неравенствам (1.8) или (1.9);

2) функция $\Phi(T_m) = 0$;

3) в случае экзотермической реакции $\Phi(T)$ сначала монотонно растет с ростом T, достигает максимума, а затем монотонно убывает;

4) в случае эндотермической реакции $\Phi(T)$ монотонно растет.

Заметим, что зависимость скорости химической реакции от выхода и температуры может иметь вид, отличный от (1.7). Однако перечисленные выше свойства функции $\Phi(T)$, по-видимому, останутся неизменными для широкого класса химических реакций.

Для удобства дальнейшего рассмотрения унифицируем постановку задачи для экзотермических и эндотермических реакций. Примем температуру набегающего потока T_0 за начало отсчета и введем переменную

$$\theta = |T - T_0| = \begin{cases} T - T_0 & \text{для экзотермической реакции} \\ T_0 - T & \text{для эндотермической реакции} \end{cases} \tag{1.10}$$

и функцию

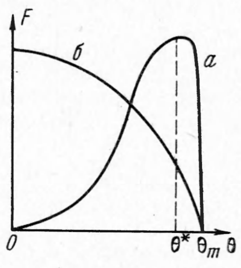
$$F(\theta) = \frac{|h|}{\rho c \chi}\Phi(T_0 \pm \theta) \tag{1.11}$$

Здесь знак плюс берется в случае экзотермической реакции и минус — в случае эндотермической. Используя (1.10), (1.11), запишем задачу (1.2), (1.4) в следующей форме:

$$d^2\theta / dx^2 - U\frac{d\theta}{dx} + F(\theta) = 0, \qquad 0 \leqslant \theta \leqslant \theta_m \tag{1.12}$$

$$d\theta / dx - U\theta = 0, \quad x = 0; \qquad d\theta / dx = 0, \quad x = l \tag{1.13}$$

$$(U = m(\rho\chi)^{-1}, \quad \theta_m = |T_m - T_0|)$$



Фиг. 1

Из (1.11) и (1.8), (1.9) следует, что основные свойства функции $F(\theta)$ те же, что и функции $\Phi(T)$, за исключением того, что в случае эндотермической реакции монотонному росту $\Phi(T)$ соответствует монотонное убывание $F(\theta)$. Общий характер поведения функции $F(\theta)$ иллюстрируется фиг. 1 для случая экзотермической реакции (*а*) и эндотермической реакции (*б*).

§ 2. **Существование стационарного режима.** Покажем предварительно, что функция $\theta(x)$, решение задачи (1.12), (1.13), монотонно возрастает при условии, что $F(\theta) > 0$. С этой целью умножим уравнение (1.12) на $\exp(-Ux)$ и проинтегрируем по x от x до l. Воспользовавшись вторым условием (1.13), имеем

$$\frac{d\theta}{dx} = e^{Ux}\int_x^l e^{-Ux}F(\theta)\,dx \tag{2.1}$$

Из (2.1) следует, что $d\,\theta/dx > 0$ при $0 \leqslant x < l$.

В связи с монотонностью функции $\theta\,(x)$ имеется взаимно однозначное соответствие между θ и x $(0 \leqslant \theta \leqslant \theta_m,\ 0 \leqslant x \leqslant l)$. Введем функцию $p\,(\theta) = d\theta/dx$ и сформулируем задачу (1.12), (1.13) для функции $p\,(\theta)$. Имеем

$$p\,\frac{dp}{d\theta} - Up + F\,(\theta) = 0 \tag{2.2}$$

$$p = 0, \quad \theta = \theta_f \quad (\theta\,(l) = \theta_f) \tag{2.3}$$

$$p = U\theta_i, \qquad \theta = \theta_i \qquad (\theta\,(0) = \theta_i) \tag{2.4}$$

В задаче (2.2) — (2.4) величины θ_f и θ_i не являются заданными и должны определяться в процессе решения.

Временно фиксируем θ_f. Тогда задача (2.2), (2.3) есть задача Коши. Ее решение всегда существует и единственно (функция $F\,(\theta)$ является достаточно хорошей). Считая θ_f параметром, запишем это решение в виде $p = p\,(\theta,\,\theta_f)$.

Выразим температуру на входе реактора через температуру на выходе. Соответствующая связь между θ_i и θ_f вытекает из граничного условия (2.4) и имеет вид

$$p\,(\theta_i,\,\theta_f) - U\theta_i = 0$$

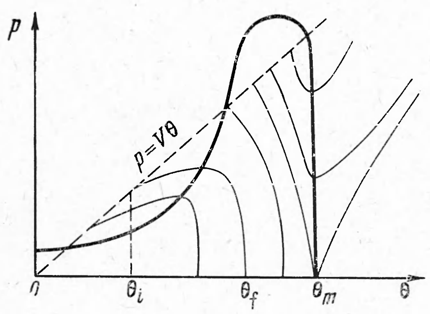
Значение θ_f определяется из условия

$$l = \int\limits_{\theta_i(\theta_f)}^{\theta_f} \frac{d\theta}{p\,(\theta,\,\theta_f)} \tag{2.5}$$

Условие (2.5) отбирает искомые решения задачи (1.12), (1.13) среди множества решений задачи (2.2) — (2.4).

Распределение температуры в реакторе определяется неявным выражением

$$x + \int\limits_{\theta}^{\theta_f} \frac{d\theta}{p\,(\theta,\,\theta_f)} = l \tag{2.6}$$



Фиг. 2

Таким образом, вопрос о существовании и числе решений задачи (1.12), (1.13) сводится к исследованию существования и числа решений задачи (2.2) — (2.5).

Заметим, что изложенные выше рассуждения, приводящие к формулировке задачи в виде (2.2) — (2.5), сохраняют силу, если параметризацию решений уравнения (2.2) проводить, приняв за параметр θ_i, т. е. температуру на входе реактора. При этом решения уравнения (2.2) с граничным условием (2.4) будут иметь вид $p = p\,(\theta_i,\,\theta)$, связь между θ_i и θ_f вытекает из граничного условия (2.3) и т. д. Такой подход, с формальной точки зрения, полностью эквивалентен описанному выше; однако параметризация решений с использованием θ_f в качестве параметра оказывается предпочтительнее при анализе. Рассмотрим вопрос о существовании решений задачи (2.2) — (2.5). С этой целью проследим ход интегральных кривых уравнения (2.2). Поле интегральных кривых изображено на фиг. 2. Изоклиной нулевого наклона является показанная на фиг. 2 жирной линией кривая $p_0\,(\theta) = U^{-1}F\ (\theta)$.

Выше этой линии интегральные кривые имеют положительный наклон, ниже — отрицательный. Прямую $p = 0$ интегральные кривые пересекают вертикально. Точка $\theta = \theta_m$, $p = 0$ является особой (если, например, $F'\,(\theta_m) \neq 0$, то эта точка — седло). На фиг. 2 изображена также (пунктиром) прямая $p = U\theta$, на которой, в силу граничного условия (2.4), должны заканчиваться интегральные кривые — решения задачи (2.2), (2.3), выходящие из точек $\theta = \theta_f$, $p = 0$ в верхнюю полуплоскость. Из анализа поля направлений интегральных кривых следует, что из любой точки в интервале $(0,\,\theta_m)$ в верхнюю полуплоскость выходит интегральная кривая, пересекающая прямую $p = U\theta$ в некоторой точке с абсциссой $\theta = \theta_i$. Таким образом, каждому значению θ_f сопоставляется значение θ_i.

При фиксированном θ_f, в силу единственности решения задачи (2.2), (2.3), имеется только одна интегральная кривая, проходящая через точку $\theta = \theta_f$, $p = 0$; следовательно, каждому значению θ_f сопоставляется единственное значение θ_i. Ясно, что не каждая интегральная кривая такого типа определяет искомое решение задачи (1.12), (1.13), так как при произвольном задании θ_f решение $p\,(\theta,\,\theta_f)$ может не удовлетворять интегральному условию (2.5).

Рассмотрим теперь условие (2.5), которое каждому значению θ_f сопоставляет значение l и тем самым определяет функцию $l\,(\theta_f)$. Нетрудно видеть, что функция $l\,(\theta_f)$

непрерывна в интервале $(0, \theta_m)$. Это следует из непрерывности функции $\theta_i = \theta_i(\theta_f)$ в этом интервале и непрерывности функции $p^{-1}(\theta, \theta_f)$ при всех $\theta \neq \theta_f$. Правда, при $\theta = \theta_f$ функция $p^{-1}(\theta, \theta_f)$ имеет особенность; можно показать, однако, что эта особенность интегрируема, если $\theta_f \neq \theta_m$. Действительно, из (2.2), (2.3) следует, что точка $\theta = \theta_f$ — алгебраическая подвижная критическая точка интеграла уравнения (2.2), удовлетворяющего условию (2.3), причем в окрестности этой точки решение задачи (2.2), (2.3) имеет вид

$$p(\theta, \theta_f) = \sqrt{2F(\theta_f)}\,(\theta_f - \theta)^{1/2} - {}^2/_3 U(\theta_f - \theta) + 0\left((\theta_f - \theta)^{3/2}\right) \tag{2.7}$$

Установим далее поведение функции $l(\theta_f)$ при $\theta_f \to 0$ и $\theta_f \to \theta_m$. Из анализа поля интегральных кривых вытекает, что при $\theta_f \to 0$ необходимо $\theta_i \to 0$. Поэтому, используя (2.7), из (2.5) заключаем, что

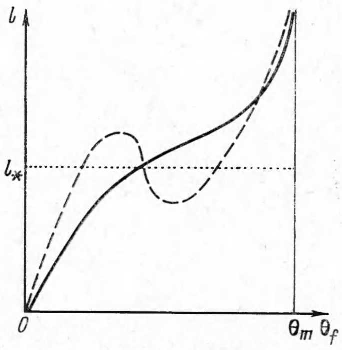
$$l = 2^{1/2}\left[F(\theta_f)\right]^{-1/2}(\theta_f - \theta_i)^{1/2} + 0(\theta_f - \theta_i)$$

т. е. $l \to 0$ при $\theta_f \to 0$. Аналогичным образом заключаем, что $l \to \infty$ при $\theta_f \to \theta_m$. Заметим, что последнее означает невозможность достижения экстремальной температуры (максимальной — в случае экзотермической реакции и минимальной — в случае эндотермической реакции) и соответственно полного превращения одного из реагентов в реакторе конечной длины.

Только что было показано, что определяемая условием (2.5) функция $l(\theta_f)$ непрерывна в интервале (θ, θ_m) и на концах интервала принимает значения 0 и ∞. Отсюда следует, что любому заданному значению l, где $0 < l < \infty$, условие (2.5) сопоставляет, по крайней мере, одно значение θ_f в интервале $(0, \theta_m)$, т. е. любой длине реактора соответствует, по крайней мере, одно значение температуры на выходе. В силу приведенных выше рассуждений, это означает существование решения задачи (2.2) — (2.5), а следовательно, и задачи (1.12), (1.13). Таким образом, стационарные режимы работы реактора всегда существуют, независимо от типа реакции (экзотермическая или эндотермическая).

§ 3. Эндотермическая реакция. Единственность стационарного режима. Как отмечалось, любому значению θ_f $(0 < \theta_f < \theta_m)$ на плоскости θp однозначно соответствует интегральная кривая $p(\theta, \theta_f)$. Точка пересечения этой кривой с начальной прямой $p = U\theta$ имеет координаты $\theta = \theta_i$, $p = U\theta_i$. Для каждого θ_f формула (2.3) позволяет рассчитать значение l и тем самым определяет функцию $l(\theta_f)$ или обратную функцию $\theta_f(U)$.

Очевидно, что если функция $\theta_f(l)$ при изменении l в интервале $(0, \infty)$ однозначна, то любому значению l отвечают единственные значения θ_f, θ_i и одна функция $p(\theta, \theta_f)$, удовлетворяющие задаче (2.2) — (2.5). В этом случае задача о режиме работы химического реактора имеет единственное решение. Если же функция $\theta_f(l)$ такова, что какому-либо значению $l = l_*$ отвечают несколько значений θ_f, то задача о режиме работы химического реактора длиной l_* имеет несколько решений, и число решений равно числу значений θ_f, отвечающих данному l_*. Описанная ситуация проиллюстрирована на фиг. 3, где сплошная кривая соответствует случаю единственного решения, пунктирная — случаю трех решений при $l = l_*$.



Фиг. 3

Воспользовавшись уравнением (2.2), запишем формулу (2.5) в виде

$$l(\theta_f) = \int\limits_{\theta_i(\theta_f)}^{\theta_f} \frac{U}{F(\theta)}\,d\theta - \int\limits_{\theta_i(\theta_f)}^{\theta_f} \frac{1}{F(\theta)}\frac{dp}{d\theta}\,d\theta$$

Далее, интегрируя по частям, с учетом условий (2.3), (2.4) получим

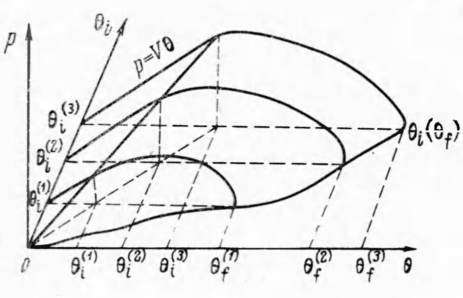
$$l(\theta_f) = \int\limits_{\theta_i(\theta_f)}^{\theta_f} \frac{U}{F(\theta)}\,d\theta + \frac{U\theta_i}{F(\theta_i)} + \int\limits_{\theta_i(\theta_f)}^{\theta_f} p(\theta)\,\frac{d}{d\theta}\left(\frac{1}{F(\theta)}\right) d\theta \tag{3.1}$$

Найдем производную функции $l(\theta_f)$. Дифференцируя (3.1), получим

$$\frac{dl}{d\theta_f} = \frac{U}{F(\theta_f)} + \int\limits_{\theta_i(\theta_f)}^{\theta_f} \frac{d}{d\theta}\left(\frac{1}{F(\theta)}\right)\frac{\partial p}{\partial \theta_f}\,d\theta \tag{3.2}$$

Если правая часть в формуле (3.2) при всех допустимых значениях θ_f принимает положительные значения, то функция $l(\theta_f)$ монотонна, и, следовательно, решение задачи единственно. Таким образом, вопрос о единственности решения задачи (2.2) — (2.5) может быть решен путем исследования знака правой части выражения (3.2).

В случае эндотермической реакции функция $F(\theta)$ — монотонно убывающая. Поэтому первый сомножитель в подынтегральном выражении в формуле (3.2) на всем отрезке интегрирования принимает только положительные значения. Установим знак второго сомножителя. Продифференцировав уравнение (2.2) по θ_f, находим



Фиг. 4

$$\frac{d}{d\theta}\left(\frac{\partial p}{\partial \theta_f}\right)=\frac{F(\theta)}{p^2}\frac{\partial p}{\partial \theta_f} \tag{3.3}$$

Проинтегрируем уравнение (3.3) по θ, считая $F(\theta)$ и $p = p(\theta, \theta_f)$ известными функциями и определяя постоянную интегрирования через значение производной $\partial p/\partial\theta_f$, в какой-либо точке, например в точке $\theta = \theta_i$. Получим

$$\frac{\partial p}{\partial \theta_f}=\left(\frac{\partial p}{\partial \theta_f}\right)_{\theta=\theta_i}\exp\left\{-\int_{\theta_i}^{\theta}\frac{F}{p^2}\,d\theta\right\} \tag{3.4}$$

Из формулы (3.4) следует, что, если производная $\partial p/\partial\theta_f$ в точке $\theta = \theta_i$ величина положительная, то эта производная сохраняет положительное значение на всем рассматриваемом интервале. Как отмечалось, константа интегрирования может быть определена через значение производной $\partial p/\partial\theta_f$ в любой точке отрезка $[\theta_i, \theta_f]$, поэтому положительность на всем интервале следует из положительности $\partial p/\partial\theta_f$ в какой-либо одной точке этого отрезка.

Анализ поля интегральных кривых показывает, что с ростом θ_f интегральные кривые на плоскости p, θ, соответствующие большему θ_f, проходят выше интегральных кривых, соответстующих меньшим по величине значениям θ_f. Это означает, что величина $p(\theta, \theta_f)$ при заданном θ с ростом θ_f увеличивается, т. е. $\partial p/\partial\theta_f > 0$.

Для наглядности проведенных рассуждений на фиг. 4 приведена качественная картина функции $p(\theta_i, \theta)$, представляющей собой поверхность над плоскостью θ, θ_i.

Таким образом, оба сомножителя в подынтегральном выражении в правой части (3.2) принимают лишь положительные значения, так что в случае эндотермической реакции при любых допустимых значениях θ_f выполняется неравенство

$$dl/d\theta_f > 0 \tag{3.5}$$

Следовательно, функция $l(\theta_f)$ монотонная, и задача о стационарном режиме работы эндотермического реактора имеет единственное решение.

§ 4. **Экзотермическая реакция.** В случае экзотермической реакции функция $F(\theta)$ — немонотонная, при некотором значении $\theta = \theta^*$ достигает максимума (фиг. 1, *а*).

В § 2 было показано, что, если рассматривать всю область допустимых температур, т. е. интервал $0 < \theta < \theta_m$, то стационарный режим всегда существует. Покажем, что 1) на участке $0 < \theta < \theta^*$, где функция $F(\theta)$ возрастает, стационарный режим может отсутствовать, если возрастание функции $F(\theta)$ происходит достаточно быстро; 2) во всей области допустимых значений температуры $0 < \theta < \theta_m$ задача может иметь более одного решения.

Рассмотрим представление задачи (1.12), (1.13) в форме интегрального уравнения. С этой целью обратимся к уравнению (2.1) и проинтегрируем его по x, используя первое условие (1.13). Получим

$$\theta=\frac{1}{U}\int_0^1 F(\theta)\,e^{-Ux}\,dx+\int_0^x e^{Ux}\int_x^l F(\theta)\,e^{-Ux}\,dx\,dx \tag{4.1}$$

В уравнении (4.1) первое слагаемое соответствует значению температуры на входе реактора.

Так как функция $\theta(x)$ — монотонно возрастающая (см. § 2), то $\min\theta(x) = \theta(0) = \theta_i$. Тогда на отрезке $[0, \theta^*]$, в силу возрастания функции $F(\theta)$, из (4.1) имеем

$$\theta_i > \frac{1-\exp(-Ul)}{U^2}F(\theta_i) \tag{4.2}$$

Рассмотрим теперь функции $F(\theta)$, удовлетворяющие условию

$$\partial F(\theta)/\partial\theta \geqslant K, \qquad K > 0 \tag{4.3}$$

Из (4.3) и положительности $F(\theta)$ следует $K\theta_i \leqslant F(\theta_i)$ и из неравенства (4.2) вытекает, что задача (1.12), (1.13) не имеет решений при

$$l \geqslant \frac{\ln(1 - U^2/K)}{U} \tag{4.4}$$

Условие (4.4) означает, что решение отсутствует при достаточно малых U и достаточно больших l (см. фиг. 5, где область отсутствия решений на плоскости l, U заштрихована). Физический смысл этого обстоятельства очевиден: при малых скоростях и большой длине реактора, в котором протекает экзотермическая реакция с большим тепловым эффектом и отсутствует теплоотвод от боковых стенок, тепло не успевает отводиться через передний ($x = 0$) и задний ($x = l$) торцы реактора, и происходит резкое нарастание температуры (аналогия с тепловым взрывом).

Рассмотрим теперь вопрос о числе стационарных режимов работы реактора для всего интервала $0 < \theta < \theta_m$. Вернемся к анализу функции $l(\theta_f)$, начатому в § 3. Функция $F(\theta)$ в данном случае не является монотонно убывающей, поэтому второе слагаемое в правой части (3.2) может принимать отрицательные значения. Так как во всем интервале изменения θ_f функция $l(\theta_f)$ изменяется от 0 (при $\theta_f = 0$) до ∞ при ($\theta_f = \theta_m$), то отсюда следует возможность немонотонного изменения функции $l(\theta_f)$. При немонотонной функции $l(\theta_f)$ некоторым значениям l_* может отвечать несколько значений θ_f, и следовательно, задача (2.2) — (2.5) при этих значениях l_* будет иметь несколько решений.

Число решений определяется числом точек пересечений прямой $l = l_*$ с кривой $l(\theta_f)$ (см. фиг. 3) и должно быть нечетным. Неединственность решения, т. е. наличие участков убывания функции $l(\theta_f)$, связана с видом функции $F(\theta)$.

Рассмотрим на плоскости $\theta\, p$ два решения задачи (2.2), (2.3), соответствующие двум различным значениям θ_f, равным $\theta_f^{(1)}$ и θ_f, причем $\theta_f^{(1)} < \theta_f$. Каждому решению отвечает значение θ_i, которые обозначим как $\theta_i^{(1)}$ и θ_i соответственно. Применяя к каждому из решений формулу (2.5), можно получить

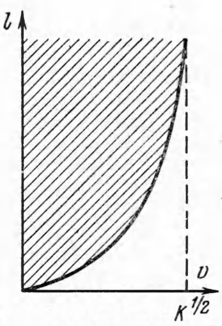
$$l - l^{(1)} = \int\limits_{\theta_i}^{\theta_f^{(1)}} \left[\frac{1}{p(\theta_i^{(1)}, \theta)} - \frac{1}{p(\theta_i, \theta)}\right] d\theta - \int\limits_{\theta_i^{(1)}}^{\theta_i} \frac{d\theta}{p(\theta_i^{(1)}, \theta)} + \int\limits_{\theta_f^{(1)}}^{\theta_f} \frac{d\theta}{p(\theta_i, \theta)} \tag{4.5}$$

Для функций $p(\theta_i, \theta)$ и $p(\theta_i^{(1)}, \theta)$ в интервале $\theta_i < \theta < \theta_f^{(1)}$ справедливо неравенство

$$p(\theta_i, \theta) > p(\theta_i^{(1)}, \theta) \tag{4.6}$$

Кроме того

$$p(\theta_i, \theta) > 0, \qquad p(\theta_i^{(1)}, \theta) > 0 \tag{4.7}$$



Фиг. 5

В силу (4.6) и (4.7), два первых слагаемых в правой части (4.5) имеют значения, меньшие нуля, так что их сумма равна некоторому конечному отрицательному числу, в то время как третье слагаемое в (4.5) равно положительному числу.

При значениях θ_f, соответствующих участку изменения l, на котором $l(\theta_f)$ — монотонно возрастающая функция, сумма интегралов в (4.5) больше нуля.

При значениях θ_f, соответствующих области, в которой $l(\theta_f)$ — убывающая функция, и, следовательно, одному и тому же l соответствует не менее трех решений задачи (2.2) — (2.5), сумма интегралов в (4.5) должна быть отрицательной.

Поведение функций $p(\theta_i, \theta)$ и $p(\theta_i^{(1)}, \theta)$ определяется характером функции $F(\theta)$. Покажем, что характер изменения функции $F(\theta)$ на полуинтервале $\theta_f^{(1)} < \theta \leqslant \theta_f$, может быть таков, что соответствующее значение $l(\theta_f)$ находится на падающем участке функции $l(\theta_f)$. Функция $F(\theta)$ на указанном полуинтервале должна быть такой, чтобы последний интеграл в правой части (4.5) был меньше суммы модулей двух первых интегралов, величина которой не зависит от вида функции $F(\theta)$ при $\theta > \theta_f^{(1)}$.

Возьмем, например, функцию $F(\theta)$ при $\theta > \theta_f^{(1)}$ в виде

$$\begin{gathered} F^\circ(\theta) = {}^1/_2 a_0^2 + (2a_0 a_2 - {}^2/_9 U^2)(\theta_f - \theta) - {}^2/_3 a_2 U (\theta_f - \theta)^{3/2} + {}^3/_2 a_2^2 (\theta_f - \theta)^2 \\ a_0 = {}^3/_2 \tau^{-1/2} p_1 + \tau^{1/2}(p_1' + {}^1/_3 U), \qquad a_2 = -{}^1/_2 \tau^{-3/2} p_1 - \tau^{-1/2}(p_1' - {}^1/_3 U) \\ p(\theta_i, \theta)\big|_{\theta=\theta_f^{(1)}} = p_1, \quad \partial p(\theta_i, \theta)/\partial\theta\big|_{\theta=\theta_f^{(1)}} = p_1', \quad \tau = \theta_f - \theta_f^{(1)} \end{gathered} \tag{4.8}$$

Величина θ_f в (4.8) играет роль параметра, конкретное значение которого будет определено позднее.

Решение уравнения (2.2) с условием (2.3) на отрезке $\theta_f^{(1)} \leqslant \theta \leqslant \theta_f$, где функция $F(\theta)$ определяется формулой (4.8), имеет вид

$$p^\circ(\theta) = a_0(\theta_f - \theta)^{1/2} - {}^2/_3U(\theta_f - \theta) + a_2(\theta_f - \theta)^{3/2}$$

Можно убедиться, что решение $p^0(\theta)$ и его производная «сшиты» с решением $p(\theta_i, \theta)$ в точке $\theta = \theta_f^{(1)}$, так что функции $p(\theta_i, \theta)$ $(\theta_i \leqslant \theta \leqslant \theta_f^{(1)})$, $p^0(\theta)$ $(\theta_f^{(1)} < \theta \leqslant \theta_f)$ в совокупности будут решением задачи (2.2) — (2.4) на всем отрезке $\theta_i \leqslant \theta \leqslant \theta_f$ в случае функции $F(\theta)$, равной

$$F(\theta) = F(\theta), \quad \theta_i \leqslant \theta_f^{(1)}; \; F(\theta) = F^\circ(\theta), \quad \theta_f^{(1)} < \theta \leqslant \theta_f \tag{4.9}$$

При этом последний интеграл в правой части (4.5) может быть записан в явном виде

$$2\int_0^{\tau^{1/2}} \frac{dt}{a_0 - {}^2/_3Ut + a_2t^2} \tag{4.10}$$

Из (4.8) следует, что, уменьшая θ_f (а следовательно и τ), можно сделать величину интеграла (4.10) меньше любого наперед заданного числа, т. е. всегда найдется такое значение $\theta_f = \theta^0{}_f$, что при $\theta_f < \theta^0{}_f$ будет выполнено неравенство

$$\int_{\theta_f^{(1)}}^{\theta_f} \frac{d\theta}{p(\theta_i, \theta)} < \int_{\theta_i}^{\theta_f^{(1)}} \left[\frac{1}{p(\theta_i^{(1)}, \theta)} - \frac{1}{p(\theta_i, \theta)}\right] d\theta + \int_{\theta_i^{(1)}}^{\theta_i} \frac{d\theta}{p(\theta_i^{(1)}, \theta)} \tag{4.11}$$

Из неравенства (4.11), в соответствии с (4.5), следует

$$l < l^{(1)} \tag{4.12}$$

Таким образом, если функция $F(\theta)$ имеет вид (4.9), всегда имеются значения θ_f (напомним, что величина θ_f входит в функцию $F^0(\theta)$ в качестве параметра), при которых решение уравнения (2.2) на отрезке $\theta^{(1)}{}_f \leqslant \theta \leqslant \theta_f$, сшитое с непрерывной первой производной с решением уравнения (2.2) на отрезке $\theta_i \leqslant \theta \leqslant \theta_f^{(1)}$, удовлетворяет неравенству (4.11). Можно утверждать, что соответствующему значению $l(\theta_f)$ отвечают, по меньшей мере, три решения задачи (2.2)—(2.5).

Отметим, что аппроксимация функции $F^\circ(\theta)$ не является слишком искусственной. Правда, в точке $\theta = \theta_f^{(1)}$ функция $F^0(\theta)$ «сшита» с функцией $F(\theta)$ с разрывом первой производной. Очевидно, гладкая сшивка в этой точке не может существенно отразиться на величине интеграла (4.10) и, следовательно, на неравенстве (4.12).

Авторы благодарят Г. И. Баренблатта, А. И. Леонова, Л. М. Письмена и Ю. И. Харкаца за обсуждение и замечания.

Поступила 22 V 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Aris R. Introduction to the Analysis of Chemical Reactors. New Jersey, Prentice — Hall, 1965.
2. Иоффе И. И., Письмен Л. М. Инженерная химия гетерогенного катализа. Изд. Химия, 1965.
3. Бесков В. С., Кузин В. А., Слинько М. Г. Моделирование химических процессов в неподвижном слое катализатора. Химическая промышленность, 1965, № 1.
4. Van Heerden C. The character of the stationary state of exothermic processes. Chem. Engng Sci., 1958, v. 8, No 1.
5. Зеленяк Т. И. О стационарных режимах смешанных задач, возникающих при изучении некоторых химических процессов. Дифференциальные уравнения, 1966, т. 2, № 2.
6. Gavalas R. G. On the steady states of distributed parameter systems with chemical reactions, heat and mass transfer. Chem. Engng Sci., 1966, vol. 21, p. 477.
7. 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 diffussion. Chem. Engng Sci., 1967, vol. 22, No 3.
8. Письмен Л. М. О стационарных режимах цепных реакций. ПМТФ, 1966, № 3.
9. Danckwerts P. V., Continious flow systems. Distribution of residence times. Chem. Engng Sci., 1953, vol. 2, No 1.
10. Wehner J. F., Wilhelm R. H. Boundary conditions of a flow reactor Chem. Engng Sci., 1956, vol. 6, p. 89.