

## ЛИТЕРАТУРА

1. Толстых А. И. О численном расчете сверхзвукового обтекания затупленных тел потоком вязкого газа. Ж. вычислит. матем. и матем. физ., 1966, т. 6, № 1.
2. Обтекание затупленных тел сверхзвуковым потоком газа. Тр. ВЦ АН СССР, Изд. 2, М., 1967.
3. Павлов Б. М. О расчете сверхзвукового обтекания затупленных тел с использованием полных уравнений Навье — Стокса. Изв. АН СССР, МЖГ, 1968, № 3.
4. Молодцов В. К. Численный расчет сверхзвукового обтекания сферы потоком вязкого совершенного газа. Ж. вычислит. матем. и матем. физ., 1969, т. 9, № 5.
5. Михайлов В. В. Приближенное аналитическое представление термодинамических функций воздуха. Инж., сб., 1961, т. 31.
6. Hansen C. F. Approximations for the thermodynamic and transport properties of high-temperature air. NASA TR, R-50, 1959.
7. Мурзин И. Н. Ламинарный пограничный слой на сфере в гиперзвуковом потоке равновесно диссоциированного воздуха. Изв. АН СССР, МЖГ, 1966, № 2.
8. Kemp N. H., Rose P. H., Detra R. W. Laminar heat transfer around blunt bodies in dissociated air. JASS, 1959, vol. 26, No. 6. (Рус. перев.: Ламинарный теплообмен тупых тел с потоком диссоциированного воздуха. Газодинамика и теплообмен при наличии химических реакций. М., изд-во иностр. лит., 1962.)

**ОБ УСЛОВИЯХ СУЩЕСТВОВАНИЯ РАЗЛИЧНЫХ СТАЦИОНАРНЫХ  
СОСТОЯНИЙ В ПРОТОЧНОМ АДИАБАТИЧЕСКОМ РЕАКТОРЕ СО СЛОЕМ  
КАТАЛИЗАТОРА**

*Э. А. Чернова*

(Москва)

Рассматривается проточный адиабатический реактор с неподвижным мелкозернистым слоем катализатора. На внешней поверхности зерен проходящая смесь вступает в химическую реакцию, сопровождающуюся выделением там тепла и изменением концентрации смеси с последующим тепломассообменом между этой поверхностью и основным потоком. Скорость реакции зависит от температуры и концентрации реагентов, причем зависимость от температуры сильно нелинейная.

Подобные системы имеют широкое применение в химической технологии, а также в гетерогенном горении. Особенностью их является неединственность стационарных состояний. Эта неединственность может быть обусловлена рядом причин, в частности, продольным смешиванием в потоке при ограниченной длине реактора (что рассматривалось в ряде работ, например в [1-5]), теплоотводом через стенки (что было показано в [5, 6]), а также сопротивлением тепломассообмену между поверхностью зерен и основным потоком. Последнее приводит здесь к существованию принципиально различных стационарных состояний: при кинетических режимах, например, температуры в потоке и на катализаторе близки, диффузионные же, наоборот, сопровождаются сильным разогреванием (воспламенением) катализатора. При этом переход от одного режима к другому происходит обычно скачком.

В практике в одних случаях используются кинетические режимы, в других — диффузионные (в некоторых промышленных процессах температуры катализатора и потока отличаются на сотни градусов, в большинстве же, наоборот, значительное разогревание катализатора недопустимо).

Ниже производится качественное исследование соответствующих стационарных уравнений с целью определения областей изменения параметров, в которых существует каждый из упомянутых выше режимов, в частности областей, где могут иметь место как кинетические, так и диффузионные режимы, а также областей, в которых, наоборот, не существует ни одного устойчивого стационарного состояния. Выявляются также области, где возможны так называемые верхние диффузионные режимы, при которых температура катализатора превышает адиабатический нагрев реагирующей смеси при полном превращении.

Подобная задача для отдельного зерна (или ячейки) в предположении, что температура и концентрация в основном потоке известны, исследовалась ранее (например, в [7-10]). В [11-13] производилось численное интегрирование соответствующих нестационарных уравнений для всего реактора и показана возможность множественности стационарных режимов, вызванная неединственностью стационарных состояний на отдельном зерне.

Отметим еще, что при исследовании и расчете проточных химических реакторов с неподвижным мелкозернистым слоем катализатора обычно не делается различия между значением температуры и концентрации в основном потоке и на поверхности зерен. Это сокращает число уравнений, однако это допустимо только при кинетических режимах. В некоторых же работах, имеющих дело с заведомо диффузионными режимами, предполагается, что на зернах происходит полное превращение находящихся там веществ. Тогда число уравнений также сокращается, причем последние будут линейными.

Результаты, полученные ниже, помогают оценить границы применимости обоих указанных предположений, первое из которых исключает, в частности, возможность «воспламенения» катализатора, а второе — его «потухания».

Стационарные процессы в рассматриваемом реакторе описываются системой уравнений конвективной теплопроводности и диффузии в основном потоке с учетом тепло-массообдачи с поверхности зерен и уравнений теплового и материального баланса на зерне (предполагается, что там происходит экзотермическая реакция первого порядка). Если принять ряд обычных [8-14] упрощающих предположений, в частности, постоянство физических свойств, квазигомогенность обеих фаз, однородность условий в поперечном направлении, а также отсутствие теплопроводности в самом слое [15] показывается, например, что при жидком потоке и при достаточно больших скоростях газового потока ею можно пренебречь, то указанную систему можно записать в виде

$$\kappa \frac{d^2 T}{dx^2} - w \frac{dT}{dx} + \frac{\alpha_1}{\rho c} (T_1 - T) S = 0, \quad D \frac{d^2 C}{dx^2} - w \frac{dC}{dx} + \beta_1 (C_1 - C) S = 0 \quad (1)$$

$$\alpha_1 (T_1 - T) = HC_1 K(T_1), \quad \beta_1 (C_1 - C) = -C_1 K(T_1) \quad (2)$$

$$x = 0, \quad wT - \kappa dT/dx = wT_-, \quad wC - DdC/dx = wC_- \quad (3)$$

$$x = L, \quad dT/dx = 0, \quad dC/dx = 0 \quad (4)$$

Здесь  $T, C$  — температура смеси и концентрация определяющего реагента в основном потоке,  $T_1, C_1$  — температура и концентрация на поверхности зерен катализатора,  $x$  — пространственная координата,  $\kappa, D$  — эффективные коэффициенты теплопроводности и диффузии в потоке,  $w$  — скорость фильтрации,  $\alpha_1, \beta_1$  — коэффициенты тепло- и массообдачи с поверхности зерен в поток,  $S$  — площадь этой поверхности в единице объема,  $T_-, C_-$  — температура и концентрация вдали перед слоем катализатора,  $H > 0, K(T_1)$  — теплота и константа скорости химической реакции, которая обычно имеет вид аррениусовской зависимости, т. е.

$$K(T_1) = k_0 \exp[-E/RT_1] \quad (5)$$

где  $E$  — энергия активации,  $R$  — универсальная постоянная.

Сделаем следующую замену переменных:

$$u = \frac{\vartheta}{\gamma}, \quad U = \frac{\theta}{\gamma}, \quad v = \frac{s}{\gamma}, \quad \xi = \frac{x-L}{w\tau}, \quad \vartheta = \frac{(T-T_-)E}{RT_-^2}, \quad \theta = \frac{(T_1-T_-)E}{RT_-^2}$$

$$s = Ch, \quad h = \frac{HE}{\rho c R T_-^2}, \quad \frac{1}{\tau} = K(T_-)S, \quad u_m = C_- h, \quad \gamma = \frac{\vartheta_+}{u_m} \quad (6)$$

Здесь  $\vartheta, \theta$  — безразмерная температура в потоке и на поверхности зерен,  $u_m$  — адиабатический разогрев смеси при полном превращении,  $\vartheta_+$  — максимальное значение  $\vartheta$ , достигаемое на выходе из слоя (величина неизвестная). Отметим, что  $0 \leq \vartheta_+ \leq u_m$ , так что  $0 \leq \gamma \leq 1$ .

Уравнения (1), (2) имеют первый интеграл, который с учетом (3) и (6) можно записать в виде

$$a \frac{du}{d\xi} + b \frac{dv}{d\xi} - u - v + \frac{u_m}{\gamma} = 0 \quad \left( a = \frac{\kappa}{w^2 \tau}, \quad b = \frac{D}{w^2 \tau} \right) \quad (7)$$

Согласно (6), (7) и (4) получаем

$$u = u_m, \quad v = u_m (1 - \gamma) / \gamma \quad \text{при} \quad \xi = 0 \quad (8)$$

Запишем (1) — (4) в новых переменных, беря за искомые функции  $p = adu/d\xi$ ,  $v$  и  $\xi$ , а за независимую переменную — значение  $u$ . Заменим при этом второе уравнение в (1) интегралом (7), граничное условие (4) — условием (8), и исключим  $C_1$  из (2). Тогда поставленную задачу можно представить в виде

$$\frac{dp}{du} = i - \frac{a\psi(u, \gamma)}{p\gamma}, \quad \frac{dv}{du} = \frac{(u+v)\gamma - u_m}{\lambda p\gamma} - \frac{1}{\lambda}, \quad \frac{d\xi}{du} = \frac{a}{p} \quad (9)$$

$$\psi(\vartheta, s) = \alpha [\theta(\vartheta, s) - \vartheta], \quad \vartheta = \theta - csk(\theta)/[\beta + k(\theta)] \quad (10)$$

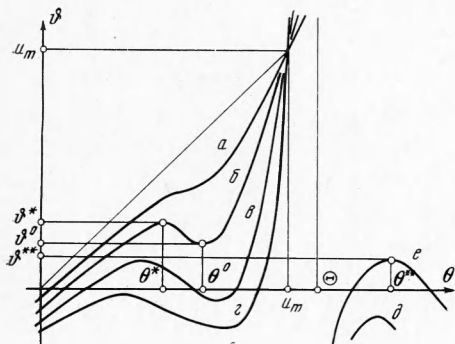
$$u = u_m, \quad p = 0, \quad v = u_m (1 - \gamma) / \gamma, \quad \xi = 0; \quad u = p, \quad \xi = -l \quad (11)$$

Здесь

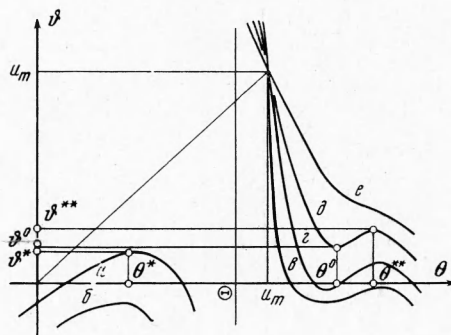
$$\alpha = \frac{\alpha_1 S \tau}{\rho c}, \quad \beta = \beta_1 S \tau, \quad \sigma = \frac{\beta}{\alpha}, \quad \lambda = \frac{b}{a}, \quad k(\theta) = \exp \frac{\theta}{1 + b_0 \theta}$$

$$b_0 = \frac{RT_-}{E}, \quad l = \frac{L}{w \tau} \quad (12)$$

Второе соотношение в (10) является неявным заданием функции  $\theta(\vartheta, s)$ , через которую согласно первому соотношению в (10) определяется эффективная скорость реакции  $\psi(\vartheta, s)$  в (9).



Фиг. 1



Фиг. 2

В реальных процессах  $b_0 \theta$  обычно очень мало, так что не внося больших погрешностей, можно принять  $k = e^\theta$ . Кроме того, если проинтегрировать второе уравнение (9), считая  $p$  известным, то можно получить следующее соотношение:

$$v = \frac{u_m}{\gamma} - u + \left( \frac{1}{\lambda} - 1 \right) \int_u^{u_m} \exp \left[ - \int_u^{u_1} \frac{du_2}{\lambda p} \right] du_1$$

Отсюда

$$s = s_1 \quad \text{при} \quad \lambda = 1, \quad s_1 < s < s_2 < s_1 / \lambda \quad \text{при} \quad \lambda < 1 \quad (s_1 = u_m - \vartheta) \quad (13)$$

$$s_1 / \lambda < s_2 < s < s_1 \quad \text{при} \quad \lambda > 1 \quad (s_2 = u_m [\lambda + (1 - \lambda) \gamma] / \lambda - \vartheta / \lambda)$$

Тогда при  $\lambda = 1$  (что можно принять довольно часто) задача (9) — (11) сводится к виду

$$\frac{dp}{du} = 1 - \frac{a\Phi(u\gamma)}{p\gamma}, \quad \frac{d\xi}{du} = \frac{a}{p}, \quad \Phi = \alpha [\theta(\vartheta) - \vartheta] \quad (14)$$

$$\vartheta = \theta - \frac{\Phi(\theta)}{\alpha}, \quad \Phi = \frac{\beta(u_m - \theta)}{\beta e^{-\theta} + 1 - \sigma} \quad (15)$$

$$u = u_m, \quad p = 0, \quad \xi = 0; \quad u = p, \quad \xi = -l \quad (16)$$

Знаменатель в (15) при  $\sigma < 1$  в нуль не обращается, а при  $\sigma > 1$  имеет один корень  $\theta$  (см. (18)). Из (15) находим (фиг. 1, 2), что

$$\vartheta(\theta \pm 0) = \mp \infty \quad \text{при} \quad \theta > u_m, \quad \vartheta(\theta \pm 0) = \pm \infty \quad \text{при} \quad \theta < u_m,$$

$$\vartheta(\theta) < \theta \quad \text{при} \quad \theta < (u_m, \theta), \quad \vartheta(\theta) > u_m \quad \text{при} \quad \theta \in (u_m, \theta),$$

$$\vartheta(\theta) < u_m - (\theta - u_m) / (\sigma - 1) \quad \text{при} \quad \theta > (u_m, \theta), \quad \vartheta(u_m) = u_m$$

Заметим, что при  $\sigma < 1$  можно принять  $\theta = \infty$ .

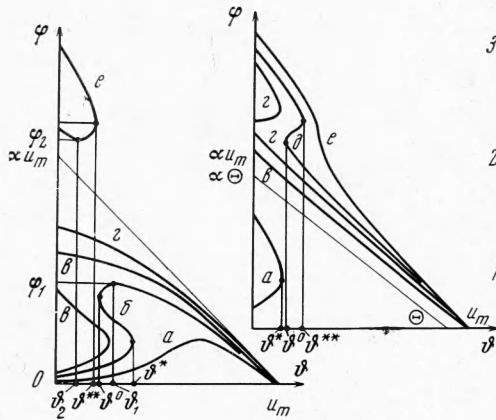
Экстремумы функции  $\vartheta(\theta)$  соответствуют точкам пересечения кривых

$$\mu_1(\theta) = \beta + \beta^{-1}(1 - \sigma)e^{2\theta}, \quad \mu_2(\theta) = \sigma(u_m - 2\sigma^{-1} + 1 - \theta)e^\theta \quad (17)$$

Эти кривые соприкасаются при  $u_m = A(\sigma, \beta)$  в точке  $\theta = T(\beta)$ , а если  $\sigma > 1$ , то еще и при  $u_m = \Theta(\sigma, \beta)$  в точке  $\theta = \Theta(\sigma, \beta)$ . Здесь

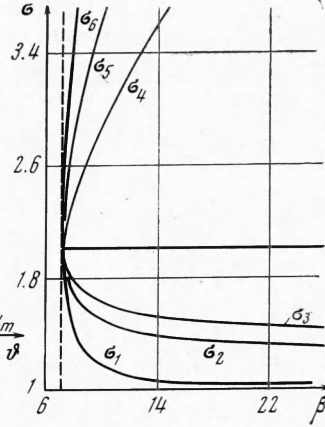
$$A(\sigma, \beta) = \ln \beta + 4\sigma^{-1} - 2, \quad T(\beta) = \ln \beta, \quad \Theta(\sigma, \beta) = \ln \beta - \ln(\sigma - 1) \quad (18)$$

Отсюда на основе вида кривых  $\mu_1$  и  $\mu_2$  можно заключить, что если  $\sigma < 1$ , то в случае  $u_m < A$  последние не пересекаются, т. е.  $\vartheta(\theta)$  не имеет экстремумов (фиг. 1, кривая  $a$  при  $\theta = \infty$ ). В случае же  $u_m > A$  имеется два пересечения: при  $\theta = \theta^*$  и при  $\theta = \theta^\circ$ , т. е. у  $\vartheta(\theta)$  будет два экстремума: при  $\theta = \theta^*$  — максимум (так как  $d\vartheta/d\theta > 0$  при  $\theta = -\infty$ ) и при  $\theta = \theta^\circ$  — минимум (фиг. 1, кривые  $b, e$ , и  $z$  при  $\theta = \infty$ ).



Фиг. 3

Фиг. 4



Фиг. 5

Аналогично, если  $1 < \sigma < 2$ , то в случае  $u_m < A$  кривая  $\vartheta(\theta)$  имеет один экстремум (максимум) при  $\theta = \theta^{**}$ . Она состоит здесь из двух ветвей:  $a$  и  $d$  или  $a$  и  $e$  (фиг. 1,  $ad, ae$ ). В случае  $A < u_m < \Theta$  имеется три экстремума: максимумы при  $\theta = \theta^*$ ,  $\theta = \theta^{**}$  и минимум при  $\theta = \theta^\circ$  (фиг. 1,  $b\delta, be, e\delta, ee, z\delta, ze$ ), а в случае  $u_m > \Theta$  — один экстремум (максимум) при  $\theta = \theta^*$  (фиг. 2,  $ae, be$ ). При этом

$$\theta^* < T(\beta), \quad T(\beta) < \theta^\circ < \Theta(\sigma, \beta), \quad \theta^{**} > \Theta(\sigma, \beta) \quad (\sigma < 2) \quad (19)$$

Если  $\sigma > 2$ , то аналогично при  $u_m < \Theta$  имеем фиг. 1,  $ad, ae$ ; при  $\Theta < u_m < A$  — фиг. 2,  $av, az, ad, be, bz, b\delta$ ; а при  $u_m > A$  — фиг. 2,  $ae, be$ , причем

$$\theta^* < \Theta(\sigma, \beta), \quad \Theta(\sigma, \beta) < \theta^\circ < T(\beta), \quad \theta^{**} > T(\beta) \quad (\sigma > 2) \quad (20)$$

Исследуем положение точек  $\vartheta^\circ = \vartheta(\theta^\circ)$ ,  $\vartheta^* = \vartheta(\theta^*)$  и  $\vartheta^{**} = \vartheta(\theta^{**})$  (фиг. 1—4). Согласно (15) с ростом  $u_m$  или  $\sigma$ , а также с уменьшением  $\beta$  (а значит, и  $\alpha$  при постоянном  $\sigma$ ) левая ветвь кривой  $\vartheta(\theta)$  на фиг. 1, 2 опускается, а правая поднимается. Поэтому в соответствии с предыдущим

$$\max \vartheta^* = \max \vartheta^\circ = M_1, \quad \min \vartheta^\circ = \max \vartheta^{**} = M_2 \quad \text{при } u_m \leq \Theta \quad (\sigma < 2) \quad (21)$$

$$\max \vartheta^\circ = \max \vartheta^{**} = M_1, \quad \max \vartheta^* = \min \vartheta^\circ = M_2 \quad \text{при } u_m \geq \Theta \quad (\sigma > 2)$$

$$M_1 = \ln \beta - 2 = \vartheta(T) \quad \text{при } u_m = A, \quad M_2 = \Theta - \beta^{-1}e^\Theta - 1 = \vartheta(\Theta) \quad \text{при } u_m = \Theta$$

Поскольку при  $u_m > \Theta$ ,  $\sigma < 2$  и при  $u_m < \Theta$ ,  $\sigma > 2$  кривая  $\vartheta(\theta)$  имеет только один экстремум, то на основании (21) можно написать

$$\vartheta^{**} < \vartheta^\circ < \vartheta^* \quad \text{при } u_m < \Theta \quad (\text{фиг. 1, 3}), \quad \vartheta^* < \vartheta^\circ < \vartheta^{**} \quad \text{при } u_m > \Theta \quad (\text{фиг. 2, 4}) \quad (22)$$

Отсюда, в частности, вытекает, что  $\theta(\vartheta)$ , а следовательно, и  $\varphi(\vartheta)$  имеют не более трех значений. Кроме того, согласно (21), (22)

$$\vartheta^\circ < 0, \quad \vartheta^* < 0, \quad \vartheta^{**} < 0 \quad \text{при } \beta < e^2 \quad (23)$$

Если же  $\beta > e^2$ , то максимальные значения величин  $\vartheta^*, \vartheta^\circ$  для  $\sigma < 2$  и  $\vartheta^\circ, \vartheta^{**}$  для  $\sigma > 2$ , достигаемые при  $u_m = A$ , положительны. С увеличением  $u_m$  в первом случае и с уменьшением  $u_m$  — во втором эти величины уменьшаются. Значения  $u_m = B$  и  $\theta = \theta_0$ , при которых одна из величин  $\vartheta^\circ, \vartheta^*$  или  $\vartheta^{**}$  обращаются в нуль, т. е.  $\vartheta = \vartheta' = 0$ , определяются согласно (15) из следующих соотношений:

$$\beta = (\theta_0 - 1)^{-1} e^{\theta_0}, \quad b = (\theta_0 - 1)^{-1} \theta_0^2, \quad B = b\sigma^{-1} \quad (24)$$

Из (24) для  $\beta > e^2$  получаем два значения  $\theta_0^{(1)}(\beta) > 2$  и  $\theta_0^{(2)}(\beta) < 2$ , а через них  $4 < b_1(\beta) < b_2(\beta)$  и соответствующие им  $B_1$  и  $B_2$ . Отметим, что для построения графиков  $\theta_0^{(1,2)}(\beta)$  и  $b_{1,2}(\beta)$  достаточно построить соответствующие кривые  $\beta(\theta_0)$  и  $\beta(b)$  из (24), где

$$\beta(b) = [1/2b(1 \pm \sqrt{1-4b^{-1}}) - 1]^{-1} \exp [1/2b(1 \pm \sqrt{1-4b^{-1}})] \quad (25)$$

Можно получить также следующие приближенные выражения для  $B_{1,2}$ :

$$B_1 \approx \sigma^{-1} [\ln \beta + 1 + \ln(\ln \beta + 1)], \quad B_2 \approx \sigma^{-1} [\beta e^{-1} + 1 + 1/2(\beta e^{-1} + 1)^{-1}] \quad (26)$$

Из (18), (24) можно найти, что

$$\theta_0^{(2)} < \theta_0^{(1)} < \Theta \text{ при } \sigma < \sigma_2(\beta), \quad \Theta < \theta^{(2)} < \theta_0^{(1)} \text{ при } \sigma > \sigma_5(\beta) \quad (27)$$

$$\theta_0^{(2)} < \Theta, \quad \theta_0^{(1)} > \Theta \text{ при } \sigma_2 < \sigma < \sigma_5$$

Здесь  $\sigma_2$  и  $\sigma_5$  представляют собой функции, обратные от

$$\beta(\sigma) = (\sigma - 1) \exp [\sigma / (\sigma - 1)]$$

при  $\sigma < 2$  и  $\sigma > 2$  соответственно.

Из (27), (19), (20) следует, что если  $\sigma < \sigma_2$ , то при  $u_m = B_1$  будет  $\theta_0^{(1)} = \theta^\circ$ ,  $\dot{\theta}^\circ = 0$ , а при  $u_m = B_2$  станет  $\theta_0^{(2)} = \theta^*$ ,  $\dot{\theta}^* = 0$ . Если  $\sigma_2 < \sigma < \sigma_5$ , то в отличие от этого при  $u_m = B_1$  будет  $\theta_0^{(1)} = \theta^{**}$ ,  $\dot{\theta}^{**} = 0$ . Если же  $\sigma > \sigma_5$ , то при  $u_m = B_1$  будет

$$\theta_0^{(1)} = \theta^{**}, \quad \dot{\theta}^{**} = 0, \text{ а при } u_m = B_2 \text{ будет } \theta_0^{(2)} = \theta^\circ, \quad \dot{\theta}^\circ = 0$$

Аналогично получаем  $(\sigma_{1-7}(\beta))$  даны на фиг. 5) (28)

$$\begin{aligned} A < B_1 < B_2 < \Theta & \text{ при } \sigma < \sigma_1, \quad A < B_1 < \Theta < B_2 & \text{ при } \sigma_1 < \sigma < \sigma_3 \\ B_1 < A < \Theta < B_2 & \text{ при } \sigma_3 < \sigma < 2, \quad B_1 < \Theta < A < B_2 & \text{ при } 2 < \sigma < \sigma_4 \\ B_1 < \Theta < B_2 < A & \text{ при } \sigma_4 < \sigma < \sigma_5, \quad \Theta < B_1 < B_2 < A & \text{ при } \sigma > \sigma_5 (\beta > e^2) \\ A < \Theta & \text{ при } \sigma < 2, \quad \Theta < A & \text{ при } \sigma > 2 (\beta < e^2) \end{aligned}$$

Согласно (27) и (28), на основании изложенного выше можно установить двенадцать различных видов кривой  $\theta(\theta)$ , а следовательно, и  $\theta(\dot{\theta})$  (фиг. 1, 2), а также и  $\Phi(\dot{\theta})$  из (14) (фиг. 3, 4), охватывающие все возможные значения  $u_m$ ,  $\sigma$  и  $\beta$  (таблица). Отметим, что  $\Phi(\dot{\theta})$ , как видно из последнего соотношения (14), выражается через  $\theta(\dot{\theta})$  элементарным образом. В частности, отсюда сразу следует, что  $\theta(\dot{\theta})$  и  $\Phi(\dot{\theta})$  имеют общие вертикальные касательные (при  $\dot{\theta} = \dot{\theta}^*$ ,  $\dot{\theta}^\circ$ ,  $\dot{\theta}^{**}$ ). Для простоты точки  $u_m$ ,  $\Theta$  и  $\alpha u_m$  на фиг. 1—

Фиг.	Область изменения параметров
1	$u_m < (A, B_1, \Theta)$ , т. е. $u_m < A$ , $u_m < B_1$ (при $\beta > e^2$ ), $u_m < \Theta$
2	$\beta > e^2$ , $\sigma < \sigma_3$ , $A < u_m < B_1$
3	$\beta > e^2$ , $\sigma < \sigma_2$ , $B_1 < u_m < (B_2, \Theta)$
4	$\beta > e^2$ , $\sigma_2 < \sigma < 2$ , $(B_1, A) < u_m < \Theta$
5	$\beta > e^2$ , $\sigma_3 < \sigma < \sigma_5$ , $B_1 < u_m < (A, \Theta)$
6	$\beta > e^2$ , $\sigma < \sigma_1$ , $B_2 < u_m < \Theta$ или $\beta < e^2$ , $\sigma < 2$ , $A < u_m < \Theta$
7	$\beta > e^2$ , $\sigma_1 < \sigma < \sigma_4$ , $(A, \Theta) < u_m < B_2$
8	$\beta > e^2$ , $2 < \sigma < \sigma_5$ , $\Theta < u_m < (A, B_2)$
9	$\beta > e^2$ , $\sigma > \sigma_5$ , $(\Theta, B_1) < u_m < B_2$
10	$\beta > e^2$ , $\sigma > \sigma_4$ , $B_2 < u_m < A$
11	$\beta > e^2$ , $\sigma > \sigma_6$ , $\Theta < u_m < B_1$ или $\beta < e^2$ , $\sigma > 2$ , $\Theta < u_m < A$
12	$u_m > (A, B_2, \Theta)$

4 фиксированы. При этом нужно помнить, что при различных  $u_m$ ,  $\Theta$  и  $\alpha$  они имеют различное значение. Максимум  $\Phi_1$  и минимум  $\Phi_2$  эффективной скорости реакции  $\Phi(\dot{\theta})$ , достигаемые в  $\dot{\theta}_1$  и  $\dot{\theta}_2$ , равны согласно (14), (15) максимуму и минимуму функции  $\Phi(\theta)$  из (15), достигаемые в  $\theta_1$  и  $\theta_2$ , т. е.

$$\Phi_{1,2} = \exp \theta_{1,2}, \quad \dot{\theta}_{1,2} = \theta_{1,2} - \beta \sigma^{-1} \exp \theta_{1,2}, \quad \exp \theta_{1,2} = (\theta_{1,2} - u_m + 1) \beta (\sigma - 1)^{-1}$$

Отсюда, например, вытекает, что при  $u_m > \Theta$  (фиг. 4) функция  $\varphi(\theta)$  не имеет экстремумов.

Из фиг. 1—4 следует, что при  $0 \leq u \leq u_m$ , т. е. при  $0 \leq \theta \leq u_m \gamma$ , функции  $\theta(\theta)$  и  $\varphi(\theta)$  в (14) определены для всех  $0 \leq \gamma \leq 1$ . При этом в случаях 1, 6, 11 и 12 (таблица) они однозначны при любых  $\gamma$ , а в случаях 2, 10 — только для  $\gamma < \theta^0 / u_m$ . В остальных случаях на определенных интервалах изменения  $\theta$  кривые  $\theta(\theta)$  и  $\varphi(\theta)$  имеют по три ветви.

Согласно [7, 9, 11] стационарные разогревы  $\theta$  поверхности катализатора устойчивы, если  $d\theta / d\theta > 0$ , и неустойчивы, если  $d\theta / d\theta < 0$ .

Отсюда получаем, что если  $u_m < \Theta$  (фиг. 1, 3), то одна ветвь  $\theta(\theta)$ , а следовательно, и  $\varphi(\theta)$  всегда устойчива, а из трех устойчивы только две: первая снизу ( $\varphi_k$ ) соответствует кинетическим режимам, при которых  $\theta$  и  $\theta$  близки, другая ( $\varphi_d$ ) — диффузионным, сопровождающимся сильным нагреванием  $\theta$  катализатора (если  $\theta < u_m$ , то будем называть их нижними диффузионными, а если  $\theta > u_m$  — то верхними).

Если  $u_m > \Theta$  (фиг. 2, 4), то из трех ветвей устойчива лишь одна: кинетическая в случаях 7, 8 и верхняя диффузионная в случаях 8—10. Одна же ветвь всегда неустойчива (случаи 11, 12).

Таким образом, в случаях 11 и 12 в рассматриваемых реакторах не существует ни одного устойчивого стационарного режима.

Для каждого стационарного состояния  $\theta(\theta)$  имеет вполне определенное значение, поэтому согласно предыдущему  $\theta(\theta)$ , а следовательно, и  $\varphi(\theta)$  в (14) представляются при этом однозначными, ограниченными, гладкими или кусочно-гладкими функциями с разрывами первого рода (соответствующими возможным переходом  $\theta(\theta)$  на определенных участках изменения  $\theta$  с одной из имеющихся ветвей на другую).

Можно показать, что при любой функции  $\psi(u\gamma, v\gamma) > 0$  указанного выше типа, определенной на соответствующем интервале, существует единственное решение обратной задачи (14), (16), при которой  $\gamma$  (т. е. максимальная температура в слое или конечная концентрация) задана, а длина слоя  $l$  определяется (для  $\gamma = 1$  накладываются дополнительные требования, которые при  $\lambda = 1$ , когда  $\psi = \varphi(u\gamma)$ , сводятся к  $\varphi(u_m) = 0$ ,  $\varphi'(u_m) < 0$ ). Для гладкой функции  $\psi(u\gamma, v\gamma)$  это было показано в [5].

При непрерывном изменении  $\gamma$  значения  $l(\gamma)$  изменяются непрерывно, и, если  $\psi(u\gamma, v\gamma)$  определена при любых  $0 \leq \gamma \leq 1$ , то с изменением  $\gamma$  от 0 до 1 значения  $l(\gamma)$  заполняет весь интервал  $[0, \infty]$ . Следовательно, решение прямой задачи ( $l$  задано,  $\gamma$  определяется) тогда всегда существует, т. е. в реакторах произвольной длины  $l$  всегда возможен хотя бы один стационарный режим. Если же  $\psi(u\gamma, v\gamma)$  определена, например, только при  $0 \leq \gamma \leq \gamma_1$ , то соответствующие режимы существуют только при  $l < l_1$ , где  $l_1 = \max l(\gamma)$  для  $0 \leq \gamma \leq \gamma_1$ .

В результате получаем, что в случае 1 в реакторах произвольной длины  $l$  осуществляются только кинетические режимы, при которых температуры катализатора  $\theta$  и потока  $\theta$  близки. Эти режимы, являющиеся обычно низкотемпературными, используются в химической технологии наиболее часто.

В случае 5 кинетические режимы существуют также при любом  $l$ . Наряду с ними при  $l < l^{**}$  ( $a$ ) возможны еще и верхние диффузионные режимы, сопровождающиеся очень сильным разогреванием ( $\theta > u_m$ ) катализатора ( $l^{**} = \max l(\gamma)$  при  $0 < \gamma < \theta^{**} / u_m$ ,  $\varphi = \varphi_d(u\gamma)$ ). Кроме того, имеется еще бесконечно много смешанных стационарных состояний, при которых на участке  $0 < \theta < \theta^{**}$  вдоль слоя катализатора кинетические режимы чередуются с верхними диффузионными. Иными словами, в этом случае при осуществлении кинетических режимов есть опасность (благодаря случайным возмущениям) воспламенения отдельных частей катализатора. При осуществлении же верхних диффузионных режимов имеется, соответственно, опасность потухания. Это подтверждается численными расчетами, проведенными в [13].

В случаях 2—4, 7, 8 кинетические режимы существуют только в реакторах длины  $l < l^*$  ( $a$ ) ( $l^* = \max l(\gamma) > l(\theta^* / u_m)$  при  $0 < \gamma < \theta^* / u_m$ ,  $\varphi = \varphi_k(u\gamma)$ ). При этом в случае 7 других режимов нет и при  $l > l^*$  стационарные состояния вообще невозможны (не считая заведомо неустойчивых) — происходит взрыв. В случае 8 в отличие от случая 7 при  $a > a^{**}(l)$  и  $l^0(a) < l < l^{**}(a)$  возможны еще верхние диффузионные режимы ( $a^{**}, l^0$  — некоторые значения, которые можно определить). В случае 3 наряду с кинетическими режимами (при  $l < l^*$ ) в реакторах произвольной длины  $l$  возможны еще нижние диффузионные режимы, при которых разогревание катализатора значительно, но не превышает адиабатического нагрева реагирующей смеси при полном превращении ( $\theta_0^0 < \theta < u_m$ ). Имеются также смешанные стационарные состояния, при которых на соответствующих участках катализатора указанные режимы чередуются. Случай 2 отличается от случая 3 тем, что здесь имеются такие  $l^0(a)$  и  $a^*(l)$ , что при  $l < l^0$  возможны только кинетические режимы, а при  $l \geq l^*$   $a < a^*$  — только смешанные. В случае 4 в отличие от случая 2 при  $l < l^{**}$  наряду с кинетическими существуют еще и верхние диффузионные режимы. (Можно показать, что нижние диффузионные режимы при  $l < l^{**}$  отсутствуют.) Появляется также возможность смешанных состояний с переходом к верхнему диффузионному режиму.

В случае 6 в реакторах произвольной длины существуют только нижние диффузионные режимы.

В случае 9 стационарные режимы, являющиеся здесь верхне-диффузионными, возможны только в реакторах длины  $l < l^{**}$ , а в случае 10 — только если  $a > a^{**}$  и  $l^0 < l < l^{**}$ .

На основании таблицы с учетом (18), (24) — (26), (12) и (6) можно, в частности, оценить пределы, до которых следует либо уменьшить концентрацию  $C_0$  определяющего реагента в исходном потоке, либо увеличить эффективные коэффициенты  $\beta_1$  и  $\alpha_1$  теплообмена с поверхностью зерен (например, с помощью турбулизации потока), либо уменьшить активность катализатора ( $k_0$ ), чтобы в рассматриваемой системе осуществлялись только кинетические режимы. (В первом случае уменьшается значение  $u_m$ , а во втором и третьем увеличиваются  $A$ ,  $\Theta$ ,  $B_{1,2}$ .)

Отметим еще, что значения  $\theta^*$  и  $\theta^{**}$ , например, можно назвать здесь температурами воспламенения катализатора, поскольку это максимальные температуры, которые могут достигаться соответственно катализатором и потоком при кинетическом режиме. При больших значениях температуры либо могут осуществляться уже только диффузионные режимы (случай 2—4), сопровождающиеся значительно большим разогреванием (воспламенением) катализатора ( $\theta > \theta^*$ , где  $\theta^* > \theta^{**}$ ), либо вообще стационарные состояния становятся невозможны (случай 7) — происходит взрыв (неограниченное увеличение  $\theta$ ). Значения  $\theta^0$  и  $\theta^{\circ}$  в случаях 2, 4 можно назвать соответственно температурами потухания катализатора.

Если  $\lambda \neq 1$ , то, воспользовавшись неравенствами (13), можно получить верхние и нижние оценки для существования различных режимов.

Поступила 22 VIII 1969

#### ЛИТЕРАТУРА

1. R a u m o n d L. R., A m u n d s o n N. R. Some observation on tubular reactor stability. *Canad. J. Chem. Eng.*, 1964, vol. 42, No. 4.
2. З е л е н я к Г. И. О стационарных решениях смешанных задач, возникающих при изучении некоторых химических процессов. Дифференциальные уравнения, 1966, т. 2, № 2.
3. И в а н о в Е. А., Б е с к о в В. С., С л и н ь к о М. Г. Число стационарных решений и устойчивость адиабатического процесса в потоке с продольным смешиванием. Теор. основы химической технол. 1967, т. 1, № 4.
4. Г у п а л о Ю. П., Р я з а н ц е в Ю. С. О стационарных режимах работы проточного адиабатического химического реактора. ПМТФ, 1967, № 5.
5. Ч е р н о в а Э. А. О стационарных режимах работы химических реакторов. ПМТФ, 1969, № 2.
6. Ч е р н о в а Э. А. О стационарных режимах горения с учетом теплоотвода. ПМТФ, 1967, № 4.
7. Ф р а н к - К а м е н е ц к и й Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., «Наука», 1967.
8. Л е в и ч В. Г., П и с ь м е н Л. М. О стационарных режимах реакторов с зернистым слоем катализатора. Докл. АН СССР, 1967, т. 176, № 1.
9. И о ф ф е И. И., П и с ь м е н Л. М. Инженерная химия гетерогенного катализа. М., «Химия», 1965.
10. А р и с Р. Анализ процессов в химических реакторах. Л., «Химия», 1967.
11. L i u S. L., A m u n d s o n N. R. Stability of adiabatic packed-bed reactors (an elementary treatment). *Indus. Eng. Chem. Fundamentals*, 1962, vol. 1, No. 3.
12. L i u S. L., A m u n d s o n N. R. Stability of adiabatic packed bed reactor (effect of axial mixing). *Indus. Eng. Chem. Fundamentals*, 1963, vol. 2, No. 3.
13. M e G u i r M. L., L a p i d u s L. On the stability of a detailed packed-bed reactor. *AIChE Journal*, 1965, vol. 11, No. 1.
14. В э й л а с С. М. Химическая кинетика и расчеты промышленных реакторов М.—Л., Химия, 1967.
15. К у ч а н о в С. И., П и с ь м е н Л. И., Л е в и ч В. Г. Теплопроводность зернистого слоя в стационарном режиме. Теор. основы химической технол., 1968, т. 2, № 4.