Управляемые системы, ИМ, ИК СО АН СССР 1968 г. выпуск I.
УДК.519.95.

ЧИСЛО И УСТОЙЧИВОСТЬ СТАЦИОНАРНЫХ РЕЖИМОВ ПРОЦЕССА В ПОРИСТОЙ ПЛАСТИНКЕ КАТАЛИЗАТОРА

С.И.Спивак, В.С.Бесков, М.Г.Слинько

Устойчивость стационарных режимов процесса на плоском зерне катализатора была рассмотрена в [I] . При выводе уравнений математического описания в этой работе было принято, что концентрация и температура на поверхности зерна определены, то есть была рассмотрена внутридиффузионная задача. Было получено, что в этом случае возможно существование трех стационарных режимов. Во внешнедиффузионной задаче, когда нет перепада концентраций и температур внутри зерна, возможно существование также трех стационарных режимов /см., например, [2]/.

В настоящей работе рассмотрена задача о числе и устойчивости стационарных режимов процесса внутри плоского зерна катализатора с учетом тепло- и массообмена между наружной поверхностью и потоком.

Как и в [I], процесс на плоском зерне катализатора описывается системой уравнений /с реакцией первого порядка/:

$$\left.\begin{aligned} \frac{d^2\theta}{d\xi^2} &= -\Delta Q\varphi e^{\frac{\theta}{1+b\theta}}(1-x), \\ \frac{d^2x}{d\xi^2} &= -\varphi e^{\frac{\theta}{1+b\theta}}(1-x), \end{aligned}\right\} \qquad /I/$$

где

$$\theta = \frac{T-T_0}{RT_0^2/E}; \quad b=\frac{E}{RT_0}; \quad x_0=\frac{C_0-C}{C_0};$$

$$\varphi = k_0 e^{-\frac{E}{RT_0}}\frac{L^2}{D^*}; \quad \Delta Q = \Delta\theta_{ag}\frac{\lambda}{D^* c_p};$$

$$\Delta Q_{ag} = \frac{Q_p C_0 E}{c_p R T_0^2}; \quad \xi = \frac{l}{L};$$

T - температура ;
T_0- температура газового потока;
C, C_0- концентрация текущая и в потоке;
L - половина толщины плоского зерна катализатора;
l - текущая длина;
λ - эффективная теплопроводность таблетки;
D^* - эффективный коэффициент диффузии в зерне;
E - энергия активации;
c_p - теплоемкость реакционной смеси.

Краевые условия в центре таблетки определены по условиям симметрии:

при $\xi=0$

$$\frac{d\theta}{d\xi} = \frac{dx}{d\xi} = 0. \qquad /2/$$

На поверхности зерна количества вещества и тепла, подводимых за счет теплопроводности зерна и диффузии, должны быть равны потокам тепло - и массообмена между поверхностью и газом:

при $\xi = 1$

$$\lambda \frac{dT}{dl} = -\alpha (T - T_0),$$

$$D^* \frac{dx}{dl} = -\beta x,$$

где α, β - коэффициенты тепло - и массообмена. Отсюда при $\xi = 1$

$$\frac{d\theta}{d\xi} = -\gamma_T \theta,$$

$$\frac{dx}{d\xi} = -\gamma_D x, \qquad /3/$$

где

$$\gamma_T = \frac{\alpha}{\lambda L}; \quad \gamma_D = \frac{\beta}{D L}.$$

Аналогичная задача для краевых условий первого типа изучена в [3,4].

Число стационарных состояний.

Используя условия /3/, можно получить из /I/, что $\theta - \Delta Q x = \theta_1 (1 - \frac{\gamma_T}{\gamma_D})$, где $\theta_1 = \theta(1)$. Из этого получаем уравнение для θ :

$$\theta'' = \varphi [\theta - \theta_1 (1 - \frac{\gamma_T}{\gamma_D}) - \Delta Q] e^{\frac{\theta}{1 + b\theta}}; \qquad /4/$$

$$\theta'(0) = 0; \quad \theta'(1) = -\gamma_T \cdot \theta(1). \qquad /5/$$

Считая $\frac{\gamma_T}{\gamma_D} \leqslant 1$, как и в [4], можно показать, что решение задачи /4/-/5/ есть монотонно убывающая функция, причем $0 < \theta_1 < \frac{\gamma_D}{\gamma_T} \Delta Q$;

$$\theta_1 (1 - \frac{\gamma_T}{\gamma_D}) < \theta < \theta_1 (1 - \frac{\gamma_T}{\gamma_D}) + \Delta Q. \qquad /6/$$

Отсюда следует, что θ' может быть выражена как функция θ. Дальнейшие рассуждения проведем для случая $b = 0$.

$\theta' = -\sqrt{2\varphi} \cdot \sqrt{L(\theta) - L(\theta_0)}$, где $L(\theta) = e^{\theta} [\theta - \theta_1 (1 - \frac{\gamma_T}{\gamma_D}) - \Delta Q - 1]$, $\theta_0 = \theta(0)$.

Интегрируя это уравнение, получаем систему функциональных уравнений:

$$\left.\begin{aligned} \sqrt{2\varphi} &= \int_{\theta_1}^{\theta_0} \frac{d\theta}{\sqrt{L(\theta) - L(\theta_0)}} = f(\theta_0; \theta_1); \\ \gamma_T \theta_1 &= \sqrt{2\varphi} \cdot \sqrt{L(\theta_1) - L(\theta_0)}. \end{aligned}\right\} \qquad /7/$$

Число решений задачи /4/-/5/ равно числу корней системы /7/. Для определения возможного числа решений сделаем в /7/ линейную замену: $z = \theta - \theta_1 (1 - \frac{\gamma_T}{\gamma_D})$.

$$\left.\begin{aligned} \gamma z_1 e^{-\frac{z_1}{2}(\frac{\gamma_D}{\gamma_T} - 1)} &= \sqrt{F(z_1) - F(z_0)} \cdot \sqrt{2\varphi} \\ \int_{z_1}^{z_0} \frac{dz}{\sqrt{F(z) - F(z_0)}} &= \sqrt{2\varphi} \cdot e^{\frac{z_1}{2}(\frac{\gamma_D}{\gamma_T} - 1)} \end{aligned}\right\}, \qquad /8/$$

где

$$z_0 = \theta_0 - \theta_1\left(1 - \frac{\gamma_T}{\gamma_D}\right); \qquad z_1 = \frac{\gamma_T}{\gamma_D}\theta_1 ; \qquad F(z) = (z - \Delta Q - 1)e^z .$$

Из /8/ следует

$$f(z_0; z_1) = \frac{\gamma_D\, z_1}{\sqrt{F(z_1) - F(z_0)}} + \int\limits_{z_1}^{z_0} \frac{dz}{\sqrt{F(z) - F(z_0)}} = 0 . \qquad /9/$$

Фиксируем z_0 и рассматриваем /9/ как уравнение относительно z_1 .

$$f(z_0; 0) < 0; \qquad \lim_{z_1 \to z_0} f(z_0;\, z_1) = \infty; \qquad \frac{\partial f}{\partial z_1} > 0,$$

то есть /9/ всегда разрешимо относительно z_1 , притом единственным образом. Следовательно, $0 < z_1(z_0) < z_0 < \Delta Q$ и, кроме того,

$$\int\limits_{z_1}^{z_0} \frac{dz}{\sqrt{F(z) - F(z_0)}} = 0 .$$

Далее из [6] следует, что при $\gamma_T = \gamma_D$ система /8/ всегда разрешима при любых φ , причем $z_1(z_0) \xrightarrow[z_0 \to \Delta Q]{} \Delta Q$. Тогда и при любых $\frac{\gamma_T}{\gamma_D}$ $z_1(z_0) \xrightarrow[z_0 \to \Delta Q]{} \Delta Q$ /ибо в противном случае /8/ даже при $\gamma_T = \gamma_D$ не была разрешима для всех φ /. Таким образом, из /9/ следует, что

$$f(z_0) = \int\limits_{z_1(z_0)}^{z_0} \frac{dz}{\sqrt{F(z) - F(z_0)}} \to \infty, \quad z_0 \to \Delta Q, \qquad /10/$$

то есть система /8/ и, следовательно, /7/ всегда имеют хотя бы одно решение /или, вообще говоря, нечетное число решений /, причем каждому θ_0 соответствует единственное значение θ_1 и $\theta_0 \xrightarrow[\varphi \to \infty]{} \frac{\gamma_T}{\gamma_D}\Delta Q$, и $\theta_0 \xrightarrow[\varphi \to 0]{} 0$.

Результаты решений системы /7/-/8/ представлены на рис. I/а,б,в/, 2, из которых устанавливается, что задача /4/-/5/ может иметь одно или три решения, то есть процесс, описываемый уравнениями /I/-/3/, может иметь одно или три решения, то есть процесс, описываемый уравнениями /I/-/3/, может иметь одно или три стационарных состояния. Из этого следует, что при учете внешней диффузии не появляется новых стационарных состояний системы. На рисунке I/а,б,в/, зависимость $f(\theta_0)$ для $\Delta Q = 4$ /а/, $\Delta Q = 6$ /б/, $\Delta Q = 8$ /в/ при различных значениях γ_T ($\frac{\gamma_T}{\gamma_D} = 1$). На рисунке 2 зависимость $f(\theta_0)$ для $\Delta Q = 3$ при разных значениях γ_T ($\frac{\gamma_T}{\gamma_D} = 0,1$).

В работе [5] для аналогичной задачи получено до пяти решений и даже четное число решений при одном "наборе" параметров. В этой работе за начало отсчета переменных взяты температура и превращение на поверхности катализатора, а не в потоке. В то же время в один из определяющих параметров / φ_∞ по статье / входит температура потока, которая является результатом решения задачи. Эта некорректность и привела к нахождению дополнительных решений.

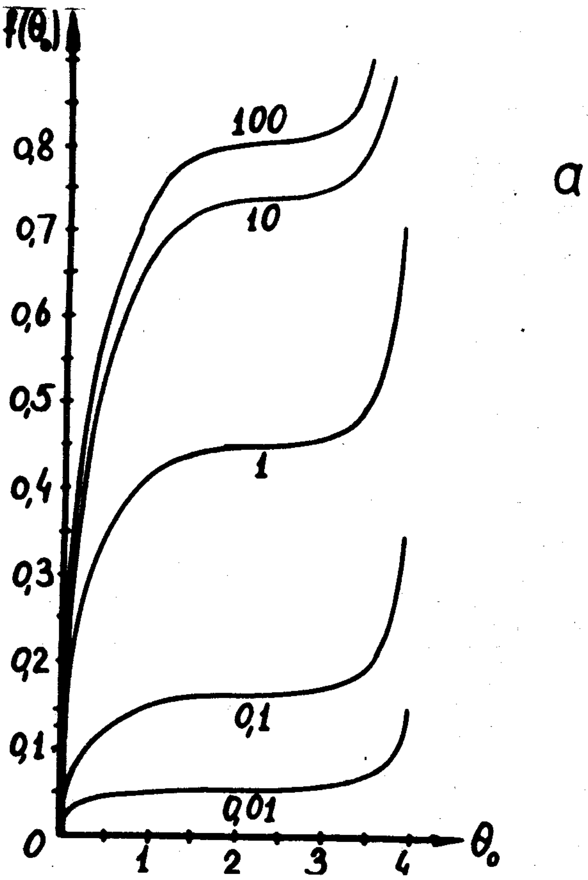
$f(\theta_0)$
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
0
1
2
3
4
θ_0
100
10
1
0,1
0,01
а

Рис. I,а

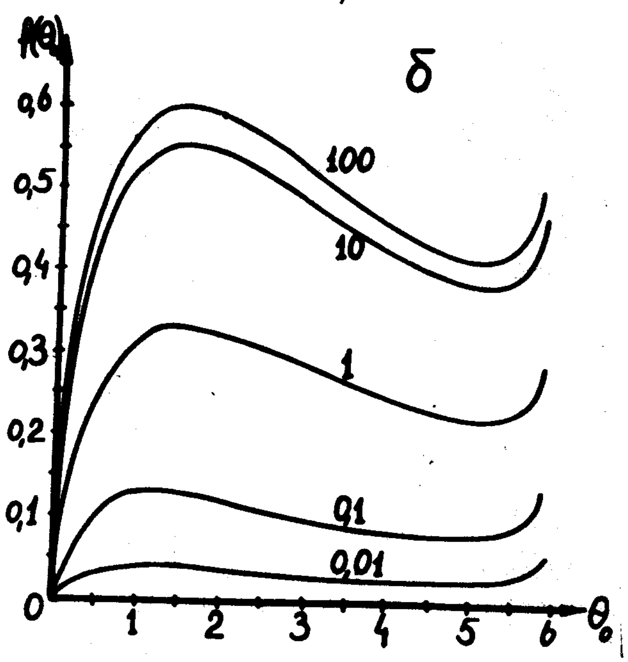
$f(\theta_0)$
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
0
1
2
3
4
5
6
θ_0
100
10
1
0,1
0,01
б

Рис. I,б

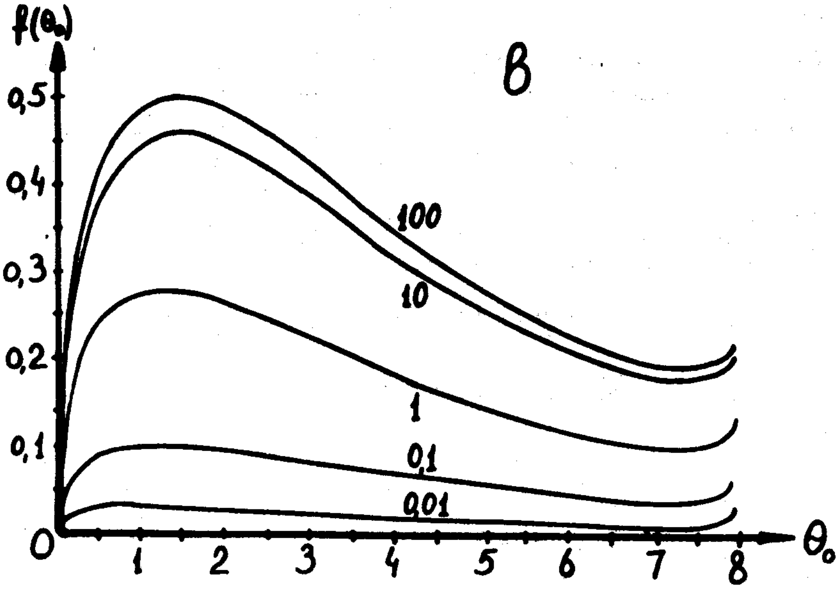
$f(\theta_0)$
в
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
0
100
10
1
0,1
0,01
1
2
3
4
5
6
7
8
θ_0

Рис. I,в

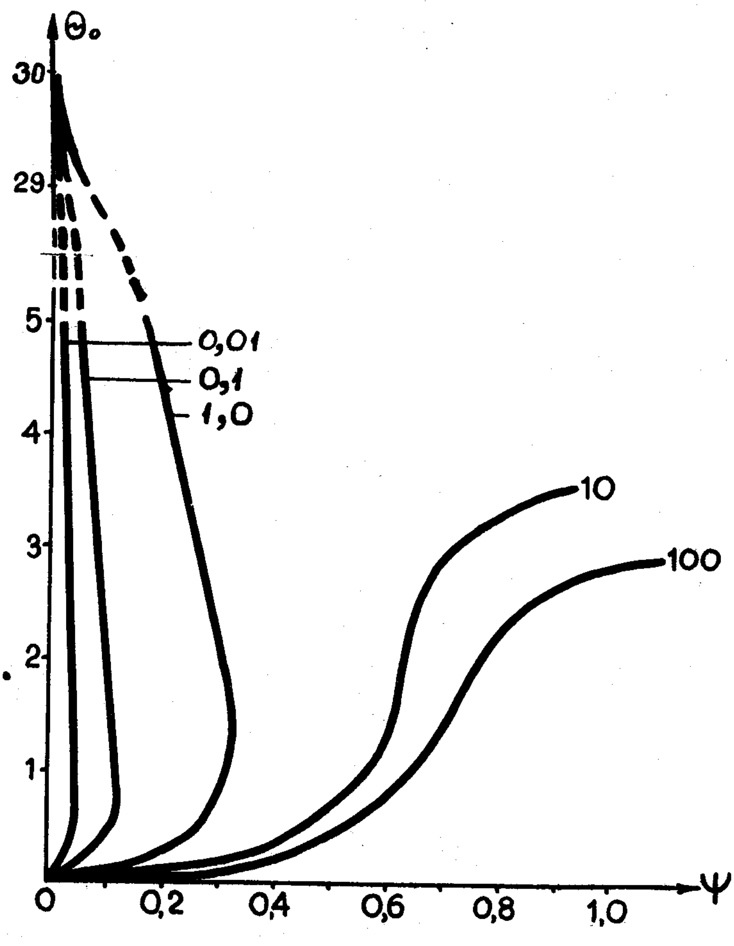
Θ_0
30
29
5
4
3
2
1
0
0,01
0,1
1,0
10
100
0,2
0,4
0,6
0,8
1,0
Ψ

Рис. 2

Устойчивость стационарных режимов

Можно простыми рассуждениями /см[I]/ показать, что в случае трех стационарных режимов средний неустойчив, а два крайних устойчивы. Покажем это более строго. Поскольку качественная картина решения задачи /7/-/8/ одинаковы для любых соотношений $\frac{\gamma_T}{\gamma_D}$, то дальнейший анализ проведем для $\gamma_T = \gamma_D = \gamma$, то есть $\frac{\gamma_T}{\gamma_D} = 1$.

Рассмотрим нестационарную задачу:

$$\left.\begin{aligned}
&\frac{\partial\theta}{\partial t} = \frac{\partial^2\theta}{\partial\xi^2} + \Delta Q\varphi(x-1)e^{\theta};\\
&\frac{\partial x}{\partial t} = \frac{\partial^2 x}{\partial\xi^2} + \varphi(x-1)e^{\theta};\\
&\theta/_{t=0} = \theta_0(\xi);\quad x/_{t=0} = x_0(\xi);\\
&\theta'_\xi/_{\xi=0} = x'_\xi/_{\xi=0} = 0;\\
&\theta'_\xi/_{\xi=1} = -\gamma\theta/_{\xi=1};\quad x'_\xi/_{\xi=1} = -\gamma x/_{\xi=1}.
\end{aligned}\right\} \qquad /11/$$

Как и в [I], коэффициент перед $\frac{\partial\theta}{\partial t}$ опускаем, поскольку нас интересует не собственно переходный процесс, а его поведение при $t\to\infty$. С учетом всех допущений $\theta = \Delta\theta x$ и задача /11/ сводится к следующей граничной задаче:

$$\left.\begin{aligned}
&\frac{\partial\theta}{\partial t} = \frac{\partial^2\theta}{\partial\xi^2} + \varphi(\Delta Q-\theta)e^{\theta};\\
&\theta/_{t=0} = \theta_0(\xi);\quad \theta'_\xi/_{\xi=0} = 0;\\
&\theta'_\xi/_{\xi=1} = -\gamma\theta/_{\xi=1}.
\end{aligned}\right\} \qquad /12/$$

Вопрос о количестве стационарных решений этой задачи, как и в случае задачи /4/-/5/, сводится к системе функциональных уравнений:

$$\gamma\theta_1 = \sqrt{2\varphi}\cdot\sqrt{F(\theta_1)-F(\theta_0)}, \qquad /13/$$

$$\sqrt{2\varphi} = \int_{\theta_1}^{\theta_0}\frac{d\theta}{F(\theta)-F(\theta_0)}, \qquad /14/$$

где $F(\theta)=(\theta-\Delta Q-1)e^{\theta}$, и в качественном отношении ничего не меняется по сравнению с задачей /4/-/5/.

Из /13/ можно выразить θ_1 как функцию от θ_0, так как равенство $\sqrt{2\varphi}\frac{F'(\theta_1)}{2\sqrt{F(\theta_1)-F(\theta_0)}}-\gamma=0$ невозможно $[F'(\theta)<0]$, и стационарное решение задачи /12/ всегда существует [6]. По теореме о неявных функциях можно найти $\theta_1 = \theta_1(\theta_0)$. И /14/ превращается в

$$f(\theta_0) = \int_{\theta_1(\theta_0)}^{\theta_0}\frac{d\theta}{\sqrt{F(\theta)-F(\theta_0)}}. \qquad /15/$$

Назовем стационарное решение задачи /12/ $\psi(\xi)$ устойчивым, если существует такое $\xi>0$, что из $|\theta_0(\xi)-\psi(\xi)|<\xi$ следует $|\theta(\xi;t)-\psi(\xi)|\to 0$ при $t\to\infty$. Делая замену $\theta(\xi;t)=W(\xi;t)+\varphi(\xi)$, линеаризуем задачу /12/. В дальнейшем будем стационарное решение для простоты также обозначать $\theta(\xi)$. Тогда получим

$$\frac{\partial W}{\partial t}=\frac{\partial^2 W}{\partial \xi^2}+\varphi(\Delta Q-\theta-1)e^{\theta}W+\rho(\xi;t)W^2,$$

где $|\rho(\xi;t)|\leqslant K$ для малых K $(K=const)$.

Найдем необходимый и достаточный признак устойчивости в первом приближении стационарных решений задачи /12/. Для этого надо установить, при каких условиях все собственные числа из краевой задачи /16/-/17/ отрицательны:

$$\left.\begin{aligned} &v''-\varphi(\Delta Q-1-\theta)e^{\theta}v=\mu v; \\ &v'(0)=0;\quad v'(1)=-\gamma v(1). \end{aligned}\right\} \qquad \begin{aligned}&/16/\\&/17/\end{aligned}$$

/Задача /16/-/17/ самосопряжена, то есть все ее собственные числа действительные/.

Для выяснения этого проведем некоторые предварительные выкладки. В [4] показано, что решение уравнения /16/, удовлетворяющее первому из условий /17/, есть функция

$$v(\xi)=\frac{1}{F'(\theta)}+\sqrt{F(\theta)-F(\theta_0)}\int\limits_{\theta_0}^{\theta}\frac{F''(\eta)\,d\eta}{F'(\eta)^2\cdot\sqrt{F(\eta)-F(\theta_0)}}\,. \qquad /18/$$

Далее можно убедиться, что выражения $c=v'(1)+\gamma v(1)$ и $\dfrac{df}{d\theta_0}$ /из 15 / могут обращаться в ноль только одновременно.

Действительно,

$$c=\frac{2\gamma^2\theta_1-2\varphi F'(\theta_1)}{2\sqrt{2\varphi}}\left\{\frac{2\gamma\sqrt{2\varphi}}{F'(\theta_1)[2\gamma^2\theta_1-2\varphi F'(\theta_1)]}+\int\limits_{\theta_0}^{\theta_1}\frac{F''(\theta)d\theta}{F'(\theta)^2\sqrt{F(\theta)-F(\theta_0)}}\right\};$$

$$\frac{df}{d\theta_0}=F'(\theta_0)\left\{\frac{2\gamma\sqrt{2\varphi}}{F'(\theta_1)[2\gamma^2\theta_1-2\varphi F'(\theta_1)]}+\int\limits_{\theta_0}^{\theta_1}\frac{F''(\theta)d\theta}{F'(\theta)^2\sqrt{F(\theta)-F(\theta_0)}}\right\}$$

и

$$H=\frac{\frac{df}{d\theta_0}}{c}=\frac{F'(\theta_0)\sqrt{2\varphi}}{\gamma^2\theta_1-\varphi F'(\theta_1)}<0. \qquad /19/$$

Вернемся к задаче /16/-/17/. Чтобы установить, при каких условиях все собственные числа этой задачи отрицательны, воспользуемся одной теоремой Гантмахера-Крейна из [7]. Для этого сделаем замену $\xi=1-y$. Получим

$$v''-\varphi(\Delta Q-1-\theta)e^{\theta}v=\mu v; \qquad /20/$$

$$v'(1)=0;\quad v'(0)=\gamma v(0). \qquad /21/$$

Из теоремы Гантмахера-Крейна следует, что число положительных собственных чисел задачи /20/ /или эквивалентной ей задачи /16/-/17// равно числу нулей функции χ /y/, удовлетворяющей однородному уравнению, получаемому из /20/, и второму из условий /21/, или больше его на единицу в зависимости от того, положительно или отрицательно $K(y,y)=\dfrac{\psi(y)\chi(y)}{c}$ при $y=0$. Здесь $\psi(y)$ - решение того же однородного уравнения, удовлетворяющее первому из условия /21/

и $C = \varphi\chi' - \chi\varphi'$ или $C = \varphi(0)[\chi'(0) - \gamma\varphi(0)]$. При $y = 0$

$$K(0;0) = \frac{\chi(0)}{\chi'(0) - \gamma\chi(0)} = \frac{\varphi(0)H}{\frac{df}{d\theta_0}}; \qquad /22/$$

согласно /19/ $H < 0$, $\chi(0) < 0$, ибо $\varphi(0) = V(1)$, а $V(\xi) < 0$, что следует из [8]. Тогда из этого следует, что всегда $\varphi(0)H > 0$. И, чтобы было $K(0;0) > 0$, необходимо $\frac{df}{d\theta_0} > 0$. Таким образом, необходимым и достаточным условием устойчивости в первом приближении стационарных решений задачи /11/ является условие $\frac{df}{d\theta_0} > 0$. Это условие соответствует участкам кривой графика $\ll f - \theta_0 \gg$ /рис.1а,б,в/ 2 / с положительным наклоном. Участок кривой с отрицательным наклоном, который соответствует среднему из трех возможных стационарных режимов, отвечает неустойчивым состояниям процесса.

Обсуждение результатов

Из рассмотрения полученных результатов можно сделать вывод, что при внешнедиффузионном переносе тепла и вещества не появляются новые стационарные режимы. В процессе на зерне катализатора, так же как и в [1] и в [2], возможен или один устойчивый режим, или три стационарных состояния, одно из которых неустойчиво.

Область устойчивых режимов характерезуется параметрами ΔQ; φ; γ_T и $\frac{\gamma_T}{\gamma_D}$. Причем при $\frac{\gamma_T}{\gamma_D} = 1$ неустойчивый режим может возникнуть, как в задаче, рассмотренной в [1], при $\Delta Q > 4{,}5$; $\theta_0 > 1{,}2$, но максимальное значение φ, при котором возможны три режима, здесь зависит от параметра γ_T. Иначе, наличие внешнедиффузионного торможения сдвигает область параметра φ, в которой появляется три стационарных режима, в сторону уменьшения его значений.

При $\frac{\gamma_T}{\gamma_D} < 1$ область появления неустойчивых режимов сдвигается также в сторону меньших значений параметра ΔQ. Вплоть до $\Delta Q = 0{,}45$ при $\frac{\gamma_T}{\gamma_D} < 0{,}1$, когда процесс становится автомоделен относительно параметра $\frac{\gamma_T}{\gamma_D}$. Это подтверждается и экспериментальными данными /см., например, [9] /. Тогда $\frac{\gamma_T}{\gamma_D} = D^* \frac{C_p}{\lambda}$ и максимальное значение температуры в центре пластины, /максимально возможное значение $\theta_0 = \frac{\gamma_T}{\gamma_D}\Delta Q$ /, будет равно величине адиабатического разогрева $\Delta\theta_{ag}$. А из определения значений эффективных коэффициентов теплопроводности и диффузии внутри зерна катализатора [10] можно считать, что условие автомодельности относительно $\frac{\gamma_T}{\gamma_D}$ практически всегда выполняется. На рис.3 показана зависимость температуры у поверхности θ_1 от температуры в центре θ_0 при разных значениях γ_T ($\frac{\gamma_T}{\gamma_D} = 1$, $\Delta Q = 6$).

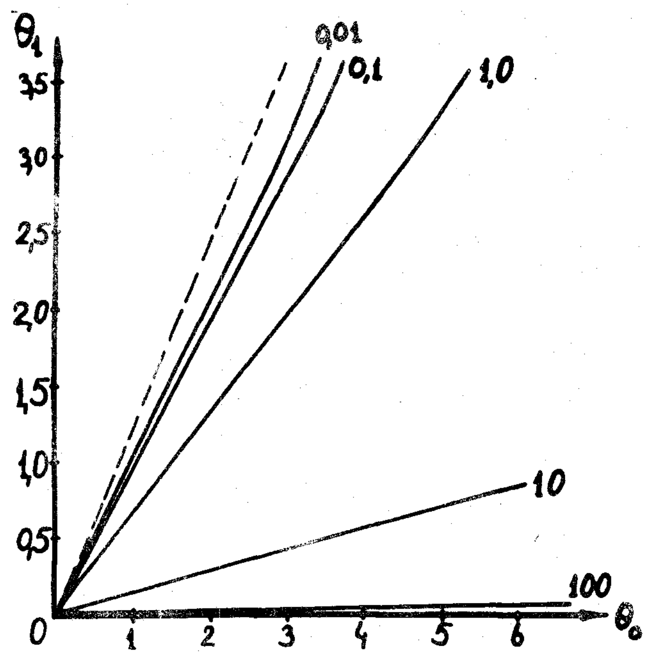

Рис. 3

Определим необходимую степень использования внутренней поверхности катализатора η как отношение наблюдаемой скорости реакции к скорости реакции, рассчитанной при температуре и концентрации в потоке. На рис. 4 приведена зависимость η от φ при различных значениях параметра γ_T и даются степени использования внутренней поверхности $\eta(1)$ и $\eta_1(2)$ для $\gamma_T = 100(a)$, $\gamma_T = 1(б)$, $\gamma_T = 0{,}01(в)$ $(\Delta Q = 6,\ \frac{\gamma_T}{\gamma_D} = 1)$.

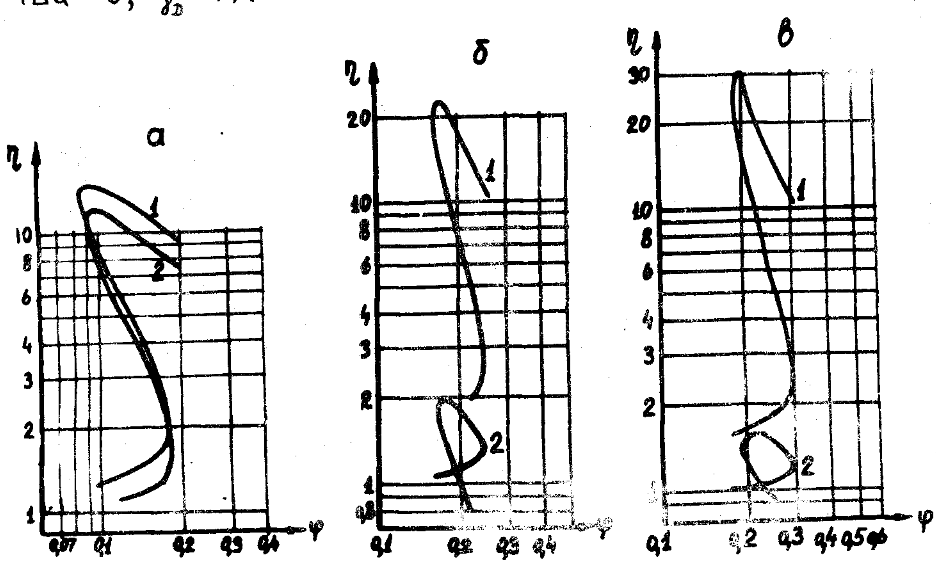

Рис. 4

Здесь же показаны зависимости степени использования внутренней поверхности η_1, отнесенной к температуре на поверхности катализатора θ_1, от параметра φ.

При $\gamma_T \gg 100$ зависимости η и η_1 довольно хорошо совпадают между собой. Это указывает на то, что при $\gamma_T \gg 100$ можно не учитывать внешнедиффузионного торможения при определении наблюдаемой скорости реакции, то есть процесс автомобилен относительно γ_T при $\gamma_T \gg 100$. Из графиков $\ll \eta - \varphi \gg$ также можно определить область появления трех стационарных режимов.

Авторы благодарят Т.И.Зеленяка за помощь в работе и ее обсуждение.

Поступила в редакцию 20.7.1968 г.

Литература

1. Т.И.Зеленяк, В.С.Бесков, М.Г.Слинько, "Кинетика и катализ", 7, 865 /1966/.

2. М.Г.Слинько "Кинетика и катализ", I, 153 /1960/.

3. Т.И.Зеленяк сб. "Всесоюзная конференция по химическим реакторам". Изд. АН СССР, Новосибирск, 1965, т.I, стр.33.

4. Т.И.Зеленяк "Дифференциальные уравнения", 2, 205 /1966/.

5. В.Г.Левич, Ю.И.Харкац, П.М.Письмен, ДАН, 406 /1966/.

6. С.И.Худяев, Докл. АН, 54, 787 /1964/.

7. Ф.Р.Гантмахер, М.Г.Крейн "Осцилляционные матрицы и ядра и малые колебания механических систем", Гостехиздат, М.-Л., 1950.

8. Т.И.Зеленяк, Докл. АН, 171, 266 /1966/.

9. Sen Gupta Q., Thodos G., Chem. Engn. Progr.56, 158 (1962)

10. М.Г.Слинько, О.А.Малиновская, В.С.Бесков - Хим.пром.,№ 9,641. /1968/.