

УДК 532.72:541.12

© 1990 г.

В. Н. КУРДЮМОВ, Ю. С. РЯЗАНЦЕВ

**ВЛИЯНИЕ ГИДРОДИНАМИКИ И ПОПЕРЕЧНОГО  
ПЕРЕМЕШИВАНИЯ НА МНОЖЕСТВЕННОСТЬ СТАЦИОНАРНЫХ  
РЕЖИМОВ ПРОТОЧНОГО ХИМИЧЕСКОГО РЕАКТОРА**

При определенных значениях параметров проточный химический реактор может иметь несколько стационарных режимов. Изучению этого явления посвящено много работ, например [1-4]. В них множественность стационарных режимов исследуется на основе одномерных моделей с продольным перемешиванием без учета влияния распределения скорости течения по сечению реактора. Однако следует отметить, что одномерные модели химических реакторов являются предельным случаем при стремлении интенсивности поперечного перемешивания к бесконечности. При конечном поперечном перемешивании множественность не исследовалась.

В настоящей работе изучается влияние учета распределения скорости потока вещества в поперечном сечении реактора и поперечного перемешивания на множественность стационарных режимов реактора. Распределение скорости предполагается пуазейлевским. Рассматриваются две модели реактора. Первая модель описывает проточный изотермический реактор с рециклом и протекающей в нем автокаталитической реакцией. В продольном направлении предполагается режим полного вытеснения. В одномерном случае реактор может иметь до трех стационарных режимов [5]. Вторая рассмотренная модель описывает проточный реактор с интегральным учетом тепла и экзотермической реакцией первого порядка. Для концентрации предполагается режим полного вытеснения в продольном направлении и учитывается диффузия в поперечном. В одномерном случае такой реактор может иметь также до трех режимов [6].

Численные расчеты показали сильное влияние исследуемых факторов на множественность. Показано, что в области множественности могут существенно деформироваться и при определенных значениях параметров наличие множественности в одномерной модели не гарантирует ее присутствие при учете конечного поперечного перемешивания.

Рассмотрим изотермический реактор с протекающей в нем реакцией типа автокаталитической и рециклом. Предположим в продольном направлении полное вытеснение, а в поперечном будем учитывать диффузию. Это приближение справедливо, если длина реактора много больше его диаметра. Тогда безразмерные уравнения, описывающие систему, запишутся в виде

$$u(r) \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{1}{Pe} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial c}{\partial r} \right) - \Phi(c)$$

$$0 \leq x \leq 1, \quad 0 \leq r \leq 1$$

$$r \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r=0} = \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r=1} = 0 \tag{1}$$

$$c(0, r) = \alpha + (1 - \alpha) 2 \int_0^1 \mu u(\mu) c(1, \mu) d\mu$$

$$u = \frac{U}{U_0}, \quad r = \frac{R}{R_0}, \quad x = \frac{X}{l}, \quad Pe = \frac{U_0 R_0^2}{Dl}$$

$$c = \frac{C}{C_0}, \quad \Phi = \frac{l\Phi}{U_0}, \quad U_0 = \frac{2}{R_0} \int_0^{R_0} \mu U(\mu) d\mu$$

Здесь  $\alpha$  — степень рецикла,  $X$ ,  $R$  — продольная и поперечная координаты в реакторе,  $l$ ,  $R_0$  — длина и радиус реактора,  $U=U(R)$  — зависимость скорости течения в реакторе от радиуса,  $D$  — поперечная диффузия,  $\Phi(C)$  — зависимость скорости реакции от концентрации,  $C_f$  — входная концентрация. В данной работе предполагается ламинарный профиль скорости  $u=2(1-r^2)$ ,  $\varphi(c)=k_1c/(1+k_2c)^2$ , где  $k_1$  и  $k_2$  — безразмерные константы скорости реакции.

При  $Pe \rightarrow 0$  система (1) переходит к стандартной модели одномерного реактора

$$\frac{dc^{(0)}}{dx} = -\varphi(c^{(0)}), \quad c^{(0)}(0) = \alpha + (1-\alpha)c^{(0)}(1) \quad (2)$$

Значение концентрации при  $x=0$  в (1) не зависит от  $r$ . Обозначим  $c(0, r) = c_f$ . Тогда граничное условие, связывающее  $x=0$  и 1, будет

$$c_f = \alpha + (1-\alpha)F(c_f, Pe, k_1, k_2) \quad (3)$$

$$F(c_f, Pe, k_1, k_2) = 2 \int_0^1 \mu u(\mu) c(x=1, \mu) d\mu$$

Уравнение (3) определяет число стационарных режимов. При определенных значениях параметров уравнение (3) может иметь до трех режимов. Продифференцируем (3) по  $c_f$ . Получим

$$1 = (1-\alpha)F_{c_f}' \quad (4)$$

Уравнение (4) совместно с (3) определяет критические значения параметров, при которых происходит смена числа стационарных состояний. Выразим из (4)  $\alpha$  и подставим в (3). После преобразования получим

$$(c_f - 1)F_{c_f}' + 1 - F = 0, \quad \alpha = 1 - 1/F_{c_f}' \quad (5)$$

Решая первое уравнение (5) относительно  $c_f$  и подставляя полученное  $c_f^*$  в формулу для  $\alpha_*$ , получим значения степеней рецикла (другие параметры фиксированных)  $\alpha_*$ , при которых происходит смена числа стационарных состояний.

Рассмотрим сначала случай слабой реакции  $\varphi(c) = \varepsilon\varphi_1(c)$ . Будем искать решение (1) в виде ряда по  $\varepsilon$ :  $c = c_0 + \varepsilon c_1 + O(\varepsilon^2)$ . Тогда для  $c_0$  и  $c_1$  получим следующие уравнения:

$$\begin{aligned} u(r) \frac{\partial c_0}{\partial x} &= \frac{1}{Pe} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial c_0}{\partial r} \right) \\ u(r) \frac{\partial c_1}{\partial x} &= \frac{1}{Pe} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial c_1}{\partial r} \right) - \varphi_1(c_0) \\ c_0(0, r) &= c_f, \quad c_1(0, r) = 0 \\ r \frac{\partial c_0}{\partial r} \Big|_{r=0} &= r \frac{\partial c_1}{\partial r} \Big|_{r=0} = \frac{\partial c_0}{\partial r} \Big|_{r=1} = \frac{\partial c_1}{\partial r} \Big|_{r=1} = 0 \end{aligned} \quad (6)$$

Из (6) видно, что  $c_0 = c_f$ . Разложим  $F$  из (3) в ряд по  $\varepsilon$

$$\begin{aligned} F &= F_0 + \varepsilon F_1 + O(\varepsilon^2) = 2 \int_0^1 \mu u(\mu) c_0(1, \mu) d\mu + \\ &+ \varepsilon \cdot 2 \int_0^1 \mu u(\mu) c_1(1, \mu) d\mu + O(\varepsilon^2) \end{aligned}$$

Тогда если выполнено условие

$$2 \int_0^1 \mu u(\mu) d\mu = 1$$

то для любой  $u(r)$   $F_0 = c_f$ . Домножим второе уравнение (6) на  $r$  и проинтегрируем по  $x$  и по  $r$  от 0 до 1. Получим

$$2 \int_0^1 \mu u(\mu) c_1(1, \mu) d\mu = -\varphi_1(c_f)$$

$$F = c_f - \varepsilon \varphi_1(c_f) + O(\varepsilon^2) \quad (7)$$

Следовательно, в случае слабой реакции вид функции  $F$  с точностью до  $\varepsilon^2$  зависит только от кинетики и не зависит ни от вида распределения скорости, ни от поперечного перемешивания. Продифференцируем (7) по  $c_f$  и подставим в (5)

$$\varepsilon [\varphi_1(c_f) - \varphi_1'(c_f)(c_f - 1)] + O(\varepsilon^2) = 0 \quad (8)$$

Будем искать  $c_f$  в виде ряда  $c_f = c_{f0} + \varepsilon c_{f1} + O(\varepsilon^2)$ . Для случая автокаталитической реакции  $\varphi_1 = c/(1+k_2c)^2$  получим уравнение на  $c_{f0}$

$$2k_2c_{f0}^2 - k_2c_{f0} + 1 = 0 \quad (9)$$

$$c_{f0}^{\pm} = 1/4 \pm \sqrt{1/16 - 1/2k_2} \quad (10)$$

Из формулы (10) видно, что множественность при  $k_1 = \varepsilon \ll 1$  возможна при  $k_2 > 8$ . Подставим значение критической  $c_{f0}$  в формулу (5) для  $\alpha_*$

$$\alpha_* = -\varepsilon \varphi_1'(c_f) = -\varepsilon \frac{1 - k_2c_{f0}}{(1 + k_2c_{f0})^3}$$

В случае конечной скорости реакции расчет функций  $F$  и  $F'$  из (5) проводился численным способом по следующей схеме. Совместно решались две краевые задачи

$$u(r) \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{1}{\text{Pe}} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial c}{\partial r} \right) - \varphi(c)$$

$$u(r) \frac{\partial a}{\partial x} = \frac{1}{\text{Pe}} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial a}{\partial r} \right) - \varphi'(c)a$$

$$0 \leq x \leq 1 \quad 0 \leq r \leq 1, \quad c(0, r) = c_f, \quad a(0, r) = 1 \quad (11)$$

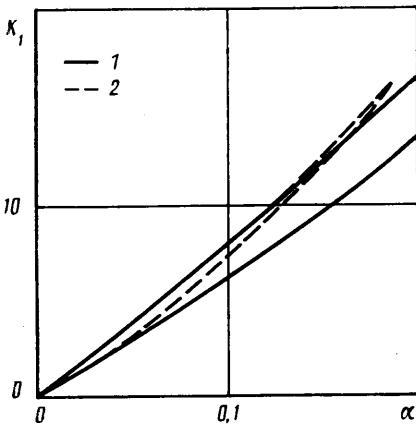
$$r \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r=0} = r \frac{\partial a}{\partial r} \Big|_{r=0} = \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r=1} = \frac{\partial a}{\partial r} \Big|_{r=1} = 0$$

Тогда

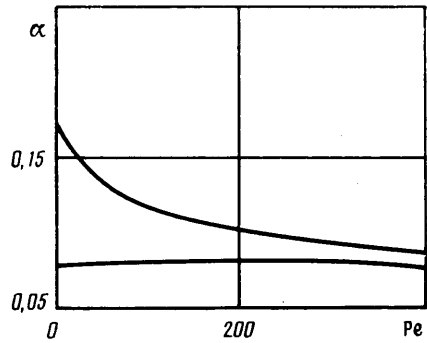
$$F = 2 \int_0^1 \mu u(\mu) c(1, \mu) d\mu, \quad F' = 2 \int_0^1 \mu u(\mu) a(1, \mu) d\mu$$

Численный расчет границы области множественности проводился для зависимостей  $u(r) = 2(1-r^2)$ ,  $\varphi(c) = k_1c/(1+k_2c)^2$  для различных  $\text{Pe}$ . При  $\text{Pe} \rightarrow \infty$  строгий асимптотический анализ показывает, что в (6) и (11) можно отбросить члены, пропорциональные  $\text{Pe}^{-1}$ , и тогда задача вычисления  $F$  и  $F'$  сводится к решению ряда обыкновенных дифференциальных уравнений.

Расчеты показали, что критерий существования области неединственности  $k_2 > 8$  справедлив и в случае больших  $k_1$ : при конечных  $k_1$  в случае  $k_2 < 8$  областей неединственности найдено не было.



Фиг. 1



Фиг. 2

На фиг. 1 представлены области неединственности в переменных  $\alpha$  и  $k_1$  для различных  $Pe$ . Кривые 1 и 2 соответствуют  $Pe$  равным 0 и  $\infty$  соответственно. Для  $Pe=0$  расчет  $F$  и  $F'$  проводился по (2). Видно, что при конечном  $k_1$  с увеличением  $Pe$  область неединственности существенно уменьшается. Из фиг. 1 видно, что если при  $Pe=0$  существует неединственность, то при конечных  $Pe$  неединственность может исчезать совсем.

На фиг. 2 представлена зависимость границы области неединственности в зависимости от  $Pe$  для  $k_1=10$ ,  $k_2=15$ . Реактор имеет три режима между кривыми. С увеличением  $Pe$  область неединственности изменяется монотонным образом.

Рассмотрим другую модель реактора — проточный химический реактор с экзотермической реакцией первого порядка и интегральным учетом тепла. Профиль скорости течения внутри реактора предположим пуазейлевским. Безразмерные уравнения для стационарного режима можно записать в виде

$$u(r) \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{1}{Pe} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial c}{\partial r} \right) - k(\theta) c$$

$$(1+\gamma)(\theta_f - \theta) + 1 - 2 \int_0^1 \mu u(\mu) c(1, \mu) d\mu = 0 \quad (12)$$

$$c(0, r) = 1; \quad r \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r=0} = \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r=1} = 0$$

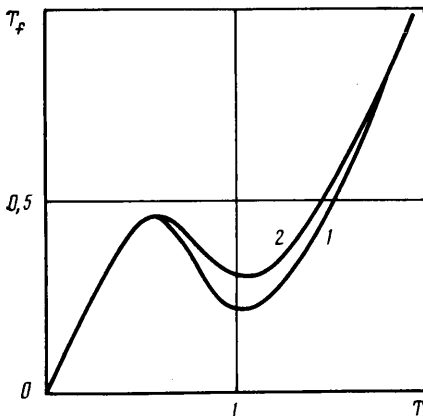
$$u = 2(1-r^2), \quad k(\theta) = k_0 \exp(-\beta/\theta)$$

$$u = \frac{U}{U_0}, \quad r = \frac{R}{R_0}, \quad x = \frac{X}{l}, \quad c = \frac{C}{C_0}$$

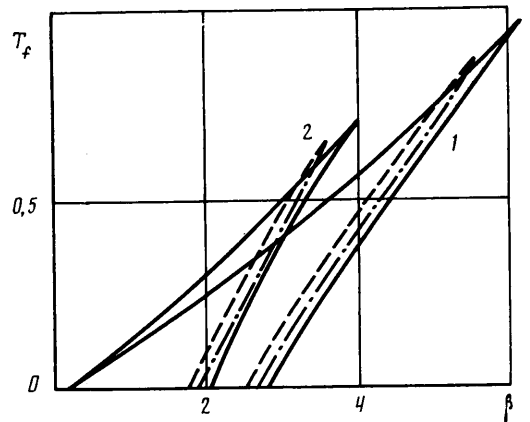
$$Pe = \frac{U_0 R_0^2}{Dl}, \quad k_0 = \frac{Kl}{U_0}, \quad \gamma = \frac{Al}{U_0}, \quad \beta = \frac{\rho c_v E}{R_* Q}$$

$$U_0 = \frac{2}{R_0^2} \int_0^{R_0} \mu U(\mu) d\mu, \quad \theta = \frac{T_f \rho c_v}{Q}, \quad \theta_f = \frac{T_f \rho c_v}{Q}$$

Здесь  $C$  и  $C_f$  — концентрации реагента в реакторе и на входе в реактор,  $\rho$ ,  $c_v$  — плотность и теплоемкость смеси,  $U$  — скорость течения внутри реактора,  $X$ ,  $R$  — продольная и поперечная координаты,  $K$  — константа скорости реакции,  $E$  — энергия активации,  $R_*$  — универсальная газовая



Фиг. 3



Фиг. 4

постоянная,  $R_0$ ,  $l$  — радиус и длина реактора,  $Q$  — тепловой эффект реакции,  $A$  — коэффициент теплообмена с внешней средой,  $T$  — температура внутри реактора,  $T_f$  — входная температура,  $D$  — диффузия реагента в поперечном направлении.

Также здесь возможны два предельных случая:  $Re \rightarrow 0$  и  $Re \rightarrow \infty$ . В первом случае задача одномерна, а во втором диффузионным членом в первом уравнении (12) можно пренебречь. Как и в предыдущей модели, при  $Re \rightarrow \infty$  образуется пограничный слой вблизи  $r=1$ , но строгий асимптотический анализ показывает, что для решения вне пограничного слоя диффузионный член в уравнении для концентрации может быть отброшен, а в области пограничного слоя  $c=0$ .

Для нахождения области неединственности температурное уравнение преобразовывалось к виду

$$\theta_f = \theta - \left[ 1 - 2 \int_0^1 \mu u(\mu) c(1, \mu) d\mu \right] \frac{1}{1 + \gamma} \quad (13)$$

и строилась зависимость  $\theta_f(\theta)$  для различных значений параметров. В случае конечных  $Re$  уравнение для концентрации аналогично уравнению теплопроводности с источником и решалось конечно-разностным способом. При предельных значениях концентрация  $c(1, r)$  следующая:

$$c(1, r) = \exp(-k(\theta)), \quad Re \rightarrow 0 \quad c(1, r) = \exp(-k(\theta)/u(r)), \quad Re \rightarrow \infty \quad (14)$$

Подставляя (14) в (13), получаем явный вид  $\theta_f(\theta)$ . Типичная зависимость  $\theta_f(\theta)$  представлена на фиг. 3. Кривые 1 и 2 соответствуют  $Re=0$  и  $\infty$ .  $k_0=5$ ,  $\beta=3.5$ ,  $\gamma=0$  для обеих кривых. Видно, что увеличение  $Re$  приводит к уменьшению температуры верхнего режима и увеличению температуры среднего. На температуру холодного режима гидродинамика течения никак не влияет, так как при этом режиме реакция практически не происходит.

На фиг. 4 представлена зависимость критических значений  $\theta_f^*$ , при которой происходит смена числа режимов. Сплошные кривые соответствуют  $Re=0$ , пунктирные  $Re=10$ , штрихпунктирные  $Re=\infty$ . Кривые 1 и 2 соответствуют  $k_0=50$  и  $k_0=20$ ,  $\gamma=0$  для всех кривых. Реактор имеет три режима между нарисованными кривыми. Из рисунков видно, что учет гидродинамики течения сильнее всего сказывается при  $Re=\infty$  и с увеличением  $Re$  область неединственности уменьшается по сравнению с одномерной моделью ( $Re=0$ ). Возможны значения параметров, при которых учет гидродинамики течения и конечных  $Re$  приводит к исчезновению множественности стационарных режимов, хотя в одномерной модели множественность имеет место.

Расчеты при различных  $Pe$  показывают, что зависимость границ областей неединственности от  $Pe$  монотонная, т. е. плавно меняется от  $Pe=0$  до  $Pe=\infty$ .

Таким образом на примере двух моделей показано, что учет гидродинамики течения и конечности поперечного перемешивания может приводить к изменению числа стационарных режимов реактора в данной точке параметрического пространства по сравнению с одномерным случаем. Наиболее сильное различие области неединственности по сравнению с одномерной моделью ( $Pe=0$ ) имеет место при  $Pe=\infty$ .

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hlavacek V., Hofmann H.* Steady state axial heat and mass transfer in tubular reactors. An analysis of the uniqueness of solutions // Chem. Engng Sci. 1970. V. 25. № 1. P. 173–185.
2. *Hlavacek V., Hofmann H.* Steady state axial heat and mass transfer in tubular reactors. Numerical investigation of multiplicity // Chem. Engng Sci. 1970. V. 25. № 1. P. 187–199.
3. *Kapila A. K., Poore A. B.* The steady response of a non-adiabatic tubular reactor // Chem. Engng Sci. 1982. V. 37. № 1. P. 57–68.
4. *Рязанцев Ю. С., Шевцова В. М.* О числе стационарных режимов адиабатического проточного химического реактора с автокаталитической реакцией // Физика горения и взрыва. 1984. Т. 20. № 5. С. 86–89.
5. *Перлмуттер Д.* Устойчивость химических реакторов. Л.: Химия, 1976. 256 с.
6. *Гупало Ю. П., Рязанцев Ю. С.* О режимах работы химического реактора идеального вытеснения с интегральным учетом тепловыделения // ПМТФ. 1969. № 1. С. 82–89.

Москва

Поступила в редакцию  
19.I.1990