

Приведенные численные результаты свидетельствуют об информативности численных методов при анализе сложных явлений смесеобразования и горения в сверхзвуковом потоке.

Автор признателен Г. В. Климчик за помощь в графической обработке результатов расчетов и П. К. Третьякову за полезные обсуждения.

Поступила в редакцию 8/VI 1982

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. К. Баев, А. Ф. Гаранин, П. К. Третьяков. ФГВ, 1975, 11, 859.
2. Л. В. Гогиш, Г. Ю. Степанов. Турбулентные отрывные течения. М.: Наука, 1979.
3. E. S. Campbell, R. M. Fristrom. Chem. Reviews, 1958, 58, 2, 173.
4. У. Ривард, Т. Батлер, О. Фармер. Численное решение задач гидромеханики. М.: Мир, 1977.
5. V. K. Baev, V. I. Golovichev et al. Numerical Modelling of a Chemically Driven  $H_2$ - $HCl$  Transfer Laser. Paper presented at the VIII-th ICGER, Heat and Mass Transfer Institute. Minsk, USSR, 24–28 August 1981.
6. В. М. Ковеня, Н. Н. Яценко. Метод расщепления в задачах газовой динамики. Новосибирск: Наука, 1981.

### О ЧИСЛЕ СТАЦИОНАРНЫХ РЕЖИМОВ ОДНОМЕРНОГО ПРОТОЧНОГО ХИМИЧЕСКОГО РЕАКТОРА С РЕАКЦИЕЙ ТИПА АВТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ

*В. С. Берман, Ю. С. Рязанцев, В. М. Шевцова*  
(Москва)

Определение областей изменения характерных параметров, в которых возможна неединственность стационарных режимов,— один из фундаментальных вопросов математической теории химических реакторов, так же как и теории теплового взрыва и теории распространения пламени. Этому вопросу посвящено большое количество исследований (например, [1–6]). Анализ оказывается сравнительно простым лишь в случае реакторов полного перемешивания и полного вытеснения. В первом случае число стационарных режимов определяется числом решений алгебраического или трансцендентного уравнения [7], во втором — режим всегда оказывается единственным, так как соответствующая математическая задача есть задача Коши и имеет единственное решение [8]. В более общем случае реактора с продольным перемешиванием даже в случае одномерного приближения и одной химической реакции решение вопроса о числе стационарных решений двухточечной краевой задачи, описывающей тепло- и массообмен в реакторе, как правило, не может быть получено асимптотическими методами.

Во многих работах для реакторов с продольным перемешиванием предлагались различные приближенные критерии существования единственного стационарного режима (например, [9–11]). Однако область применимости и точность этих критериев весьма ограничены. В связи с этим при определении числа стационарных режимов работы химических реакторов с продольным перемешиванием большое значение приобретают численные методы. Примером достаточно полного многопараметрического численного анализа существования и числа стационарных режимов являются работы [12–14], в которых рассматривался одномерный проточный реактор с продольным перемешиванием с реакцией первого порядка.

В данной работе путем численного анализа проведено полное исследование вопроса о числе стационарных решений для одномерного изотермического проточного реактора с продольным перемешиванием в случае одной химической реакции, когда скорость химической реакции зависит от концентрации по закону

$$f(c) = k_1 c / (1 + k_2 c)^2,$$

который, в частности, применяется для модельного описания гидрогенизации этилена [3]. Полученные результаты использованы для оценки применимости известных аналитических критериев единственности. Отметим, что в частном случае идеального перемешивания ( $Pe = 0$ ) вопрос единственности решения исследован в [3, 6]. Результаты [3, 6] следуют из установленных в данной работе при  $Pe = 0$ .

В безразмерных переменных уравнения и граничные условия для концентрации реагента в проточном одномерном изотермическом реакторе с реакцией указанного типа можно записать в следующем виде:

$$\frac{1}{Pe} \frac{d^2c}{dx^2} - \frac{dc}{dx} - f(c) = 0, \quad f(c) = \frac{k_1 c}{(1 + k_2 c)^2}, \quad (1)$$

$$x = 0: \quad \frac{1}{Pe} \frac{dc}{dx} = c - 1, \quad (2)$$

$$x = 1: \quad \frac{dc}{dx} = 0. \quad (3)$$

Здесь  $c = c/c_0$ ;  $x = X/L$ ;  $Pe = uL/D$ ;  $k_1 = Lk/uc_0$ ;  $X$  — пространственная координата;  $L$  — длина реактора;  $D$  — эффективный коэффициент диффузии;  $u$  — скорость потока в реакторе;  $k_1$  и  $k_2$  — кинетические константы.

Для численного определения числа стационарных решений задачи (1)–(3) использовался метод стрельбы. Уравнение (1) интегрировалось на отрезке  $[0, 1]$  методом Рунге — Кутты с точностью  $|\varepsilon| < 10^{-5}$ , причем счет начинался с правого конца  $x = 1$ , интегрирование в противоположном направлении может привести к развитию неустойчивости [15]. В систему (1)–(3) входят три независимых параметра  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $Pe$ , значения которых определяют существование одного, двух или трех решений. Цель данной работы — определить зависимость числа решений от этих параметров.

На рис. 1 построены зависимости  $k_2$  от концентрации на выходе  $c(1)$  при фиксированном значении  $Pe = 0,1$ , кривым 1–5 соответствуют  $k_1 = 100, 90, 50, 35, 10$ . Видно, что для  $k_1 = 50$  (в диапазоне  $11,8 < k_2 < 13,4$ ) существует три решения, с увеличением  $k_1$  этот диапазон расширяется.

На рис. 2 представлена зависимость  $k_1$  от  $k_2$  при различных значениях  $Pe$ . В области между кривыми 1 при  $Pe = 0,1$  существует три стационарных режима, на самих кривых — два решения, вне — одно, причем выше области неединственности реализуется единственное стационарное решение, близкое к нулю. Например, на рис. 1, 2 при  $k_1 = 90$  для  $0 < k_2 < 16,6$  максимальное значение  $c(1) \approx 2 \cdot 10^{-2}$ . Интересно заметить, что область неединственности начинается с точки ветвления  $A$ , где  $k_1 = 32$ ,  $k_2 = 9$ .

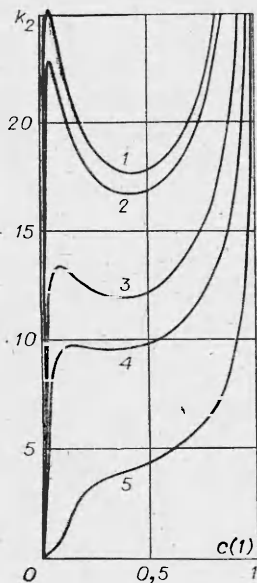


Рис. 1.

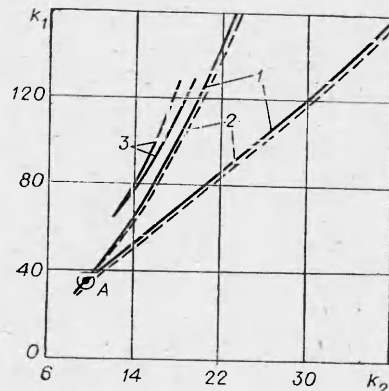


Рис. 2.

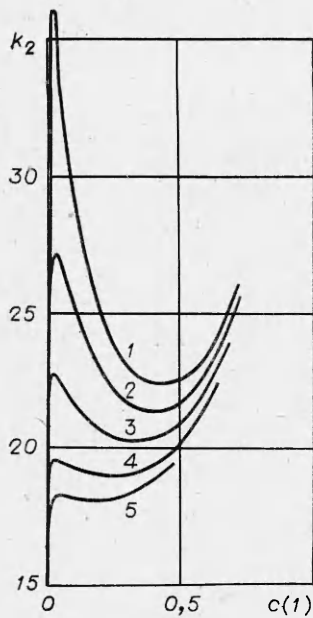


Рис. 3.

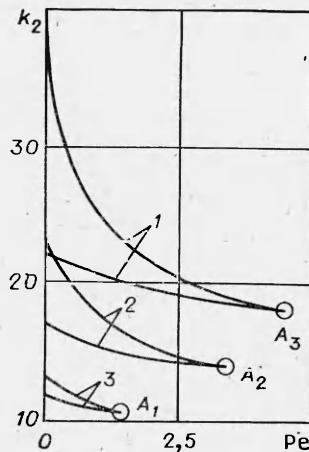


Рис. 4.

(точка трифуркации), и остается незамкнутой при больших  $k_1$  и  $k_2$ . С увеличением  $Pe$  область неединственности сужается и смещается в сторону меньших  $k_2$ . На рис. 2 кривые 3 ограничивают область неединственности для  $Pe = 2$ .

Зависимости  $k_2$  от  $c(1)$  при  $k_1 = 150$  показаны на рис. 3. Кривые 1—5 соответствуют значениям  $Pe = 0,1, 0,6, 1,5, 3, 4,5$ . Видно, что с увеличением  $Pe$  область неединственности резко уменьшается. На рис. 4 представлена параметрическая зависимость  $k_2(Pe)$  для  $k_1 = 110, 90, 50$  (кривые 1—3). В отличие от области неединственности в плоскости  $k_1(k_2)$ , изображенной на рис. 2, в плоскости  $k_2(Pe)$  эта область ограничена, но с ростом  $k_1$  она увеличивается ( $A_1, A_2, A_3$  — точки трифуркации).

Зная несколько сечений  $k_2(Pe)$  для разных  $k_1$  и  $k_2(k_1)$  для разных  $Pe$ , построим область неединственности в трехмерном пространстве  $k_1, k_2, Pe$ . Предварительно целесообразно найти область неединственности для реактора идеального перемешивания ( $Pe = 0$ ). В принятых обозначениях уравнение, описывающее проточный реактор полного перемешивания, имеет вид

$$1 - c - f(c) = 0.$$

Область неединственности при  $Pe = 0$  изображена на рис. 2 штриховой линией (кривые 2).

Окончательные результаты определения областей с различным числом стационарных решений в трехмерной области  $k_1, k_2, Pe$  представлены на рис. 5. Для значений параметров  $k_1, k_2, Pe$ , лежащих внутри трехмерной фигуры, существует три решения, для лежащих на граничных поверхностях — два и для всех других положительных значений — одно. Как видно из рисунка, в рамках рассматриваемой модели реактора уже при относительно небольших числах Пекле ( $k_1 = 110, k_2 = 30, Pe > 4$ )

существует единственное решение; с увеличением  $Pe$  единственность сохраняется.

Следует отметить, что роль численных методов при определении числа решений весьма велика. В связи со стремлением к сокращению времени счета особое значение приобретают приближенные аналитические оценки границ областей неединствен-

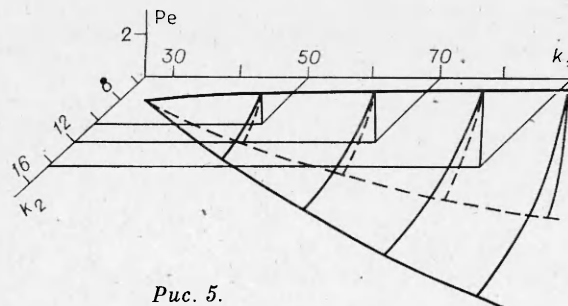


Рис. 5.

ности. Оценим точность и пределы применимости существующих аналитических критериев единственности решения.

Следует отметить, что в литературе известны лишь аналитические оценки достаточных условий существования единственного решения рассматриваемой математической задачи. Наиболее распространенный критерий существования единственного решения [7, 11] имеет вид

$$\sup (F'(c) - Pe^2/4) \leq 0, \quad F(c) = -f(c)Pe. \quad (4)$$

В рассматриваемом здесь случае имеем

$$-k_1(1 - k_2c)/(1 + k_2c)^3 \leq Pe/4. \quad (5)$$

Видно, что для  $c < 1/k_2$  всегда существует единственное решение, поскольку левая часть уравнения (5) отрицательна. По рис. 1 можно проследить, что действительно для любого  $k_1$  при  $c(1) < 1/k_2$  существует единственное решение, близкое к нулю. Для  $1/k_2 < c(1) < 1$  имеем

$$Pe > 4k_1(k_2c - 1)/(k_2c + 1)^3. \quad (6)$$

Вычислим значение числа Пекле по формуле (6) для точек трифуркации  $A_1$ ,  $A_2$  и  $A_3$  на рис. 4. Критерий (4) не очень удобен для использования, так как в него входит концентрация  $c$ , которая изменяется от  $1/k_2$  до 1, но в точках трифуркации ее можно оценить, исходя из рисунков типа 1 и 3. Результаты расчета и вычислений по формуле (6) представлены в таблице. Видно, что критерий (4) дает удовлетворительное совпадение с результатами численного счета.

Известно также другое условие единственности [8]:

$$\sup [F'(c) - Pe^2/4] < \mu_1, \quad \mu_1 = \lambda_1/Pe + Pe/4, \quad (7)$$

где  $\lambda_1$  — корень уравнения

$$\operatorname{tg} \lambda = \frac{\lambda Pe}{\lambda^2 - Pe^2/4}. \quad (8)$$

Для  $Pe = 2$   $\lambda_1 = 1,3065$ , тогда  $\mu_1 = 1,15325$ . Из (8) следует

$$k_1 < (\mu_1 + Pe^2/4) \cdot (k_2c + 1)^3 / (k_2c - 1)Pe. \quad (9)$$

Для  $k_2 = 14$  формула (9) дает  $k_1 < 47$ , в то время как численный счет —  $k_1 \leq 80$  (см. рис. 2, 3). Расхождение результатов такое же, как и в случае условия (4), хотя условие (7) по методу вывода более точное. Объясняется это неким произволом при выборе концентрации  $0 < c < 1$ .

В [16] предложен более слабый критерий единственности:

$$c \cdot d \ln F(c) / dc \leq 1, \quad (10)$$

левая часть которого в рассматриваемом случае приводит к выражению

$$c \frac{1}{F} \frac{dF}{dc} = \frac{1 - k_2c}{1 + k_2c}. \quad (11)$$

Ввиду положительности  $k_2$  и  $c$  отношение (11) всегда меньше единицы, и, согласно (10), всегда должно существовать единственное решение. Расчеты и предыдущие критерии показывают, что условием (9) нельзя оценивать область неединственности.

Условие единственности, предложенное в [17, 18], в данном случае непригодно, поскольку оно предполагает существование единственного решения для соответствующего реактора полного перемешивания.

Можно заключить, что существующие аналитические критерии полезны лишь при грубой оценке границ областей единственности, однако их точность невысока, поскольку они включают значение концентрации, которое изменяется в пределах от нуля до единицы и сильно влияет на границы области единственности.

Поступила в редакцию 4/VI 1982

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Б. Зельдович. ЖФХ, 1948, 22, 1.
2. C. V. Heerden. Ind. Engng. Chem., 1953, 45, 1249.
3. T. Matsura, M. Kato. Chem. Engng. Sci., 1967, 22, 171.
4. В. П. Доронин, М. Г. Слинько, В. С. Шепелев. ТОХТ, 1978, 12, 4.
5. J. Sinkule, J. Votruba e. a. Chem. Engng. Sci., 1976, 3, 1.
6. P. F. Marconi and N. Vatistas. Chem. Engng. Sci., 1980, 35, 2305.
7. Д. Перлмуттер. Устойчивость химических реакторов. Л.: Химия, 1976.
8. Chemical Reactor Theory (Ed. L. Lapidus and N. Amundson) Prentice — Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1977.
9. Yu. Gupato and Yu. Ryazatsev. Chem. Engng. Sci., 1969, 24, 1441.
10. T. C. Ho. Chem. Engng. Sci., 1980, 35, 867.
11. V. Hlavacek and H. Hofmann. Chem. Engng. Sci., 1970, 25, 173.
12. V. Hlavacek and H. Hofmann. Chem. Engng. Sci., 1970, 25, 187.
13. V. Hlavacek, H. Hofmann, M. Kubicek. Chem. Engng. Sci., 1971, 26, 1629.
14. Kubicek, H. Hoffmann, V. Hlavacek. Chem. Engng. Sci., 1979, 34, 593.
15. A. Varma, C. Georgakis e. a. Methods in Appl. Mech. and Engng, 1976, 8, 319.
16. D. Luss. Chem. Engng. Sci., 1968, 23, 1249.
17. Т. И. Зеленик. Дифференциальные уравнения, 1966, 2, 206.
18. Т. И. Зеленик. Дифференциальные уравнения, 1967, 3, 20.

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВСЕХ СТАЦИОНАРНЫХ РЕШЕНИЙ УРАВНЕНИЙ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ С ПОМОЩЬЮ МОДИФИЦИРОВАННОГО МЕТОДА ИСКЛЮЧЕНИЯ. I. АЛГОРИТМ

*Л. А. Айзенберг, В. И. Быков, А. М. Кытманов*  
(Красноярск)

К настоящему времени известно достаточно много химических реакций, в которых экспериментально найдены критические явления (в том числе множественность стационарных состояний) в кинетической области, например окисление водорода [1], гидрирование CO [2], окисление  $\text{NH}_3$  и  $\text{SO}_2$  [3, 4], разложение  $\text{NH}_3$  [5] и др. (см. обзоры [6—12]). С математической точки зрения это означает, что соответствующие кинетические модели имеют несколько стационарных решений. Среди них могут быть как устойчивые, так и неустойчивые. Последние также важно знать при анализе кинетических уравнений.

Как показали последние исследования (см., например, [13—17]), уравнения химической кинетики, отвечающие уже достаточно простым нелинейным механизмам реакций (в том числе гетерогенных каталитических), могут иметь несколько стационарных решений. Условия возникновения критических эффектов, связанные с особенностями структуры схемы химических превращений, изучались в [18—21]. Однако наряду с этими условиями важно уметь находить и сами решения, причем все. Стандартные численные методы решения систем нелинейных уравнений, основанные на различного рода итерационных процедурах, как правило, хорошо работают лишь в том случае, когда начальное приближение выбрано уже достаточно близко к корню системы. Дополнительные трудности возникают при поиске решений, характеристика устойчивости которых имеет тип «седло». Большие возможности дают методы, основанные на движении по параметру [22, 23]. Однако и они не гарантируют отыска-