Вычислительные технологии **Том 6, № 2, 2001**

ОЦЕНКА УСЛОВИЯ КВАЗИСТАЦИОНАРНОСТИ СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ КАТАЛИЗАТОРА В КИПЯЩЕМ СЛОЕ

В. П. Гаевой
Институт математики им. С. Л. Соболева СО РАН
Новосибирск, Россия
e-mail: gaev@math.nsc.ru

The estimates of solution behavior have been obtained for singularly disturbed boundary-value problem describing the process of catalysis in a fluidized bed depending on the coefficients of equations and the estimates of the difference in solution of a singularly disturbed and the corresponding degenerate problem.

Введение

В настоящее время имеется большое число работ по математическому моделированию каталитических процессов в кипящем (псевдоожиженном) слое, в которых применяются модели, учитывающие влияние реакционной среды на нестационарное состояние активной поверхности катализатора. Впервые такая модель рассмотрена в [1], подробный обзор работ содержится в [2]. Такие модели представляют собой систему интегро-дифференциальных уравнений, описывающих изменение концентраций веществ в газовой фазе, и вырождающегося дифференциального уравнения Колмогорова переменного эллиптико-параболического типа, описывающего плотность распределения числа частиц по состоянию их каталитически активной поверхности. Такие модели недостаточно полно исследованы с точки зрения как корректности постановки задачи, так и их эффективного численного решения. Трудности, возникающие при их численном решении, обусловлены, с одной стороны, изменением направления параболичности уравнения Колмогорова, а с другой — наличием малого параметра при старшей производной и большими градиентами решения. Вместе с тем при обращении в нуль коэффициента диффузии в уравнении Колмогорова задача вырождается в систему обыкновенных дифференциальных уравнений с начальными данными, которая представляет собой математическую модель каталитического процесса в кипящем слое со стационарным состоянием катализатора. В этом случае численное решение задачи не вызывает существенных трудностей.

Целью данной работы является получение оценок близости решений вырожденной и сингулярно возмущенной задач в зависимости от параметров математической модели. Эти оценки позволяют определить условия квазистационарности состояния катализатора, т. е. условия, при выполнении которых для расчета каталитических процессов в кипящем слое можно использовать более простые математические модели со стационарным состоянием катализатора.

1. Постановка задачи

Для выявления характера зависимости условия квазистационарности процесса от параметров математической модели рассматривается типичная двухстадийная каталитическая реакция первого порядка по промежуточному веществу со следующими скоростями стадий [3]:

$$r_1(c,z) = k_1 c(1-z)\,, \quad r_2(c,z) = k_2 z\,,$$

где c, z — безразмерные концентрации веществ в газовой фазе и на поверхности катализатора соответственно; k_1, k_2 — константы скоростей реакций.

В качестве математической модели процесса в слое используется модель идеального вытеснения в газовой фазе [4], учитывающая влияние реакционной среды на состояние катализатора при диффузионном движении частиц по высоте слоя [1, 2, 5].

При сделанных предположениях математическая модель каталитического процесса в кипящем слое имеет вид

$$\frac{dc(l)}{dl} = -Ak_1 c(l) \int\limits_0^1 (1-z) f(l,z)\, dz\,, \tag{1}$$

$$c(0) = c_0 \geq 0\,,$$

$$D\,\frac{\partial^2 f(l,z)}{\partial l^2} = \frac{\partial}{\partial z}(r(c,z) f(l,z))\,, \tag{2}$$

$$r(c,z) = k_1 c(l)(1-z) - k_2 z\,, \quad 0 < l < L\,, \quad 0 < z < 1\,,$$

$$\left.\frac{\partial f}{\partial l}\right|_{l=0} = 0\,, \quad \left.\frac{\partial f}{\partial l}\right|_{l=L} = 0\,, \tag{3}$$

$$r(c,0) f(l,0) = 0\,, \quad r(c,1) f(l,1) = 0\,, \tag{4}$$

$$f(l,z) \geq 0\,, \quad \int\limits_0^1 f(l,z)\, dz = 1\,, \tag{5}$$

где k_1, k_2, A, L, D — положительные константы, являющиеся параметрами математической модели.

Замечание 1. Функция $r(c(l),z)$, входящая в уравнение (2), изменяет свой знак внутри области $0 \leq l \leq L$, $0 \leq z \leq 1$, и уравнение (2) является дифференциальным уравнением переменного типа [6]. При $0 \leq z < z^0(l)$ уравнение (2) параболическое, а при $z^0(l) < z \leq 1$ обратнопараболическое, где

$$z^0(l) = \frac{k_1 c(l)}{k_1 c(l) + k_2} \quad — \tag{6}$$

уравнение кривой перемены типа уравнения (2), которое при $c_0 > 0$ удовлетворяет неравенствам

$$0 < z^0(l) \leq \frac{k_1 c_0}{k_1 c_0 + k_2} < 1, \quad -\frac{k_1 c_0}{k_1 c_0 + k_2} \leq z^0_l(l) < 0.$$

Для слоя с неподвижными частицами катализатора ($D = 0$) уравнение (2) вырождается в обыкновенное дифференциальное уравнение с дополнительными условиями (4), (5) и его решением является дельта-функция $f(l) = \delta(z - z^0(l))$, где функция $z^0(l)$ задана равенством (6).

Подставляя полученное выражение для функции $f(l)$ в правую часть уравнения (1), получим математическую модель процесса в слое со стационарным состоянием поверхности катализатора

$$\frac{dc^0(l)}{dl} = -\frac{Ak_1k_2c^0(l)}{k_1c^0(l) + k_2}\,, \tag{7}$$

$$c^0(0) = c_0\,.$$

Определение. *Пусть функции $c(l)$ и $c^0(l)$ являются решениями задач (1)–(5) и (7) соответственно, тогда состояние поверхности катализатора в кипящем слое считается квазистационарным, если выполнено неравенство*

$$\max \frac{|c(l) - c^0(l)|}{c_0} \le \varepsilon_0 \tag{8}$$

(ε_0 — некоторая заданная малая величина).

Замечание 2. Значение величины ε_0 определяется требованиями, предъявляемыми к точности математической модели, которые могут зависеть как от точности экспериментальных данных, так и от физико-химических и технологических параметров каждого конкретного каталитического процесса. Чаще всего значение ε_0 выбирается равным величине относительной погрешности измерения концентраций веществ в газовой фазе. Различные варианты определения понятия квазистационарности состояния поверхности катализатора в кипящем слое с точки зрения химиков-технологов даны в работах [2, 7].

2. Оценка условия квазистационарности

Введем в рассмотрение новую независимую переменную $x = Ak_1l$ и новые искомые функции

$$u(x) = \frac{k_1c(l)}{k_2}\,, \quad v(x) = \int_0^1 zf(l,z)\,dz\,.$$

Тогда уравнение (1) запишется в виде

$$\frac{du(x)}{dx} = -u(x)(1 - v(x))\,, \tag{9}$$

$$u(0) = u_0\,,$$

где $u_0 = (k_1c_0)/k_2 \ge 0$.

Умножая уравнение (2) и граничные условия (3) на z и интегрируя затем по z от 0 до 1, после введения новых переменных и соответствующих преобразований получим

$$\varepsilon^2\, v_{xx} - (1 + u(x))v + u(x) = 0\,,\ x \in (0, b), \tag{10}$$

$$v_x(0) = 0\,, \quad v_x(b) = 0\,, \tag{11}$$

где

$$\varepsilon^2 = \frac{DA^2k_1^2}{k_2}\,, \quad b = Ak_1L\,.$$

При $\varepsilon = 0$ задача (9)–(11) вырождается в задачу Коши

$$\frac{du^0(x)}{dx} = -\frac{u^0(x)}{1+u^0(x)}\,, \tag{12}$$

$$u^0(0) = u_0\,,$$

$$v^0(x) = \frac{u^0(x)}{1+u^0(x)}\,. \tag{13}$$

Лемма 1. *Для решения задачи (9)–(11) справедливы следующие оценки:*

$$0 \le u(x) \le u_0\,, \quad 0 \le v(x) \le \frac{u_0}{1+u_0}, \tag{14}$$

$$-u_0 \le u_x(x) \le 0\,, \quad -\frac{u_0}{1+u_0} \le v_x(x) \le 0\,.$$

Доказательство. Из уравнения (9) следует, что $u(x) \ge 0$ при $u_0 \ge 0$. Применяя принцип максимума [8] к решению краевой задачи (10), (11) и учитывая, что $u(x) \ge 0$, получим оценку

$$0 \le v(x) \le \max\frac{u(x)}{1+u(x)} \le 1\,. \tag{15}$$

Из уравнения (9) и оценки (15) следует

$$0 \le u(x) \le u_0\,, \quad -u_0 \le u_x(x) \le 0\,. \tag{16}$$

Подставляя оценку для $u(x)$ в (15), получим

$$0 \le v(x) \le \frac{u_0}{1+u_0}\,.$$

Дифференцируя уравнение (10) по x, с учетом уравнения (9) придем к краевой задаче для функции $v_x(x)$:

$$\varepsilon^2 v_{xxx} - (1+u)v_x = u(1-v)^2\,,$$

$$v_x(0) = 0\,, \quad v_x(b) = 0\,.$$

Применяя принцип максимума к решению этой задачи, запишем

$$-\max\frac{u(x)(1-v(x))^2}{1+u(x)} \le v_x(x) \le 0\,.$$

Из этой оценки и оценок (15), (16) следует

$$-\frac{u_0}{1+u_0} \le v_x(x) \le 0\,.$$

Лемма 2. *Пусть функции $u(x)\,, v(x)$ являются решением задачи (9)–(11), тогда значение функции $u(x)$ в точке $x = b$ не зависит от ε и при любом значении ε для всех $x \in [0,b]$ справедливы оценки*

$$0 \le u_0 - u(x) \le \frac{u_0 b}{1+u_0}\,. \tag{17}$$

Доказательство. Пусть $y = \int\limits_0^b v(x)dx$, тогда, решая уравнение (9), получим

$$u(b) = u_0 e^{y-b}.$$

Складывая уравнения (9) и (10) и интегрируя полученное при этом равенство по x от 0 до b, с учетом граничных условий (11) придем к равенству

$$u_0 - u(b) = \int\limits_0^b v(x)dx = y\,.$$

Подставляя в него выражение для $u(b)$, получим уравнение относительно y:

$$F(y) = u_0(1 - e^{y-b}) - y = 0\,.$$

Так как $F(y)$ — монотонно убывающая функция со значениями $F(0) > 0$ и $F(b) < 0$, то уравнение имеет единственное решение $y \in (0, b)$ и это решение не зависит от ε. Следовательно, от ε не зависит значение $u(b)$, $u(b) = u^0(b)$, где $u^0(x)$ является решением уравнения (12). Интегрируя уравнение (12) по x от 0 до b и учитывая, что $u^0(x) \le u_0$, получим

$$u_0 - u^0(b) = \int\limits_0^b \frac{u^0(x)}{1 + u^0(x)}dx \le \frac{u_0 b}{1 + u_0}\,.$$

Отсюда, учитывая, что $u^0(b) = u(b) \le u(x) \le u_0$, получим неравенства (17).

Лемма 3. *Пусть функции $u(x)$ и $v(x)$ являются решением краевой задачи (9) – (11), тогда функция $v(x)$ может быть представлена в виде*

$$v(x) = v^1(x) + \varepsilon p(x) + \varepsilon^2 w(x)\,, \tag{18}$$

где

$$v^1(x) = \frac{u(x)}{1 + u(x)}\,,$$

а для функций $p(x)$ и $w(x)$ справедливы оценки

$$-\frac{u_0}{1 + u_0}V_0(x) \le p(x) \le \frac{u_0}{1 + u_0}V_1(x)\,, \quad \max|w(x)| \le \frac{2u_0}{1 + u_0}\,,$$

$$V_0(x) = \frac{\cosh((b - x)/\varepsilon)}{\sinh(b/\varepsilon)}\,, \quad V_1(x) = \frac{\cosh(x/\varepsilon)}{\sinh(b/\varepsilon)}\,.$$

Доказательство. Представим решение краевой задачи (10), (11) в виде

$$v(x) = v^1(x) + \varepsilon p^0(x) + \varepsilon p^1(x) + \varepsilon^2 w(x)\,,$$

где функции $p^0(x)$, $p^1(x)$, $w(x)$ являются соответственно решениями краевых задач

$$\varepsilon^2 p^0_{xx}(x) - (1 + u)p^0(x) = 0\,,$$

$$p^0_x(0) = -\varepsilon^{-1} v^1_x(0)\,, \quad p^0_x(b) = 0\,; \tag{19}$$

$$\varepsilon^2 p^1_{xx}(x) - (1+u)p^1(x) = 0\,,$$
$$p^1_x(0) = 0\,, \quad p^1_x(b) = -\varepsilon^{-1} v^1_x(b)\,; \tag{20}$$
$$\varepsilon^2 w_{xx}(x) - (1+u)w(x) = -v^1_{xx}(x)\,,$$
$$w_x(0) = 0\,, \quad w_x(b) = 0\,. \tag{21}$$

Дифференцируя функцию $v^1(x)$ по x, с учетом уравнения (9) получим

$$v^1_x(x) = -\frac{u(x)(1-v(x))}{(1+u(x))^2}\,,$$

$$v^1_{xx}(x) = \frac{u(x)(1-u(x))(1-v(x))^2}{(1+u(x))^3} + \frac{u(x)v_x(x)}{(1+u(x))^2}\,.$$

Отсюда с учетом оценок (14) следует

$$-\frac{u_0}{1+u_0)} \le v^1_x(x) \le 0\,, \tag{22}$$

$$\max |v^1_{xx}(x)| \le \frac{2u_0}{1+u_0}\,. \tag{23}$$

Рассмотрим краевую задачу (19). Так как $v^1_x(0) \le 0$, то $p^0_x(0) \ge 0$. Из принципа максимума для краевой задачи (19) следует, что $p^0(x) \le 0$. Подставляя функцию $Z^0(x) = p^0(x) - v^1_x(0)V_0(x)$ в уравнение и граничные условия краевой задачи (19), получим краевую задачу

$$\varepsilon^2 Z^0_{xx}(x) - (1+u)Z^0(x) = u(x)v^1_x(0)V^0(x)\,, \tag{24}$$
$$Z^0_x(0) = 0\,, \quad Z^0_x(b) = 0\,.$$

Согласно ранее доказанному, правая часть уравнения (24) неположительна, поэтому из принципа максимума для краевой задачи (24) следует, что $Z^0(x) \ge 0$. Отсюда, учитывая оценку (22) и неравенство $p^0(x) \le 0$, получим оценку

$$-\frac{u_0}{1+u_0}V_0(x) \le p^0(x) \le 0\,. \tag{25}$$

Рассмотрим краевую задачу (19). Так как $v^1_x(b) \le 0$, то $p^1_x(b) \ge 0$. Из принципа максимума для краевой задачи (20) следует, что $p^1(x) \ge 0$. Подставляя функцию $Z^1(x) = p^1(x) + v^1_x(b)V_1(x)$ в уравнение и граничные условия краевой задачи (20), запишем

$$\varepsilon^2 Z^1_{xx}(x) - (1+u)Z^1(x) = -u(x)v^1_x(b)V^1(x)\,, \tag{26}$$

$$Z^1_x(0) = 0\,, \quad Z^1_x(b) = 0\,.$$

Согласно ранее доказанному, правая часть уравнения (26) неотрицательна, поэтому из принципа максимума для краевой задачи (26) следует, что $Z^1(x) \le 0$. Отсюда, учитывая оценку (22) и неравенство $p^1(x) \ge 0$, получим оценку

$$0 \le p^1(x) \le \frac{u_0}{1+u_0}V_1(x)\,. \tag{27}$$

Объединяя оценки (25), (27), найдем оценки для функции $p(x) = p^0(x) + p^1(x)$:

$$-\frac{u_0}{1+u_0} V_0(x) \leq p(x) \leq \frac{u_0}{1+u_0} V_1(x)\,. \tag{28}$$

Из принципа максимума для краевой задачи (21) следует оценка

$$\max|w(x)| \leq \max \frac{|v^1_{xx}(x)|}{1+u(x)}\,.$$

Отсюда, учитывая оценку (23) и неравенство $u(x) \geq 0$, получим оценку

$$\max|w(x)| \leq \frac{2u_0}{1+u_0}\,. \tag{29}$$

Лемма 4. *Для разности решений краевой задачи (9) – (11) и задачи (12), (13) справедливы оценки*

$$\max|u(x) - u^0(x)| \leq \frac{\varepsilon^2 u_0^2}{1+u_0}(1+2b)\,, \tag{30}$$

$$\max|v(x) - v^0(x)| \leq \frac{\varepsilon u_0}{1+u_0}(V_0(x) + V_1(x) + 2\varepsilon + \varepsilon u_0(1+2b))\,. \tag{31}$$

Доказательство. Подставляя выражение для функции $v(x)$ в виде равенства (18) в уравнение (9), получим уравнение

$$u_x(x) = -\frac{u(x)}{1+u(x)} + u(x)(\varepsilon p(x) + \varepsilon^2 w(x)).$$

Вычитая из этого уравнения уравнение (12), придем к задаче Коши

$$z_x(x) = -a(x)\,z(x) + \varepsilon u(x)(p(x) + \varepsilon w(x))\,,$$

$$(0) = 0\,,$$

где

$$z(x) = u(x) - u^0(x)\,; \quad a(x) = \frac{1}{(1+u(x))(1+u^0(x))}\,.$$

Решение этой задачи представим в виде

$$z(x) = \varepsilon z_1(x) + \varepsilon^2 z_2(x)\,,$$

где

$$z_1(x) = \int\limits_0^x u(\xi)p(\xi)\exp(\varphi(\xi) - \varphi(x))d\xi\,;$$

$$z_2(x) = \int\limits_0^x u(\xi)w(\xi)\exp(\varphi(\xi) - \varphi(x))d\xi\,;$$

$$\varphi(x) = \int\limits_0^x a(\xi)d\xi\,.$$

Из интегрального выражения для $z_1(x)$, используя неравенства $0 < \exp(\varphi(\xi) - \varphi(x)) \le 1$ и учитывая оценки (14), (28), получим

$$-\frac{u_0^2}{1+u_0}\int\limits_0^x V_0(\xi)d\xi \le z_1(x) \le \frac{u_0^2}{1+u_0}\int\limits_0^x V_1(\xi)d\xi\,.$$

Отсюда, учитывая, что

$$\int\limits_0^x V_0(\xi)d\xi \le \int\limits_0^b V_0(\xi)d\xi = \varepsilon\,, \quad \int\limits_0^x V_1(\xi)d\xi \le \int\limits_0^b V_1(\xi)d\xi = \varepsilon\,,$$

найдем оценку

$$\max|z_1(x)| \le \frac{\varepsilon u_0^2}{1+u_0}\,.$$

Из интегрального выражения для $z_2(x)$ и оценок (14), (29) следует оценка

$$\max|z_2(x)| \le \frac{2u_0^2}{1+u_0}b\,.$$

Подставляя оценки для $z_1(x)$ и $z_2(x)$ в выражение для $z(x)$ и учитывая, что $z(x) = u(x) - u^0(x)$, получим оценку (30). Вычитая из равенства (18) равенство (13), запишем

$$v(x) - v^0(x) = \frac{u(x)}{1+u(x)} - \frac{u^0(x)}{1+u^0(x)} + \varepsilon p(x) + \varepsilon^2 w(x)\,. \tag{32}$$

Из последнего равенства и оценок (28) – (30) следует оценка (31).

Теорема 1. *Для разности решений краевой задачи (9) – (11) и задачи (12), (13) справедливы оценки*

$$\max|u(x) - u^0(x)| \le \frac{u_0}{1+u_0}\min\{\varepsilon^2 u_0(1+2b), b\}\,, \tag{33}$$

$$\max|v(x) - v^0(x)| \le \frac{u_0}{1+u_0}(\varepsilon(V_0(x)+V_1(x)) + 2\varepsilon^2 + \min\{\varepsilon^2 u_0(1+2b), b\}\,. \tag{34}$$

Доказательство. Из оценок (17), справедливых при любом $\varepsilon \ge 0$, следует

$$\max|u(x) - u^0(x)| \le \frac{u_0 b}{1+u_0}\,.$$

Объединяя последнюю оценку и оценку (30), получим оценку (33). Оценка (34) следует из утверждений леммы 3, равенства (32) и оценки (33).

Заключение

Поделив обе части неравенства (33) на u_0, после перехода к первоначальным переменным получим

$$\max\frac{|c(l) - c_0(l)|}{c_0} \le \frac{k_1}{k_2(k_1c_0+k_2)}\,\min\{DA^2k_1^2c_0(1+2k_1AL), k_2^2AL)\}\,.$$

Из последней оценки следует, что состояние поверхности катализатора в слое можно считать квазистационарным, если выполнено неравенство

$$\frac{k_1}{k_2(k_1c_0+k_2)}\,\min\{DA^2k_1^2c_0(1+2k_1AL), k_2^2AL)\} \le \varepsilon_0\,.$$

Список литературы

[1] Кузнецов Ю. И., Махоткин О. А., Слинько М. Г. Моделирование химических процессов в псевдоожиженном слое при нестационарном состоянии катализатора // Докл. АН СССР. 1972. Т. 207, № 1. С. 145–148.

[2] Покровская С. А., Гаевой В. П., Садовская Е. М. и др. Математическое моделирование процессов в кипящем слое с учетом нестационарного состояния катализатора // Математическое моделирование каталитических реакторов. Новосибирск: Наука, 1989. С. 85–106.

[3] Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967.

[4] Кунии Д., Левеншпиль О. Промышленное псевдоожижение. М.: Химия, 1976.

[5] Гаевой В. П. Анализ математических моделей процессов в кипящем слое с нестационарным состоянием катализатора // Математическое моделирование каталитических реакторов. Новосибирск: Наука, 1989. С. 75–84.

[6] Ларькин Н. А., Новиков В. А., Яненко Н. Н. Нелинейные уравнения переменного типа. Новосибирск: Наука, 1983.

[7] Носков А. С., Чумаченко В. А., Матрос Ю. Ш. О влиянии химической нестационарности на каталитические процессы в псевдоожиженном слое // Теоретические основы хим. технологии. Т. 16, № 3. С. 336–342.

[8] Берс Л., Джон Ф., Шехтер М. Уравнения с частными производными. М.: Мир, 1966.

Поступила в редакцию 19 февраля 1999 г.
в переработанном виде — 19 декабря 2000 г.