УДК 541.124/128

В.И. Быков[1], *С.Б. Цыбенова*[2]

Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия (1)
Российский государственный социальный университет, Москва, Россия (2)

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМОКИНЕТИЧЕСКИХ ОСЦИЛЛЯТОРОВ

АННОТАЦИЯ

Приведена серия базовых моделей термокинетических осцилляций, наблюдаемых в процессах тепломассопереноса с химическими реакциями. Модели являются в определенном смысле простейшими как по нелинейности, так и по размерности фазового пространства. Развитая техника параметрического анализа позволяет аналитически и численно получать условия бифуркаций числа и устойчивости стационарных состояний.

1. ВВЕДЕНИЕ

Хорошо известно, что в кинетической области химические реакции в изотермических условиях могут характеризоваться существенно нелинейными зависимостями [1, 2]. Вместе с тем многие процессы фазовых и химических превращений идут с заметными тепловыми эффектами. В связи с этим исследование динамических и нелинейных свойств таких процессов должно проводиться с учетом изменения температуры. При этом даже в предположении идеального смешения сочетание температурной и кинетической нелинейностей может привести к существенному усложнению наблюдаемой динамики процесса. Например, если кинетическая подсистема допускает множественность стационарных состояний, то учет изменения температуры может привести в системе в целом к автоколебаниям. Если же кинетическая подсистема является осциллятором, то система может демонстрировать достаточно сложные апериодические режимы. Построение и анализ соответствующих математических моделей осуществляется с использование техники параметрического анализа [3– 5].

В данной работе предложена серия относительно простых термокинетических моделей, допускающих множественность стационарных состояний; автоколебания и сложные апериодические режимы; развита техника их параметрического анализа, включающая построение зависимостей стационарных состояний от параметров, определение условий бифуркаций числа и устойчивости стационарных состояний, построение параметрических, фазовых, временных зависимостей исходной динамической модели.

Используемая процедура параметрического анализа является локальной. В ее рамках исследуются лишь бифуркации числа и устойчивости стационарных состояний. Однако результаты уже такого параметрического анализа дают достаточно много информации о поведении исследуемых моделей.

2. ТЕРМОКИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Рассматриваются математические модели вида:

$$\frac{dx}{dt} = \Sigma\gamma_s w_s(x,T), \qquad (1)$$

$$\rho C_p V \frac{dT}{dt} = \Sigma(\Delta H_s) w_s(x,T) + \alpha(T_o - T), \qquad (2)$$

Динамическая система (1),(2) состоит из двух подсистем: уравнений химической кинетики (кинетическая подсистема) и уравнения теплового баланса (2). Механизм сложной химической реакции задает стехиометрический вектор γ_s, особенности кинетики отражены в зависимостях скоростей реакций w_s от концентраций реагентов x и температуры T. Простейшая термокинетическая модель (1),(2), как правило, нелинейна. Прежде всего, нелинейна классическая аррениусовская зависимость скорости реакции от температуры. Кинетическая подсистема в общем случае также нелинейна, кроме достаточно частного класса механизмов мономолекулярных реакций. Оказывается, что сочетание в одной системе термической и кинетической нелинейностей приводит к существенному усложнению динамики системы в целом.

Имеется значительное число работ, посвященных анализу моделей типа (1),(2) для простых одностадийных реакций. Мы развиваем технику параметрического анализа термокинетических моделей для случаев, когда кинетическая подсистема сама по себе существенно нелинейна – является триггером или осциллятором.

3. СТАЦИОНАРНЫЕ СОСТОЯНИЯ

Кинетическая подсистема (1) при $T = const$ может иметь одно или несколько стационарных состояний, определяемых как решения системы уравнений стационарности:

$$\Sigma\gamma_s w_s(x,T) = 0. \qquad (3)$$

Соотношения стационарности (3) неявным образом задают зависимость $x = x(T)$, при подстановке которой в стационарное уравнение теплового баланса получают условие стационарности температуры в виде равенства функций тепловыделения и теплоотвода:

$$\Sigma(\Delta H_s) w_s(x(T),T) = \alpha(T - T_o). \qquad (4)$$

Равенство (4) в теории горения называют диаграммой Семенова. Она позволяет оценить не только число стационарных состояний, но и при определенных условиях их устойчивость. В (4) содержатся все параметры, определяющие значения стационарных концентраций и температуры. При их варьировании эти значения меняются, поэтому одной из первоочередных задач параметрического анализа является построения соответствующих параметрических зависимостей.

4. БАЗОВЫЕ МОДЕЛИ

В данной работе мы приведем серию базовых термокинетических моделей типа (1),(2), демонстрирующих существенно нелинейные свойства – множественность стационарных состояний и автоколебания.

Одна обратимая реакция $X \Leftrightarrow Y$.Вводя безразмерные переменные и параметры, запишем соответствующую термокинетическую модель в виде:

$$\begin{aligned}
&\frac{dx}{d\tau} = -f_1(y)x + f_2(y)(1-x),\\
&\frac{dy}{d\tau} = \beta_1 f_1(y)x + \beta_2 f_2(y)(1-x) + s(1-y),
\end{aligned} \tag{5}$$

где

$$f_i(y) = Da_i \exp(\gamma_i(1-1/y)), \quad i = 1,2.$$

Техника параметрического анализа позволяет для модели (5) построить кривые бифуркаций числа и устойчивости стационарных состояний, соответствующие параметрические и фазовые портреты, найти режимы, характеризующиеся незатухающими осцилляциями температуры и концентраций реагентов.

Автокаталитический триггер. Простейшей гетерогенной автокаталитической реакцией, демонстрирующей возможность существования в кинетической области трех стационарных состояний (автокаталитический триггер), является следующая схема превращений:

$$1)Z \Leftrightarrow X, \quad 2)X + 2Z \to 3Z. \tag{6}$$

В этой схеме Z – свободное место на поверхности катализатора, X – промежуточное вещество (вещество, адсорбированное на катализаторе). Схеме (6) отвечает термокинетическая модель в безразмерном виде:

$$\begin{aligned}
&\frac{dx}{d\tau} = w_1 - w_{-1} - w_2,\\
&\frac{dy}{d\tau} = \beta_1 w_1 + \beta_{-1} w_{-1} + \beta_2 w_2 + s(1-y),
\end{aligned} \tag{7}$$

$$w_1 = f_1(y)(1-x), \; w_{-1} = f_{-1}(y)x, w_2 = f_2(y)x(1-x)^2$$

.

Более детально рассмотрены два частных случаю модели (7): 1) от температуры зависит только скорость обратной реакции первой стадии; 2) от температуры зависит только константа скорости второй стадии. В первом случае имеем термокинетическую модель:

$$\begin{aligned}
&\frac{dx}{d\tau} = k_1(1-x) - f(y)x - k_2 x(1-x)^2,\\
&\frac{dy}{d\tau} = \beta f(y) + s(1-y).
\end{aligned} \tag{8}$$

Метод продолжения по параметру позволяет найти область существования трех стационарных состояний и исследовать их устойчивость. Например, при значениях параметров: $\gamma = 75$, $s = 4$, $Da = 0.1$, $\beta = 0.4$, $k_1 = 0.6$, $k_2 = 1$, существует единственное и неустойчивое стационарное состояние, то есть динамическая система (8) имеет предельный цикл – незатухающие во времени осцилляции. Особенность термокинетической модели (8) состоит в том, что ее кинетическая подсистема при постоянной температуре допускает лишь множественность стационарных состояний. При совместном изменении концентрации и температуры возникает новое качество – автоколебания.

Во втором случае имеем модель:

$$\begin{aligned}
&\frac{dx}{d\tau} = k_1(1-x) - k_{-1}x - f(y)x(1-x)^2,\\
&\frac{dy}{d\tau} = \beta f(y)x(1-x)^2 + s(1-y),
\end{aligned} \tag{9}$$

Система (9), например, при значениях параметров: $\gamma = 65$, $s = 4.5$, $Da = 0.5$, $\beta = 0.395$, $k_1 = 0.6$, $k_{-1} = 1$, имеет предельный цикл. Одной из особенностей предложенных моделей (8),(9) является то, что в них кинетическая подсистема есть триггер, поэтому множественность стационарных состояний в системе в целом может наблюдаться при любых достаточно больших интенсивностях теплообмена газа с поверхностью катализатора.

Автокаталитический осциллятор. Дополним схему превращений (7) так называемой буферной стадией:

$$1)Z \Leftrightarrow X_1, \quad 2)X_1 + 2Z \to 3Z, \quad 3)Z \Leftrightarrow X_2.$$

Этой схеме отвечает термокинетическая модель:

$$\begin{aligned}
&\frac{dx_1}{d\tau} = k_1 z - k_{-1}x_1 - f(y)x_1 z^2,\\
&\frac{dx_2}{d\tau} = k_3 z - k_{-3}x_2,\\
&\frac{dy}{d\tau} = \beta f(y)x_1 z^2 + s(1-y),
\end{aligned} \tag{10}$$

где $z = 1 - x_1 - x_2$. Процедура параметрического анализа позволяет построить соответствующие бифуркационные кривые. Например, при значениях параметров: $\gamma = 65$, $s = 4.5$, $Da = 0.56$, $\beta = 0.4$, $k_1 = 0.6$, $k_{-1} = 1$, $k_3 = 0.001$, $k_{-3} = 0.03$, система (10) имеет автоколебания. Сочетание в одной системе осциллятора и триггера дает потенциальную возможность существования сложной апериодической динамики, называемой «хаосом».

Каталитические триггеры. Рассмотрим более реалистические каталитические схемы, не содержащие автокалитических стадий и тем не менее допускающие множественность стационарных состояний и автоколебания. Простейшей схемой, которую можно назвать каталитическим триггером, является следующая совокупность стадий:

$$1)2Z \Leftrightarrow 2X_1, \quad 2)Z \Leftrightarrow X_2, \quad 3)X_1 + X_2 \to 2Z.$$

Соответствующая термокинетическая модель является системой трех нелинейных обыкновенных дифференциальных уравнений, в которой кинетическая подсистема характеризуется алгебраическими налинейностями, а уравнение теплового баланса содержит экспоненциальную нелинейность, и она имеет вид:

$$\frac{dx_1}{d\tau} = 2k_1 z^2 - 2k_{-1}x_1^2 - f(y)x_1x_2,$$

$$\frac{dx_2}{d\tau} = k_2 z - k_{-2} - f(y)x_1x_2,$$

$$\frac{dy}{d\tau} = \beta f(y)x_1x_2 + s(1-y),$$

$$z = 1 - x_1 - x_2.$$

Кинетическая подсистема в этой математической модели является триггером, а динамическая система в целом допускает автоколебания.

Каталитические осцилляторы. Предыдущая схема, дополненная буферной стадией:

$$4) Z \Leftrightarrow X_3,$$

является каталитическим осциллятором. Соответствующая совокупности стадий 1)-4) термокинетическая модель:

$$\frac{dx_1}{d\tau} = 2k_1 z^2 - 2k_{-1}x_1 - f(y)x_1x_2,$$

$$\frac{dx_2}{d\tau} = k_2 z - k_{-2}x_2 - f(y)x_1x_2,$$

$$\frac{dx_3}{d\tau} = k_3 z - k_{-3}x_3,$$

$$\frac{dy}{d\tau} = \beta f(y)x_1x_2 + s(1-y),$$

$$z = 1 - x_1 - x_2 - x_3,$$

имеет потенциальную возможность демонстрировать сложное динамическое поведение.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные термокинетические модели являются в определенном смысле простейшими, они минимальны как по нелинейности, так и по размерности фазового пространства. Как показывают наши исследования, предложенные модели могут быть взяты в качестве базовых при описании и интерпретации сложной динамики процессов тепломассообмена с химическими реакциями или фазовыми превращениями.

Нами продемонстрирована серия относительно простых моделей, допускающих множественность стационарных состояний; автоколебания и сложные апериодические режимы; развита техника их параметрического анализа, включающая построение зависимостей стационарных состояний от параметров, определение условий бифуркаций числа и устойчивости стационарных состояний, построение параметрических, фазовых, временных зависимостей исходной динамической системы. Сочетание тепловой и кинетической нелинейностей зачастую приводит к существенному усложнению динамики системы.

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

x – вектор концентраций реагентов;
z – доля свободной поверхности катализатора;
T – температура;
T_o – температура окружающей среды;
w – скорость реакции;
V – объем;
C_p – теплоемкость;
X, Z – символы веществ и свободной поверхности катализатора;
t – время;
x_i – безразмерные концентрации реагентов;
y – безразмерная температура;
$f(y)$ – функция температурной зависимости;
k_i – константы скоростей реакций;
Da, γ, β, s – безразмерные параметры;
α – коэффициент теплопередачи;
γ_s – стехиометрический вектор;
ΔH_s – тепловой эффект реакции
ρ – плотность;
τ – безразмерное время.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Быков В.И**. Моделирование критических явлений в химической кинетике. М.: Наука, 1988. 256 с.
2. **Kinetic models** of catalytic reactions/G.S.Yablonskii, V.I.Bykov, A.N.Gorban, V.I.Elokhin.// Elsevier, 1991. 400 p.
3. **Быков В.И., Цыбенова С.Б**. Диаграмма Семенова как критерий устойчивости стационарных состояний//ДАН. 2000. Т. 374. № 5. С. 640-643.
4. **Быков В.И., Цыбенова С.Б.** Модификация метода продолжения по параметру для одного уравнения.//Вычислительные технологии. 2001. Т. 6. № 4. С. 9-15.
5. **Быков В.И., Цыбенова С.Б., Слинько М.Г**. Бифуркации Андронова-Хопфа в модели Ариса-Амундсона//ДАН. 2001. Т. 378. № 2. С. 214-217.
6. **Быков В.И., Цыбенова С.Б., Слинько М,Г**. Опасные и безопасные границы критических явлений в кинетике экзотермических реакций//ДАН. 2001. Т. 378. № 3. С. 355-358.
7. **Быков В.И., Цыбенова С.Б**. Параметрический анализ простейшей модели теплового взрыва – модели Зельдовича-Семенова//ФГВ. 2001. Т. 37. № 5. С. 36-48.
8. **Быков В.И., Цыбенова С.Б**. Параметрический анализ проточного реактора идеального смешения//ТОХТ. 2003. Т. 37. С. 64-75.
9. **Быков В.И., Цыбенова С.Б., Кучкин А.Г**. Моделирование процесса нитрования амилав реакторах идеального смешения и вытеснения//ФГВ. 2002. Т. 38. № 1. С. 36-42.
10. **Быков В.И., Цыбенова С**.Б. Реализация метода продолжения по параметру для системы двух уравнений//Вычислительные технологии. 2002. Т. 7. № 5. С. 13-19.
11. **Быков В.И., Цыбенова С.Б**. Модель термокинетических осцилляций на поверхности катализатора//ЖФХ. 2003. Т. 77. № 9. С. 1571-1574.