

三变量 CSTR 化学反应的复杂动力学行为分析

柴俊 张正娣

(江苏大学理学院, 镇江 212013)

摘要 分析了一类三变量 CSTR 化学反应体系的动力学行为. 用数值模拟的方法讨论了系统平衡态随参数变化的过程. 给出了各种分岔模式及其相应的转迁集. 分析发现系统平衡点通过 Hopf 分岔产生周期振荡现象, 并进一步由倍周期分岔导致混沌. 结合 CSTR 反应釜的反应过程, 阐述了随着入料溶液中各成分比例含量的变化, 整个化学系统中反应系数和反应速率从稳定阶段产生周期性变化, 最后出现无规则性的化学振荡.

关键词 CSTR, 转迁集, 混沌, 分岔

引言

自 B-Z 反应中的混沌现象发现以来, 化学反应动力学一直是国内外关注的前沿课题之一. 大量理论和实验研究揭示了化学反应中非线性复杂现象的存在性. CSTR 体系在化学反应过程中广泛应用, 其复杂动力学行为直接影响到反应的最终结果, 许多学者在该领域做了大量的工作. Gary 和 Scott^[1], Lynch^[2]等分别报道了 CSTR 反应体系中的自催化反应过程中存在的复杂现象. Abashar 和 Judd^[3]揭示了两个耦合 CSTR 反应体系中的同步现象. 王洪礼等人对具体 CSTR 反应中振荡行为作了详细的分析^[4]. 郭伯和等人研究了两相流体的混沌时间序列^[5]. 虽然 CSTR 反应体系的研究已有大量的成果. 但是对于 CSTR 反应体系中的复杂现象的认识还不深入, 尤其是其产生振荡的机理. 近年来现代非线性理论的迅速发展为各种复杂现象的深入探索提供了有力的工具, 本文将非线性理论应用于探讨 CSTR 体系反应过程中的复杂演化过程, 探讨反应状态与系统参数之间的关系, 揭示反应平衡态的失稳机制及其通向混沌的道路. 考虑下图 1 所示 CSTR 连续搅拌反应釜.

其中 Q 、 C_{if} 分别代表入料速度及其相应的浓度, V 代表反应器的容积, C_i 代表反应后各相应物质的浓度. 我们采用 Lynch^[2]提出的有催化剂的自催化反应, 其反应过程如下:

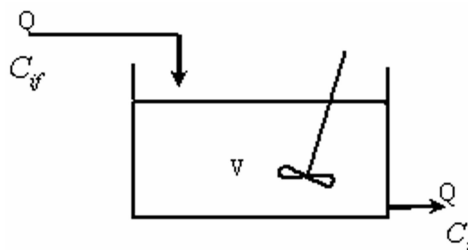
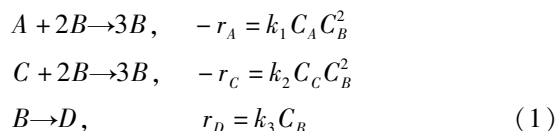


图 1 CSTR 连续搅拌反应釜示意图

Fig. 1 Sketch map of CSTR system



其中 A 、 B 、 C 分别代表反应过程中物质的质量, k_i 、 r_i 分别为反应系数和反应速率, D 为最后反应产物, 由反应釜中质量平衡可得如下三变量方程(2)^[3]

$$\begin{aligned} V \frac{dC_A}{dt} &= Q(C_{Af} - C_A) - V k_1 C_A C_B^2 \\ V \frac{dC_B}{dt} &= Q(C_{Bf} - C_B) - V(k_3 C_B - k_1 C_A C_B^2 - k_2 C_C C_B^2) \\ V \frac{dC_C}{dt} &= Q(C_{Cf} - C_C) - V k_2 C_C C_B^2 \end{aligned} \quad (2)$$

通过引进变换(3),

$$\begin{aligned} X_A &= \frac{C_A}{C_{Af}}, X_B = \frac{C_B}{C_{Bf}}, X_C = \frac{C_C}{C_{Cf}} \\ \alpha &= \frac{C_{Af}}{C_{Bf}}, \beta = \frac{C_{Cf}}{C_{Af}}, \tau = \frac{Qt}{V} \end{aligned}$$

$$Da_1 = \frac{k_1 VC_{Bf}^2}{Q}, Da_2 = \frac{k_2 VC_{Bf}^2}{Q}, Da_3 = \frac{k_3 V}{Q} \quad (3)$$

可得如下无量纲非线性系统:

$$\begin{aligned} \frac{dX_A}{d\tau} &= (1 - X_A) - Da_1 X_A X_B^2 \\ \frac{dX_B}{d\tau} &= 1 - (1 + Da_3) X_B + \\ &\quad \alpha (Da_1 X_A X_B^2 + Da_2 X_C X_B^2) \\ \frac{dX_C}{d\tau} &= \beta - X_C - Da_2 X_C X_B^2 \end{aligned} \quad (4)$$

下面对非线性方程(4)进行分析,讨论反应状态随系统参数变化的规律,首先对此方程进行平衡点分析.

1 平衡点分析

由 $\frac{dX_A}{d\tau} = 0, \frac{dX_B}{d\tau} = 0, \frac{dX_C}{d\tau} = 0$, 可得:

$$\begin{aligned} 1 - (1 + Da_3) X_B + \alpha \left[-\frac{Da_1 X_B^2}{-1 - Da_1 X_B^2} - \frac{Da_2 \beta X_B^2}{-1 - Da_2 X_B^2} \right] &= 0 \\ X_A = -\frac{1}{-1 - Da_1 X_B^2}, X_C = -\frac{\beta}{-1 - Da_2 X_B^2} \end{aligned} \quad (5)$$

由于直接求解方程(5)中的平衡点有困难,所以我们设定参数 $\beta = 2.85, Da_1 = 18000, Da_2 = 400, Da_3 = 80$, 使用对分法对(5)式的平衡点进行数值模拟. 图2给出了其数值模拟结果,即反应了入料溶液中各成分 X_A, X_B, X_C 随参数 α 的变化过程.

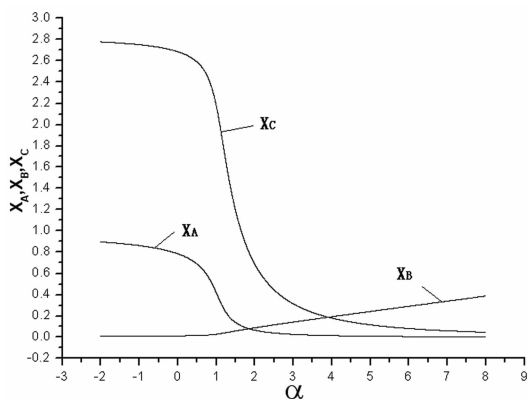


图2 系统[5]的平衡点

Fig. 2 Equilibrium point of the system [5]

对于上面的图形进行分析,我们可以看到, X_A 和 X_C 随着 α 的增大而逐渐减小,说明随着参数 α 的增大,反应物中 A 和 C 的浓度逐渐减小,而 X_B

随着 α 的增大直线上升.

下面我们讨论方程(4)平衡点的稳定性,其 Jacobian 矩阵特征方程表示为:

$$P(\lambda) = \lambda^3 + A_2 \lambda^2 + A_1 \lambda + A_0$$

其中

$$\begin{aligned} A_0 &= 1 - 2\alpha Da_1 X_A X_B^3 Da_2 + Da_1 X_B^2 Da_3 - 2\alpha Da_1 X_A X_B - \\ &\quad 2\alpha Da_2 X_C X_B + Da_1 X_B^4 Da_3 Da_2 + Da_3 + Da_2 X_B^2 + \\ &\quad Da_1 X_B^2 - 2Da_1 X_B^3 \alpha Da_2 X_C + Da_3 Da_2 X_B^2 + \\ &\quad Da_1 X_B^4 Da_2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} A_1 &= 2Da_2 X_B^2 + 3 - 2\alpha Da_1 X_A X_B^3 Da_2 + 2Da_3 + \\ &\quad Da_3 Da_2 X_B^2 + Da_1 X_B^4 Da_2 + Da_1 X_B^2 Da_3 - \\ &\quad 4\alpha Da_2 X_C X_B - 4\alpha Da_1 X_A X_B + 2Da_1 X_B^2 - \\ &\quad 2\alpha Da_1 X_B^3 Da_2 X_C \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} A_2 &= 3 + Da_2 X_B^2 + Da_1 X_B^2 - 2\alpha Da_1 X_A X_B - \\ &\quad 2\alpha Da_2 X_C X_B + Da_3 \end{aligned}$$

由 Routh - Hurwitz 准则,当式中 $A_2 > 0$, $A_2 A_1 - A_0 > 0$ 时,所有的特征值 λ 均具有负实部,其定常解稳定.

当式中 $A_0 = 0, (A_2 A_1 - A_0 > 0, A_2 > 0)$ 时,具有一简单零特征值,平衡点将可能产生简单分岔.

当式中 $A_2 A_1 - A_0 = 0, (A_1 > 0)$ 时,将具有一对纯虚特征值,平衡点可能产生 Hopf 分岔而失稳.

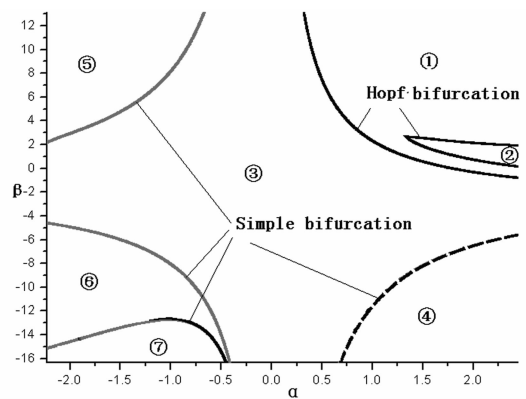


图3 α - β 参数平面上系统的转迁集

Fig. 3 Transition boundaries of the system on parameter plane α - β

为进一步说明系统的分岔过程,我们作出 α - β 平面的分岔集,如图(3)所示.

由图(3)可知,这些分岔集将参数平面划分为不同的区域,每个区域中产生不同性质的解.当参数分别从区域⑤变到区域③、区域⑥变到区域③、区域⑦变到区域⑥时系统产生简单分岔,而从区域③变到区域①、区域②变到区域①时系统出现

Hopf 分岔. 所以, 系统的复杂性运动主要出现在区域①中. 为进一步探讨区域①中复杂动力学行为, 下面我们选定纵坐标 $\beta = 2.85$ 对系统进行数值计算.

2 分岔过程的数值模拟

为了探讨入料溶液中各成分比例的变化对整个系统动力学行为的影响, 下面我们分别探讨 α 取不同参数时系统的动力学现象. 为了清楚地说明系统的分岔过程, 将 α 的取值, 以间隔 0.001 的步长从 0 变化到 1.57, 得到系统的分岔图, 如图 4 所示.

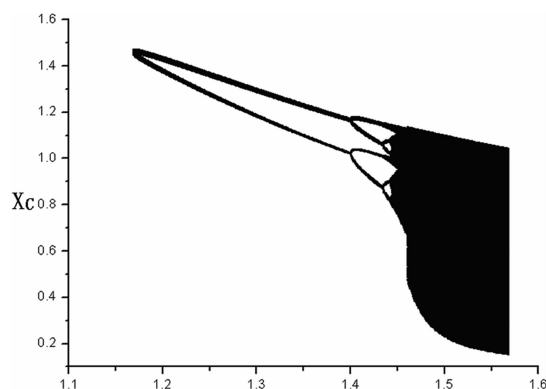


图 4 系统随 α 变化时系统的分岔图

Fig. 4 Bifurcation diagram of the system with α

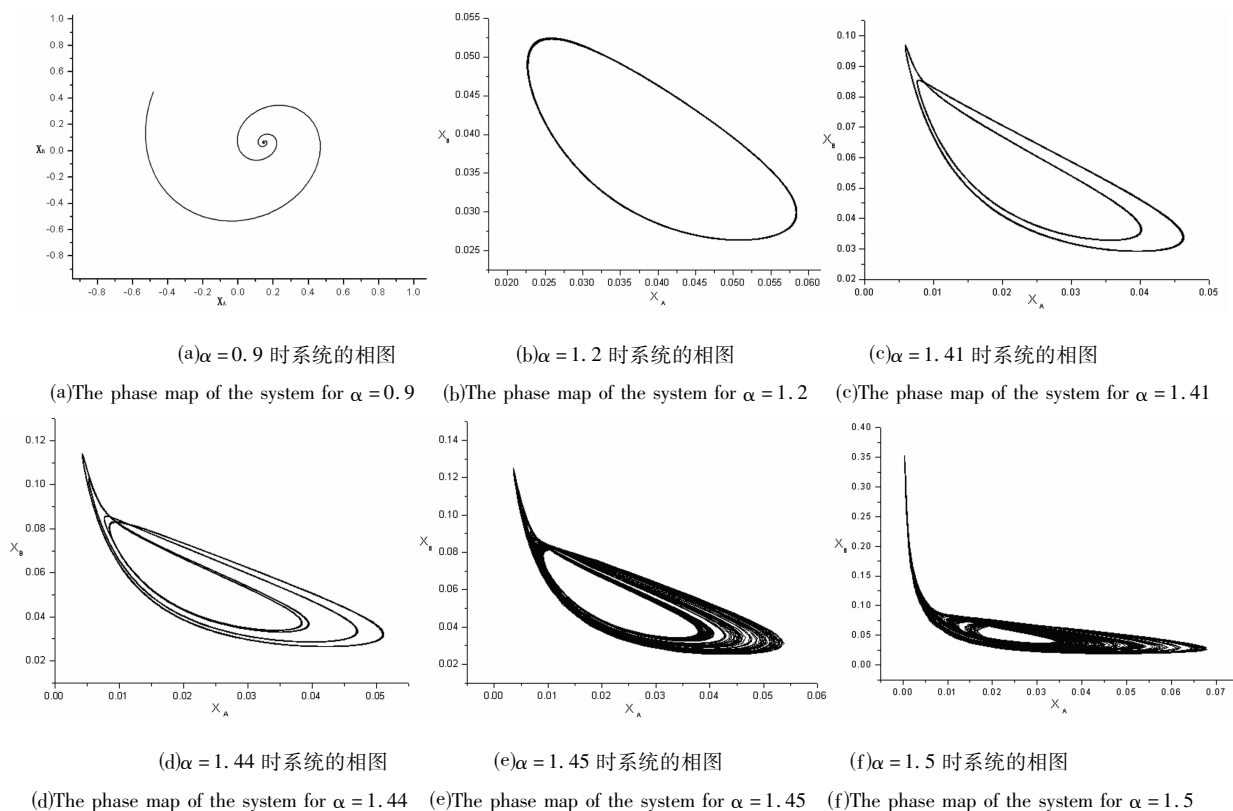


图 5 倍周期分岔到达混沌的过程

Fig. 5 The period doubling bifurcation process to chaos

为了更清楚地反应系统的动力学特性, 我们还画出了系统从稳定, 到倍周期分岔, 最后通向混沌道路的全过程. 如图 5 所示.

由图 4 和图 5, 我们发现当 $\alpha < 1.168$ 时, 系统是一个稳定解, 如图 5(a) 所示系统为一稳定点. 随着 α 的增加, 当 α 到达 1.168 时, 在图 4 上发生了第一次分岔, 出现两个分支, 在系统相图中出现了周期 1 的极限环, 如图 5(b) 所示给出了 $\alpha = 1.2$ 时系统的相图. 当 α 到达 1.39 时, 在图 4 上出现了第二次分岔, 由两个分支变成四个分支, 即出现了

倍周期分岔, 在系统相图中出现了周期 2 的极限环, 如图 5(c) 所示给出了 $\alpha = 1.41$ 时系统的相图. 当 α 到达 1.44 时, 系统又出现了倍周期分岔, 在图 4 中又出现了新的分支, 而在系统相图中表现为周期 4 的极限环, 如图 5(d) 所示画出了 $\alpha = 1.44$ 时系统的相图. 当 α 到达 1.45 时, 系统经由倍周期分岔到达混沌, 在图 4 上表现为许多杂乱无章的点出现, 在相图上表现出许多极限环的出现, 如图 5(e, f) 所示. 通过对比以上图形分析得出, 当随着系统参数 α 的不断增大, X_B 的值迅速增大. 通过数值模

拟计算得出,当 $\alpha \geq 1.569$ 时,由于 X_B 太大,而不能在计算机中画出相应的系统相图. 这说明该系统混沌反应有突变现象,混沌吸引子突然增大.

为了表现相图中横截面的形状和特性,判别系统运动在这些区域的性质,我们也作出了各主要截面的 Poincare 映射,如图 6 所示:

通过分析上面的 Poincare 映射,我们发现当 $\alpha = 1.2$ 时,系统作周期一运动,其 Poincare 映射为两点如

图 6(a) 所示. 当 $\alpha = 1.41$ 时系统作周期二运动,其 Poincare 映射为四点如图 6(b) 所示. 当 $\alpha = 1.44$ 时系统作周期四运动,其 Poincare 映射为八点,如图 6(c) 所示. 由此途径当 $\alpha \geq 1.45$ 时,系统运动状态进入混沌区域,分别如图 6(d)、6(e)、6(f) 所示. 由此我们可以得出,从相图分析系统通过倍周期分岔通向混沌的道路,和从 Poincare 映射分析系统通过倍周期分岔通向混沌的道路,两者的结果是一致的.

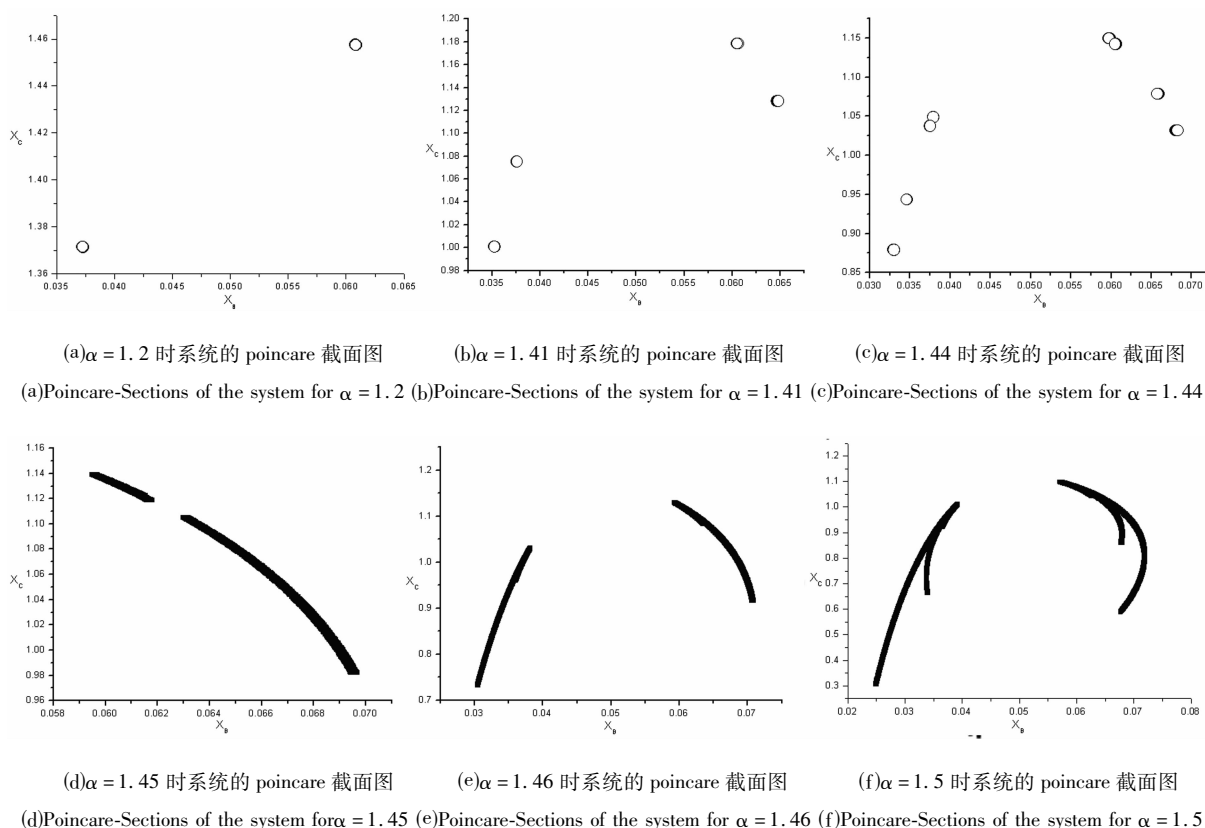


图 6 系统的 poincare 截面图

Fig. 6 The poincare - section of the system

3 结果与讨论

本文采用三种物质 A、B、C 为入料溶液的 CSTR 反应釜,通过改变入料溶液中 A 与 B 的质量比观察整个化学反应中反应速率的变化情况. 通过以上的数值模拟,我们发现,当质量比 $\alpha \leq 1.168$ 时系统处于稳定解阶段,各物质之间反应系数和反应速率稳定. 当随着 α 增大,系统进入周期解阶段,各物质之间反应系数和反应速率成周期性变化. 当 $\alpha \geq 1.45$ 时,系统经倍周期变化进入混沌阶段,其反应系数和反应速率的变化出现无规则性,此时化学反应呈现振荡现象.

参 考 文 献

- 1 Gary, Pand Scott, S. K. Autocatalytic reactions in the isothermal, continuous stirred tank reactor. *Chemical Engineering Science*, 1983, 38(1): 29 ~ 43
- 2 Lynch, D. T, D. T. Chaotic behavior of reaction system; parallel cubic autocatalators. *Chemical Engineering Science*, 1992, 47: 347 ~ 355
- 3 M. E. E. Abashar and M. R. Judd. Synchronization Of Chaotic Nonlinear Oscillators; Study Of Two Coupled CSTRs. *Chemical Engineering Science*, 1998, 53(21): 3741 ~ 3750
- 4 王洪礼,高卫楼,袁其朋,姚栋平,胡宗定. CSTR 中生化

反应振荡行为研究. 化学反应工程与工艺, 1997, 13 (3): 270 ~ 275 (Wang Hongli, Gao Weilou, Yuan Qipeng, Yao Dongping, Hu Zongdin, Study on Oscillation Behavior of Biochemical Reaction in CSTR. *Chemical Reaction Engineering and Technology*, 1997, 13, (3): 270 ~ 275 (in Chinese))

5 郭伯和, 金宁德, 胡亚范, 胡秧利. 油水两相流流型的混沌时间序列分析. 动力学与控制学报, 2004, 2 (3): 48 ~ 53 (Guo Baihe, Jin Ningde, Hu Yafan, Hu Yangli, Chaotic Time Series Analysis of Oil/Water Two Phase Flow Patterns. *Journal of Dynamics and Control*, 2004, 2, (3): 48 ~ 53 (in Chinese))

DYNAMICS ANALYSIS OF 3 – VARIABLE NONLINEAR CHEMICAL REACTION IN CSTR SYSTEM *

Chai Jun Zhang Zhengdi

(Faculty of science, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract The dynamic behaviors of a three variable CSTR reaction system were analyzed. By using numerical simulation method, the variation process of the stability state along with the parameters was discussed. Several bifurcation models and the associated transition boundaries of the system were given. Analysis showed that the equilibrium point would change to periodical solution by Hopf bifurcation, and further to chaotic solution from period – doubling bifurcation. Combined with the reaction process of the CSTR, the reaction coefficient and the reaction velocity in the system will move from steady phase to periodic phase, and in the end to a ruleless chemical resonance state along with different ratios of content in input liquor.

Key words CSTR, transition boundaries, chaos, bifurcation