

И. А. БУРОВОЙ, В. Н. ГОРИН, Р. Ф. РОММ

**ДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ
ПРИ ПРОТЕКАНИИ ОДНОЙ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ**

(Представлено академиком С. И. Вольфовичем 16 XII 1969)

1. Поведение различного типа процессов: автотермических, характеризуемых одной фазой инерта и реагента (¹⁻⁴), автотермических, в которых один из потоков инерта не оказывает влияния на время пребывания реагента (обжиг в кипящем слое и др.) (⁵), перечисленных двух процессов при наличии рекуперативного теплообменника (⁴), а также процессов с внутренними или выносными теплоотводящими элементами (^{1, 2, 8-12}) при осуществлении их в реакторе идеального смешения может быть описано автономной системой обыкновенных дифференциальных уравнений, которую можно рассматривать как обобщенную модель процессов

$$\begin{aligned} \dot{C}_A &= \frac{1}{T_m} C_A^0 - \frac{1}{T_m} C_A - k C_A, \\ \dot{T} &= \frac{K_y}{T_\tau} k C_A - \frac{1+\alpha}{T_\tau} T + \frac{1}{T_\tau} T_0, \\ k &= k_0 \exp(-E/RT), \end{aligned} \quad (1)$$

где $K_y = V(-\Delta H) / q_1 \rho_1 c_{p1}$, $T_m = V / q_1$, $T_\tau = V \rho c_p / q_1 \rho_1 c_{p1}$, $T_\tau \leq T_m$.

Значения параметров α и T_0 определяются типом процесса и системы теплоотвода (¹²). Здесь C_A^0 , C_A — начальная и текущая концентрации реагента, c_p — теплоемкость, E — энергия активации, $(-\Delta H)$ — тепловой эффект реакции, k — константа скорости реакции, k_0 — предэкспоненциальный множитель, K_y — коэффициент усиления тепловой модели процесса, q_1 — поток с реагентом, T — температура процесса, T_m — постоянная времени модели материальных потоков, T_0 — приведенная температура входных потоков, T_τ — постоянная времени тепловой модели, α — безразмерный параметр теплоотвода, ρ — плотность.

Целью настоящей работы было исследование системы (1) с помощью метода фазовой плоскости (¹³⁻¹⁵), в частности, выделение критерия, позволяющего классифицировать процессы по динамическим свойствам, и изучение качественной картины траекторий этой системы.

Число и координаты состояний равновесия системы (1) можно определить из диаграммы (Q, T) , (^{6, 7}) или (\dot{T}_i, T) (^{11, 12}), а их устойчивость — путем анализа характеристического уравнения линеаризованной в точке состояния равновесия системы (¹³)

$$\lambda^2 + \sigma \lambda + \Lambda = 0, \quad (2)$$

коэффициенты которого имеют вид

$$\begin{aligned} \sigma &= 1/T_m + k_s + (1 + \alpha - K_y k' C_{As}) / T_\tau, \\ \Lambda &= [(1 + k_s T_m)(1 + \alpha) - K_y k' C_{As}] / T_\tau T_m, \end{aligned} \quad (3)$$

где $k_s = k_0 \exp(-E/RT_s)$, $k' = (\partial k / \partial T)_s = k_s E / RT_s^2$, а индекс s обозначает, что переменные вычислены в точке состояния равновесия.

Условия колебательной ($\sigma > 0$) и аperiodической ($\Delta > 0$) устойчивости состояния равновесия по критерию Рауса — Гурвица соответственно имеют вид

$$1 + (1 + k_s T_m) T_\tau / (1 + \alpha) T_m > K_y k' C_{As} / (1 + \alpha), \quad (4a)$$

$$1 + k_s T_m > K_y k' C_{As} / (1 + \alpha), \quad (4б)$$

т. е. определяются соотношением трех безразмерных комплексов

$$T_m(1 + \alpha) / T_\tau, \quad k_s T_m, \quad K_y k' C_{As} / (1 + \alpha),$$

которые позволяют сделать заключение об устойчивости и топологическом типе состояний равновесия.

2. Используем безразмерный комплекс $T_m(1 + \alpha) / T_\tau = \beta$ для классификации процессов по динамическим свойствам. Для этого рассмотрим несколько типов систем, различающихся значениями параметра β .

При $\beta > 1$ в системах может иметь место колебательная и аperiodическая неустойчивость состояний равновесия; такие системы могут совершать как аperiodические, так и колебательные движения, в том числе автоколебания. Очевидно, что соотношение $\beta \leq \beta_{кр} = 1 + 1/k_s T_m$, которое соответствует выполнению условия (4a) при выполнении (4б), является условием отсутствия в рассматриваемом классе систем колебательной неустойчивости состояний равновесия.

При $\beta = 1$ значения характеристических корней можно получить в явном виде

$$\lambda_1 = -(1 + \alpha) / T_\tau, \quad \lambda_2 = -T_m \Delta.$$

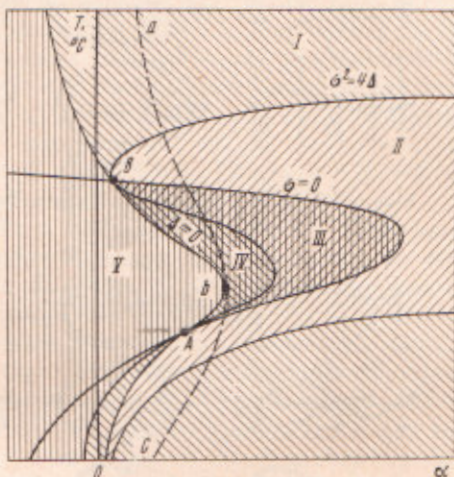


Рис. 1

Следовательно, грубые состояния равновесия таких систем могут быть только типа устойчивого узла и типа седла; в этих системах могут существовать только аperiodические движения.

При $\beta < 1$ устойчивые состояния равновесия систем могут быть только типа узла. Следовательно, предыдущие выводы справедливы и для этих систем.

Таким образом, параметр β может быть принят за критерий для классификации химических процессов с одной экзотермической реакцией по динамическим свойствам: при $\beta \leq 1$ такие процессы могут совершать лишь аperiodические движения; при $\beta > 1$ в системах могут существовать как аperiodические, так и колебательные движения, в том числе автоколебания.

3. Для подкласса процессов с $\beta > 1$ рассмотрим подробнее влияние температурного режима и параметра теплоотвода α на характер движения в окрестности состояний равновесия. С этой целью на плоскости параметров (T, α) (рис. 1) нанесем границы областей колебательной ($\sigma = 0$) и аperiodической ($\Delta = 0$) устойчивости состояний равновесия, а также границы между узлами и фокусами, которые определяются следующими выражениями

$$\begin{aligned} \alpha|_{\sigma=0} &= K_y k' C_{As} - (1 + k_s T_m) T_\tau / T_m - 1, \\ \alpha|_{\Delta=0} &= K_y k' C_{As} / (1 + k_s T_m) - 1, \\ \alpha|_{\sigma^2=4\Delta} &= (\sqrt{k_s T_\tau} \mp \sqrt{K_y k' C_{As}})^2 + T_\tau / T_m - 1. \end{aligned} \quad (5)$$

В результате получим пять областей I—V, соответствующих различным типам состояний равновесия* (здесь пунктирная кривая abc делит плоскость на области трех — слева от abc — и одного состояний равновесия).

Из рисунка видно, что в таких системах грубые состояния равновесия, которым соответствуют все точки плоскости (T, α) , лежащие вне кривых $\sigma = 0$ и $\Delta = 0$, могут быть пяти топологических типов. Точки кривых $\sigma = 0$ и $\Delta = 0$ соответствуют негрубым состояниям равновесия (первого



Рис. 2

порядка негрубости): точкам кривой $\Delta = 0$, $\sigma \neq 0$ соответствуют сложные особые точки седло — узел (устойчивый и неустойчивый), а кривой $\sigma = 0$, $\Delta > 0$ — негрубые особые точки типа сложный фокус; точки A и B, где $\sigma = 0$ и $\Delta = 0$, соответствуют негрубым состояниям равновесия более сложного типа⁽¹³⁻¹⁵⁾.

Плоскость (T, α) может быть использована для построения качественной картины траекторий и анализа бифуркаций системы, а также для оценки изменений топологии портретов в случае нестационарности параметра α и для синтеза систем автоматического управления.

Заметим, что на плоскости (T, α) систем с $\beta \leq 1$ граница $\sigma = 0$ будет располагаться левее границы $\Delta = 0$, а в случае $\beta \ll 1$ кривая $\sigma = 0$ будет находиться в области отрицательных значений α ; для систем с $\beta > 1$ указанное расположение границ также возможно.

* Устойчивые узлы (I) и фокусы (II), неустойчивые фокусы (III) и узлы (IV) и седла (V).

4. В заключение рассмотрим качественную картину разбиения фазовой плоскости на траектории. Используем для ее построения оценку параметра β и значения характеристических корней для каждого состояния равновесия.

Возможные качественные картины траекторий системы (1) представлены на рис. 2. Здесь портреты 1—6 изображают движения системы с $\beta \leq 1$. В случае, когда для среднего состояния равновесия коэффициент $\sigma > 0$, неустойчивые сепаратрисы седла могут быть получены из диаграммы (T, T) (¹²) (случай 2, 4, 5). Портрет 4 соответствует системе с $\beta \ll 1$; портреты 5, 6 иллюстрируют единственно возможную бифуркацию системы на кривой $\Lambda = 0$. Портреты 7—24 показывают изменения особых траекторий системы с $\beta > 1$ при увеличении параметра α ; за их возникновением можно проследить, обратившись к плоскости (T, α) . Характер перехода от устойчивых крайних состояний равновесия к неустойчивости с увеличением α определяется знаком коэффициента σ для среднего состояния равновесия: если $\sigma < 0$, то переход связан с образованием одной петли (портреты 9, 12) или двух петель (14) сепаратрис седла и неустойчивых предельных циклов в их окрестности (10, 13, 15); если $\sigma > 0$, то этот переход происходит без образования неустойчивых предельных циклов (портреты 21—23). Портреты 17—20 изображают бифуркации системы на границе $\sigma = 0$ (¹³). Здесь $\sigma' < 0$, поэтому если $\alpha_3 > 0$, то имеет место переход, который изображают портреты 17, 18, 20, 19; если $\alpha_3 < 0$, то имеет место переход от портрета 17 сразу к 19. Портреты 25—36 (по три) характеризуют бифуркации системы на границе $\Lambda = 0$.

Таким образом, в системах с $\beta > 1$ могут иметь место бифуркации следующих типов; рождение неустойчивого предельного цикла из петли сепаратрисы седла (портреты 9—10, 12—13, 14—15), рождение устойчивого предельного цикла при образовании петли сепаратрисы седла (11, 12), рождение устойчивого предельного цикла при образовании двух петель сепаратрис седла (8, 14), распадение сложного состояния равновесия типа седло — узел на простые (на два: седло и узел устойчивый — 26—25, 29—28 или неустойчивый — 32—31, 35—34 или на три: седло и два неустойчивых узла — 17, 16), рождение неустойчивого предельного цикла из сложного фокуса (17, 18), рождение предельного цикла из сложного (двойного) предельного цикла (20, 18).

Данные результаты были подтверждены экспериментально и моделированием на АВМ при изучении динамики 13 промышленных процессов: гетерогенных автотермических (обжиг молибденитовых концентратов и др.), гомогенных (разложение гидроперекиси кумола и др.), гетерогенных каталитических (хлорирование метана и др.).

Московский институт стали и сплавов
Москва

Поступило
8 XII 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. В. Вольтер, И. Е. Сальников, Б. Н. Скрябин, В сборн. Колебательные процессы в биологических и химических системах, «Наука», 1967. ² E. D. Gilles, H. Hofmann, Chem. Eng. Sci., 15, 328 (1964). ³ D. S. Sabo, J. S. Dranoff, Am. Inst. Chem. Eng., 12, № 6, 1223 (1966). ⁴ Л. А. Балясный, Ю. Ш. Матрос, М. Г. Слянько, Теор. осн. хим. технол., 2, № 5, 735 (1968). ⁵ И. А. Буровой, В. А. Брюквин и др., Сборн. научн. тр. гос. н.-и. инст. цветн. мет., № 21, М., 1964, стр. 207. ⁶ Н. Н. Семенов, Цепные реакции, М.—Л., 1934. ⁷ Д. А. Франк-Каменецкий, Диффузия и теплопередача в химической кинетике, 2-е изд., «Наука», 1967. ⁸ R. Aris, N. R. Amundson, Chem. Eng. Sci., 7, 121, 11, 199 (1958). ⁹ И. Е. Сальников, Б. В. Вольтер, ДАН, 152, 171 (1963). ¹⁰ Б. Н. Скрябин, ДАН, 179, № 2, 400 (1968). ¹¹ D. Herbrich, R. Thierle, K. Lucas, Chem. Techn., 20, № 2, 75 (1968). ¹² В. Н. Горин, И. А. Буровой, Р. Ф. Ромм, В сборн. Автоматизация химических производств, в. 1, М., 1969; в. 2, М., 1970. ¹³ А. А. Андронов, А. А. Витт, С. Э. Хайкин, Теория колебаний, 2-е изд., М., 1959. ¹⁴ А. А. Андронов, Е. А. Леонтович и др., Качественная теория динамических систем второго порядка, «Наука», 1966. ¹⁵ А. А. Андронов, Е. А. Леонтович и др., Теория бифуркаций динамических систем на плоскости, «Наука», 1967.