

催化反应中的混沌现象

刘曾荣 李继彬 林 常

(安徽大学) (昆明工学院) (安徽大学)

(许政范推荐, 1984年7月30日收到)

摘 要

本文用Melnikov方法, 讨论了一类描述化学反应器和催化金属丝(网)的温度颤振(Flickering)现象的控制方程。通过数学分析指出这类系统所描述的颤振现象中含有混沌性态。

一、引 言

近年来, 有关混沌现象的数值研究及实验观察的著作与文献很多, 分析方法也正在发展。已经在自然科学的各个领域中广泛地发现了这种现象, 文[1]、[2]、[3]对这些工作作了很好总结。就化学而言, 正如文[1]指出“其他观察到或推测有混沌行为的化学反应系统包括催化反应、酶反应、 $S_2O_4^{2-}$ 离解反应以及糖酵解反应等”, 即一般还停留在观察或推测阶段。本文对催化反应中的颤振现象的方程进行数学处理, 从而从数学上论证了催化反应中存在混沌现象。

我们在下一节中描述了颤振现象的控制方程; 在然后二节中讨论了 Arrhenius 动能为二次或三次多项式的情况, 论证了混沌现象的存在。

二、颤振控制方程

Ervin和Luss^[4]在70年代发现了化学反应器和催化金属丝(网)表面会出现局部温度颤振现象, 他们认为这种现象出现是由于化学反应和流过催化丝的湍流的随机涨落的耦合作用而引起。

Aris^[5]讨论了最简单的情况。假设金属催化丝为无限长且不可渗透, 环境温度和浓度为常数, 其控制方程为

$$\left. \begin{aligned} pk_0(c_f - c) &= pr(c, T) \\ kA \frac{d^2T}{dz^2} + ph(T_f - T) + (-\Delta H)pr(c, T) &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (2.1)$$

其中 p 为催化丝截面周长, A 为截面之积, z 为催化丝的位置坐标, k 为其热传导系数, $T(z)$ 为其温度; ΔH 为反应热, h 为换热系数, k_0 为质量扩散系数, c_f 和 T_f 为环境的浓度与温度, $r(c, T)$ 为化学反应速率函数。如果引入如下无量纲量

$$u = \frac{c}{c_f}, \quad v = \frac{T}{T_f}, \quad F(u, v) = \frac{r(c, T)}{r(c_f, T_f)}, \quad v = \frac{k_0 c_f}{r(c_f, T_f)}$$

$$\mu = \frac{hT_f}{(-\Delta H)r(c_f, T_f)}, \quad x = z \left[\frac{(-\Delta H)pr(c_f, T_f)}{kA} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.2)$$

考虑到时间的依赖性, (2.1) 成为

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial u}{\partial t} &= v(1-u) - F(u, v) \\ L \frac{\partial v}{\partial t} &= \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \mu(1-v) + F(u, v) \end{aligned} \right\} \quad (2.3)$$

其中 $L = \frac{c_f AT_f}{(-\Delta H)pc_f}$, c_f 为比热; $F(u, v) = P_n(u) \exp\left[-\frac{r}{v}\right]$ 为 n 阶 Arrhenius 动能, $P_n(u)$ 为 n 次多项式, r 为无量纲作用能 (E/RT), 最后 Airs 对此方程进行了讨论.

D. S. Cohen 和 S. Rosenblat^[8] 在更进一步深入的探讨中, 将控制方程归结为:

$$\left. \begin{aligned} \frac{du}{dt} &= ru - \omega v + \varepsilon \delta_1 \sin \omega_0 t + \varepsilon r(\rho_{11}u + \rho_{12}v) \sin \omega_0 t + f(u, v) \\ \frac{dv}{dt} &= \omega u + rv + \varepsilon \delta_2 \sin \omega_0 t + \varepsilon r(\rho_{21}u + \rho_{22}v) \sin \omega_0 t + g(u, v) \end{aligned} \right\} \quad (2.4)$$

其中 f, g 为 $O(u^2 + v^2)$, 对于一阶 Arrhenius 动能可发现为

$$\left. \begin{aligned} f &= \alpha_{11}uv + \alpha_{12}v^2 + O[(u^2 + v^2)]^{3/2} \\ g &= \alpha_{21}uv + \alpha_{22}v^2 + O[(u^2 + v^2)]^{3/2} \end{aligned} \right\} \quad (2.5)$$

仅仅为了“代数上的简单”, 文[6]取 $f = -2u^3$, $g = -2u^2v$, 讨论了(2.4)的多重定常解稳定性, 文[7]又进一步讨论了分叉现象, 从而对颤振现象有了初步了解.

考虑到(2.4)中 $f(u, v)$ 和 $g(u, v)$ 的复杂性和多样性, 为了对颤振现象有更深入了解, 我们采用 Melnikov^[8] 方法讨论系统(2.4)的混沌现象. 我们设 r 为 $O(\varepsilon)$, $f(u, v)$ 和 $g(u, v)$ 分别取二次和三次多项式的三种不同形式. 在这三种情况, 系统(2.4) _{$\varepsilon=0$} 都存在 heteroclinic 轨道, 计算结果表明 (2.4) _{$\varepsilon>0$} 存在横截 heteroclinic 点, 从而根据 Smale^[9] 马蹄理论, 可以断言(2.4)存在混沌解. 这就从数学上证明催化反应中的颤振现象中具有混沌性质.

三、 $f(u, v)$ 、 $g(u, v)$ 为二次多项式情形

取 $f(u, v) = 2auv$, $g(u, v) = -av^2$, (2.4) 成为

$$\left. \begin{aligned} \frac{du}{dt} &= \varepsilon ru - \omega v + \varepsilon \delta_1 \sin \omega_0 t + \varepsilon^2 r(\rho_{11}u + \rho_{12}v) \sin \omega_0 t + 2auv \\ \frac{dv}{dt} &= \omega u + \varepsilon rv + \varepsilon \delta_2 \sin \omega_0 t + \varepsilon^2 r(\rho_{21}u + \rho_{22}v) \sin \omega_0 t - av^2 \end{aligned} \right\} \quad (3.1)$$

其中 $a > 0$. (3.1) 可看成下列系统的扰动系统

$$\left. \begin{aligned} \frac{du}{dt} &= -\omega v + 2auv \\ \frac{dv}{dt} &= \omega u - av^2 \end{aligned} \right\} \quad (3.2)$$

系统 (3.2) 存在直线解 $u = \frac{\omega}{2a}$, 且具有中心型奇点 $O(0,0)$, 两个鞍点 $A\left(\frac{\omega}{2a}, \frac{\sqrt{2}}{2} \frac{\omega}{a}\right)$

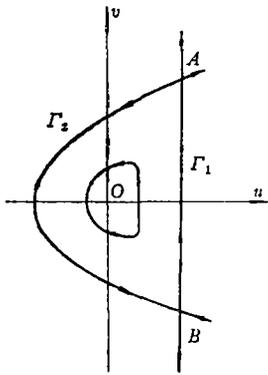


图 1

$B\left(\frac{\omega}{2a}, -\frac{\sqrt{2}}{2} \frac{\omega}{a}\right)$, 并存在两条heteroclinic轨道

$$\Gamma_1: u = \frac{\omega}{2a}$$

$$\Gamma_2: v^2 = \frac{\omega}{2a} u + \frac{\omega^2}{4a^2} \quad (3.3)$$

容易算出 Γ_1 和 Γ_2 关于 t 的方程分别为:

$$\left. \begin{aligned} \Gamma_1: u_{01}(t) &= \frac{\omega}{2a} \\ v_{01}(t) &= \frac{\sqrt{2}\omega}{2a} \operatorname{th} \frac{\sqrt{2}}{2} \omega t \end{aligned} \right\} \quad (3.4)$$

和

$$\left. \begin{aligned} \Gamma_2: u_{02}(t) &= -\frac{\omega}{2a} + \frac{\omega}{a} \operatorname{th}^2 \left(-\frac{\sqrt{2}}{2} \omega t\right) \\ v_{02}(t) &= \frac{\sqrt{2}\omega}{2a} \operatorname{th} \left(-\frac{\sqrt{2}}{2} \omega t\right) \end{aligned} \right\} \quad (3.5)$$

引入如下Melnikov函数

$$\begin{aligned} M(t_0) &= \int_{-\infty}^{\infty} [\delta_1 \sin \omega_0(t+t_0) + r u_0(t)] [\omega u_0(t) - a v_0^2(t)] dt \\ &\quad - \int_{-\infty}^{\infty} [\delta_2 \sin \omega_0(t+t_0) + r v_0(t)] [-\omega v_0(t) + 2a u_0(t) v_0(t)] dt \end{aligned} \quad (3.6)$$

在(3.6)中令 $u_0(t) = u_{01}(t), v_0(t) = v_{01}(t)$, 通过计算得到

$$M(t_0) = \frac{\sqrt{2}\omega^2 r}{2a^2} + \frac{\omega_0 \pi \delta_1}{a} \operatorname{cosech} \left(\frac{\sqrt{2}\omega_0 \pi}{2\omega} \right) \sin \omega_0 t_0 \quad (3.7)$$

故只要条件

$$\frac{\sqrt{2}\omega^2}{2\pi a \omega_0} \operatorname{sh} \left(\frac{\sqrt{2}\omega_0 \pi}{2\omega} \right) < \frac{\delta_1}{r} \quad (3.8)$$

满足, Γ_1 就存在 heteroclinic 点. 同样在(3.6)中令 $u_0(t) = u_{02}(t), v_0(t) = v_{02}(t)$, 经计算得 Melnikov函数为

$$\begin{aligned} M(t_0) &= \frac{5\sqrt{2}r\omega^2}{6a^2} + \frac{\delta_1 \omega_0 \pi}{a} \operatorname{cosech} \left(-\frac{\sqrt{2}\omega_0 \pi}{2\omega} \right) \sin \omega_0 t_0 \\ &\quad - \frac{\delta_2 \omega_0^2 \pi}{\omega a} \operatorname{cosech} \left(-\frac{\sqrt{2}\omega_0 \pi}{2\omega} \right) \cos \omega_0 t_0 \end{aligned} \quad (3.9)$$

显然只要参数满足

$$\frac{5\sqrt{2}\omega^2}{6\pi a \omega_0} \operatorname{sh} \left(\frac{\sqrt{2}\omega_0 \pi}{2\omega} \right) < \frac{\sqrt{\delta_1^2 + \left(\frac{\delta_2 \omega_0}{\omega}\right)^2}}{r} \quad (3.10)$$

Γ_2 就存在heteroclinic点.

综上所述, 系统(3.1)中参数 $(\omega_0, \omega, \delta_1, \delta_2, r, a)$ 满足

$$\frac{\sqrt{2} \omega^2}{2\pi a \omega_0} \operatorname{sh}\left(\frac{\sqrt{2} \omega_0 \pi}{2\omega}\right) < \operatorname{Max}\left(\frac{\delta_1}{r}, 3 \frac{\sqrt{\delta_1^2 + \left(\frac{\delta_2 \omega_0}{\omega}\right)^2}}{5r}\right)$$

出现浑沌解.

四、 $f(u, v)$ 、 $g(u, v)$ 为三次多项式情形

设(2.4)有形式

$$\left. \begin{aligned} \frac{du}{dt} &= eru - \omega v + \varepsilon \delta_1 \sin \omega_0 t + \varepsilon^2 r (\rho_{11} u + \rho_{12} v) \sin \omega_0 t + au^2 v \\ \frac{dv}{dt} &= \omega u + erv + \varepsilon \delta_2 \sin \omega_0 t + \varepsilon^2 r (\rho_{21} u + \rho_{22} v) \sin \omega_0 t - av^2 u \end{aligned} \right\} \quad (4.1)$$

其中 $a > 0$. (4.1) 为下列系统的扰动系统

$$\left. \begin{aligned} \frac{du}{dt} &= -\omega v + au^2 v \\ \frac{dv}{dt} &= \omega u - av^2 u \end{aligned} \right\} \quad (4.2)$$

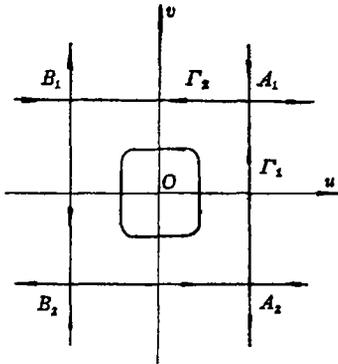


图 2

显然(4.2)具有直线解 $u = \pm \sqrt{\frac{\omega}{a}}$, $v = \pm \sqrt{\frac{\omega}{a}}$, 并有中心型奇点 $O(0, 0)$ 及四个鞍点 $A_{1,2}(\pm \sqrt{\frac{\omega}{a}}, \sqrt{\frac{\omega}{a}})$, $B_{1,2}(\pm \sqrt{\frac{\omega}{a}}, -\sqrt{\frac{\omega}{a}})$, 上述直线是连结鞍点间heteroclinic轨道.

类似于上节计算, 我们得到

$$\left. \begin{aligned} \Gamma_1: \quad u_{01}(t) &= \sqrt{\frac{\omega}{a}} \\ v_{01}(t) &= \sqrt{\frac{\omega}{a}} \operatorname{th}(\omega t) \end{aligned} \right\} \quad (4.3)$$

和

$$\left. \begin{aligned} \Gamma_2: \quad u_{02}(t) &= \sqrt{\frac{\omega}{a}} \operatorname{th}(-\omega t) \\ v_{02}(t) &= \sqrt{\frac{\omega}{a}} \end{aligned} \right\} \quad (4.4)$$

对应的Melnikov函数分别为:

$$\Gamma_1: M(t_0) = \frac{2\omega r}{a} + \frac{\delta_1 \omega_0 \pi}{2\omega} \sqrt{\frac{\omega}{a}} \operatorname{cosech} \frac{\omega_0 \pi}{2\omega} \sin \omega_0 t_0 \quad (4.5)$$

$$\text{及} \quad \Gamma_2: M(t_0) = \frac{2\omega r}{a} - \frac{\delta_2 \omega_0 \pi}{2\omega} \sqrt{\frac{\omega}{a}} \operatorname{cosech} \frac{\omega_0 \pi}{2\omega} \sin \omega_0 t_0 \quad (4.6)$$

因而只要参数 $(r, \omega_0, \omega, a, \delta_1, \delta_2)$ 满足如下关系

$$\frac{4\omega^2}{a\pi\omega_0} \sqrt{\frac{a}{\omega}} \operatorname{sh} \frac{\omega_0\pi}{2\omega} < \operatorname{Max} \left(\frac{\delta_1}{r}, \frac{\delta_2}{r} \right) \quad (4.7)$$

系统(4.1)就存在混沌解。

接着, 我们再考虑如下(2.4)系统

$$\left. \begin{aligned} \frac{du}{dt} &= eru - \omega v + \varepsilon \delta_1 \sin \omega_0 t + \varepsilon^2 r (\rho_{11} u + \rho_{12} v) \sin \omega_0 t + 4v^3 + 2c^2 u^2 v \\ \frac{dv}{dt} &= \omega u + \varepsilon r v + \varepsilon \delta_2 \sin \omega_0 t + \varepsilon^2 r (\rho_{21} u + \rho_{22} v) \sin \omega_0 t - 2c^2 u v^2 \end{aligned} \right\} \quad (4.8)$$

其中 $\omega = \frac{2a^2c^2}{c^2-1}$, $a > 0$, $c > \sqrt{2}$. (4.8) 的无扰动系统为:

$$\left. \begin{aligned} \frac{du}{dt} &= 4v^3 + 2c^2 u^2 v - \frac{2a^2c^2}{c^2-1} v \\ \frac{dv}{dt} &= -2c^2 u v^2 + \frac{2a^2c^2}{c^2-1} u \end{aligned} \right\} \quad (4.9)$$

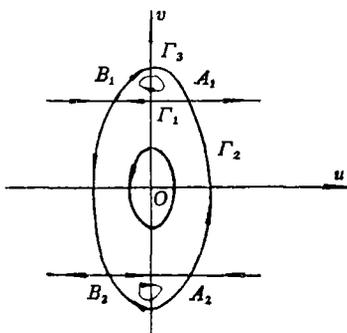


图 3

直线 $v = \pm \frac{a}{\sqrt{c^2-1}}$ 以及椭圆 $c^2 u^2 + v^2 = a^2$ 为 (4.9) 的解, 且具有中心型奇点 $(0, 0)$, $(0, \pm \frac{ac}{\sqrt{2(c^2-1)}})$ 及四个鞍点 $(\pm \frac{a}{c} \sqrt{\frac{c^2-2}{c^2-1}}, \pm \frac{a}{\sqrt{c^2-1}})$, 并存在连结四个鞍点的六条 heteroclinic 轨道. 由于 (4.9) 方向场旋转 π 不变, 我们选取 $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3$ 为代表. 用类似于上节的计算, 我们得到如下结果

$$\left. \begin{aligned} \Gamma_1: \quad u &= \frac{a}{c} \sqrt{\frac{c^2-2}{c^2-1}} \operatorname{th}(-\beta t) \\ v &= \frac{a}{\sqrt{c^2-1}} \end{aligned} \right\} \quad (4.10)$$

$$\left. \begin{aligned} \Gamma_2: \quad u &= \frac{a}{c} \sqrt{c^2-2} \frac{\operatorname{th}(\beta t)}{\sqrt{1+(c^2-2)\operatorname{th}^2\beta t}} \\ v &= \frac{a}{\sqrt{1+(c^2-2)\operatorname{th}^2\beta t}} \end{aligned} \right\} \quad (4.11)$$

$$\Gamma_3: \left. \begin{aligned} u &= \frac{a}{c} \sqrt{c^2-2} \sqrt{\frac{1}{(c^2-2) + \text{th}^2 \beta t}} \\ v &= \sqrt{\frac{\text{ath} \beta t}{(c^2-2) + \text{th}^2 \beta t}} \end{aligned} \right\} \quad (4.12)$$

其中 $\beta = \frac{2a^2c \sqrt{c^2-2}}{c^2-1}$ 。它们所对应的Melnikov函数为

$$\Gamma_1: M(t_0) = \frac{4ra^4(c^2-2)}{\beta(c^2-1)^2} + \frac{a^3\delta_2(c^2-2)\omega_0\pi}{(c^2-1)^{3/2}\beta^2} \text{cosech}\left(-\frac{\omega_0\pi}{2\beta}\right) \sin\omega_0 t_0 \quad (4.13)$$

$$\Gamma_2: M(t_0) = -\frac{4a^2r\sqrt{c^2-2}}{\beta(c^2-1)} \arctg \sqrt{c^2-2} - \frac{4a^3c(c^2-2)^{3/2}}{c^2-1} \delta_1 J_1 \cos\omega_0 t_0 \\ - \frac{4a^3(c^2-2)}{c^2-1} \delta_2 J_2 \sin\omega_0 t_0 \quad (4.14)$$

$$\Gamma_3: M(t_0) = \frac{4a^2r\sqrt{c^2-2}}{\beta(c^2-1)} \arctg \sqrt{c^2-2} + \frac{4a^3c(c^2-2)^{3/2}}{c^2-1} \delta_1 J_3 \cos\omega_0 t_0 \\ + \frac{4a^3(c^2-2)}{c^2-1} \delta_2 J_4 \sin\omega_0 t_0 \quad (4.15)$$

其中 J_1, J_2, J_3, J_4 分别为

$$J_1 = \int_0^\infty \frac{\text{th}\beta t \text{ sech}^2\beta t \sin\omega_0 t}{[1+(c^2-2)\text{th}^2\beta t]^{3/2}} dt$$

$$J_2 = \int_0^\infty \frac{\text{sech}^2\beta t \cos\omega_0 t}{[1+(c^2-2)\text{th}^2\beta t]^{3/2}} dt$$

$$J_3 = \int_0^\infty \frac{\text{sech}^2\beta t \cos\omega_0 t}{[(c^2-2) + \text{th}^2\beta t]^{3/2}} dt$$

$$J_4 = \int_0^\infty \frac{\text{th}\beta t \text{ sech}^2\beta t \sin\omega_0 t}{[(c^2-2) + \text{th}^2\beta t]^{3/2}} dt$$

用通常判别法可知 J_1, J_2, J_3, J_4 为收敛积分。系统参数只要满足下述三个条件

$$\left. \begin{aligned} \frac{4a^2\beta}{\omega_0\pi\sqrt{c^2-1}} \text{sh} \frac{\omega_0\pi}{2\beta} &< \frac{\delta_2}{r} \\ \frac{a\sqrt{c^2-2}}{\beta} \arctg \sqrt{c^2-2} &< \frac{\sqrt{c^2(c^2-2)\delta_1^2 J_1^2 + \delta_2^2 J_2^2}}{r} \\ \frac{a\sqrt{c^2-2}}{\beta} \arctg \sqrt{\frac{1}{c^2-2}} &< \frac{\sqrt{c^2(c^2-2)\delta_1^2 J_3^2 + \delta_2^2 J_4^2}}{r} \end{aligned} \right\} \quad (4.16)$$

系统(4.8)就会产生浑沌解。

综上所述, 我们得到如下结论, 对于催化反应中描述颤振现象的模型 (2.4), 除了文献 [5]、[6]、[7] 用 $f(u, v)$ 、 $g(u, v)$ 特殊形式讨论所得到的多重定常解, Hopf 分叉等非线性现象外, 还对相当广泛的一类 $f(u, v)$ 、 $g(u, v)$ 存在浑沌现象。

参 考 文 献

- [1] 郝柏林, 分叉、混沌、奇怪吸引子、湍流和其他, 物理学进展, 3, (1983), 329—416.
- [2] 朱照宣, 非线性动力学中的混沌现象, 中国力学学会武汉会议文献, (1983).
- [3] Edward. Ott, Strange Attractors and Chaotic Motions of Dynamical Systems, *Review of Modern. Physics*, 53, (1981), 655—671
- [4] Ervin, M.A. and D. Luss, Temperature fluctuations (flickering) of catalytic wires and gauzes—I Theoretical investigations, *Chem. Eng. Sci.* 27, (1972), 339—346.
- [5] Aris, R., *The Mathematical Theory Diffusion and Reaction in Permeable Catalysts*, Vol I, Clarendon Press, Oxford(1975).
- [6] Cohen, D. S. and S. Rosenbla, Flickering and Thermal flicker waves on Catalytic wires and ganges and in Chemical Reactors, *SIAM. J. Appl. Math.*, 39, (1980), 463—473.
- [7] 刘曾荣、林常, 催化反应中Hopf分叉现象, 应用数学与力学, 5, 4(1984), 535—541.
- [8] Guckenheimer, J. and P. Holmes, *Nonlinear Oscillations, Dynamical Systems and Bifurcation of Vector fields*, Springer-Verlag(1983)
- [9] Smale, S., Differentiable Dynamical Systems, *Bull. Amer. Soc.*, 73, (1967) 747—817.

Chaotic Phenomenon in Catalytic Reaction

Liu Zheng-rong

(Anhui University, Hefei)

Li Ji-bin

(Kunming Engineering Institute, Kunming)

Lin Chang

(Anhui University, Hefei)

Abstract

In this paper, Melnikov's method is used to discuss a kind of equation governed by flickering on catalytic wires (gauzes) and in chemical reactor. By analysis on mathematics, we point out flickering phenomenon described by this kind of system has chaotic behavior.