

化学反应对微波非线性响应的实验 研究和数值模拟*

Experimental Study and Numerical Simulation on the Microwave Nonlinear Response due to Chemical Reaction

刘长军 黄卡玛 胡仲霞 赵翔 袁渊 陈星
(四川大学电子信息学院 四川成都 610064)

LIU Changjun, HUANG Kama, HU Zhongxia, ZHAO Xiang, YUAN Yuan, CHEN Xing
(College of Electronic Information, Sichuan University, Chengdu 610064)

【摘要】 本文通过实验观测化学反应对微波反射的非线性变化,探讨了运用时域有限差分法模拟计算微波化学反应的方法,并给出计算实例。拓宽了时域有限差分法的应用领域,也为今后微波化学的工业应用提供基础。

关键词: 微波化学,非线性,时域有限差分

Abstract: The nonlinear variation of microwave reflection on the chemical reaction system is observed in the experiments. The FDTD method used for calculating the microwave chemical reaction is also discussed with a rough model. This method extends the FDTD application area and provides a first-step test to the future microwave chemical industry.

Key terms: Microwave chemistry, Nonlinear, FDTD

一、引 言

自 1966 年 K. S. Yee 提出时域有限差分(FDTD)法后^[1],经不断地改进而日渐完善。由于 FDTD 从时域直接求解 Maxwell 方程,在许多问题中具有独特的优势,已成为较普遍的一种算法。各种吸收边界、不同形式网格和非均匀网格的发展,适用于色散介质(FD)²TD 法的研究,以及在微波加热中与热传导方程结合,都促进了时域有限差分法在众多领域的应用^[2~4]。

微波化学是一新兴的研究方向,在化工产业中有很大的应用前景。1986 年加拿大的 Richard Gedye 和 Raymond J. Giguere 等人发现用微波辐射 4-氰基苯氧离子与氰苄的 SN² 亲核取代反应可以使反应速率提高 1240 倍,而且产率也有不同程度提高^[5]。目前微波加速和控制化学反应受到高度重视。然而由于化学反应对微波系统的非线性响应使化学反应的条件难于控制,而且一定条件下迅速增加的反射会对大功率微波系统构成危害。

本文采用波导系统通过实验观测了 NaHCO_3 分解反应对微波的非线性响应。构造了简化的液相化学反应模型,运用 Onsager 公式和 Debey 方程求出反应物的等效介电常数,用 $(\text{FD})^2\text{TD}$ 法模拟计算微波在系统中的传输和吸收情况,结合傅利叶热传导方程求得温度分布,进而确定化学反应的速度和介电常数的变化。探讨了一种通过数值计算模拟研究微波在化学反应系统中的传输和吸收规律,以及微波对化学反应影响的方法。

二、实验系统和结果

实验系统如图 1 所示,为波导系统。微波源频率为 2450MHz,功率为 300W;通过定向耦合

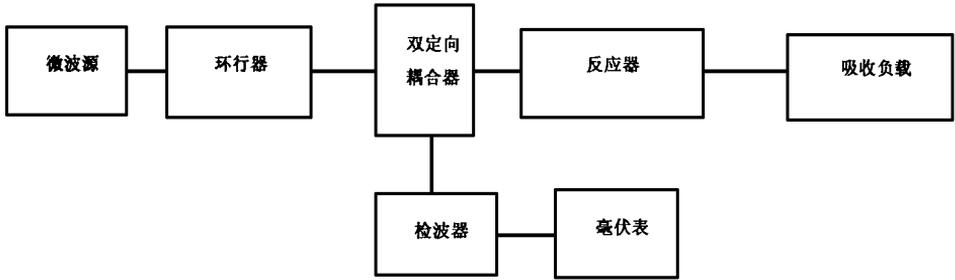


图 1 微波化学反应实验系统

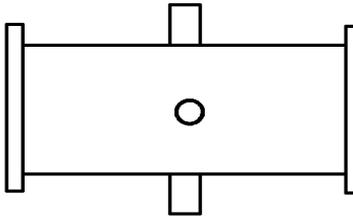


图 2 微波化学反应器

器测量化学反应系统对微波的反射;反应器为改制的, BJ-22 波导, 正视图如图 2 所示。在波导宽边中心开孔并接截止圆波导, 放入反应试管; 侧面同样开两个圆孔并接截止波导, 用于红外测温。由于波导传输 TE_{10} 模, 宽边中心电场强度最大也较均匀, 故在该处放置试管。

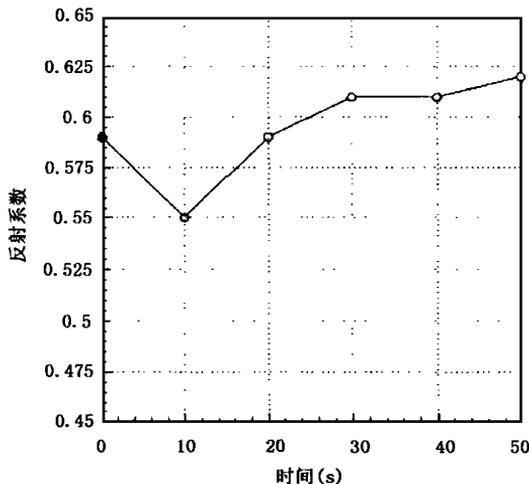
取 3 克 NaHCO_3 配成 25ml 溶液, 放入反应器观测其分解反应对微波反射的影响, 同时监测温度变化。实验结果见图 3 所示。

从实验结果可以看出, 反射随时间成非线性变化, 而温度接近线性上升。由于反应生成物的浓度变化, 导致液体电导率和介电常数的变化, 从而使反应系统对微波的反射不断变化。从实验结果可以直接验证化学反应对微波的非线性响应。在实际工业应用中, 系统反射的迅速增大会导致大功率微波源的损坏; 温度的急剧升高也可以损坏反应的某些产物。所以需研究这种非线性响应, 从理论和实验上找到控制微波化学反应的方法。

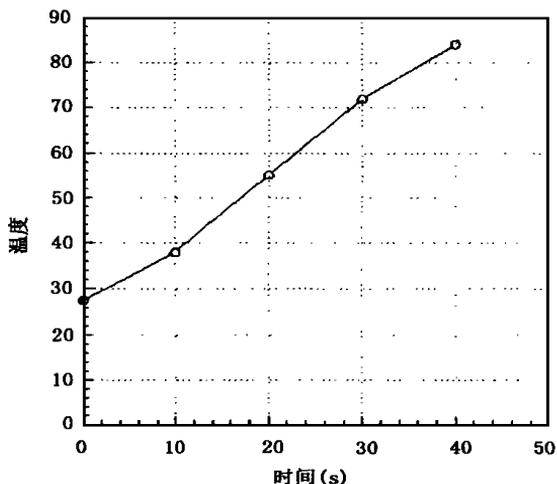
三、反应模型与计算方法

考虑 Arrhenius 型基元液相化学反应 $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{D} + \text{E}$ 。反应物在不同时刻的浓度如表 1 所示, 则其反应速率为

$$v(t) = \frac{dx(t)}{dt} \quad (1)$$



(a) 反射系数随时间变化



(b) 温度随时间变化

图 3 微波化学反应实验结果

表 1 反应物和生成物在不同时刻的浓度

浓度		x_A	x_B	x_D	x_E
时 间	0	c	c	0	0
	t	$c - x(t)$	$c - x(t)$	$x(t)$	$x(t)$
	∞	0	0	c	c

如果引入反应速率常数 k , 则

$$v(t) = k(t) \cdot (c - x)^2 = A e^{\frac{E_a}{RT}} \cdot (c - x)^2 \quad (2)$$

式中 A 为指前因子, E_a 为反应活化能, T 为绝对温度, R 为普适气体常数。显然反应中温度的变化导致反应速率常数 k 改变, 由 (1) (2) 式可得出生成物浓度随时间变化的关系

$$x(t) = c - 1 / \left(\frac{1}{c} + \int_0^t k(t) dt \right) \quad (3)$$

如果在反应开始 $t=0$ 时刻的电导率为 σ , 反应结果 $t=\infty$ 时刻的电导率为 ∞ , 则根据反应物和生成物的浓度关系, 在反应过程中 t 时刻的电导率为

$$\varrho(t) = \sigma + (x/c) \cdot (\infty - \sigma) \quad (4)$$

由于微波的周期在 10^{-10} 秒量级, 而用 FDTD 计算时, 需要把微波的一个周期离散为 10 个以上的时间步, 所以如果直接用 FDTD 法处理化学反应, 对一些化学反应将必须计算 10^{13} 以上个时间步, 计算工作量非常大。因此在化学反应过程与 FDTD 法中采用不同的时间因子, 可以极大地节约计算时间^[6]。

与化学反应相伴具有相同时间因子的傅利叶热传导方程为

$$\rho_m C_m \frac{\partial T(x, y, z, t)}{\partial t} = k_t \nabla^2 T(x, y, z, t) + P_d(x, y, z, t) \quad (5)$$

ρ_m 为介质的密度, C_m 为介质的热容量, k_t 为介质的导热系数, $T(x, y, z, t)$ 为 t 时刻 (x, y, z) 处的绝对温度, $P_d(x, y, z, t)$ 为该处 t 时刻单位体积消耗功率。式 (5) 两边乘以时间因子 α 可得

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\alpha_i}{\rho_m C_m} \left(\frac{\partial T}{\partial x^2} + \frac{\partial T}{\partial y^2} + \frac{\partial T}{\partial z^2} \right) + \frac{Q_d}{\rho_m C_m} \quad (6)$$

与式(5)比较,等效于加快热传导 α 倍,增大吸收功率 α 倍,而时间则要缩短 α 倍,仍可得出相同的温度分布。此时,FDTD 的计算时间和实际反应加热的时间关系为

$$T_{\text{FDTD}} = T_{\text{heat}} / \alpha \quad (7)$$

令 α 为很大的数值,例如 $\alpha = 10^{10}$, 则可以使 FDTD 的计算时间为实际反应时间的 $1/\alpha$ 极大地减少了所需计算的时间步数。

热传导方程在计算中可以写为显式的差分格式^[7]

$$T^{n+1}(i,j,k) = T^n(i,j,k) + \frac{\alpha_i}{\rho_m C_m \Delta t} [T^n(i+1,j,k) + T^n(i-1,j,k) + T^n(i,j+1,k) + T^n(i,j-1,k) + T^n(i,j,k+1) + T^n(i,j,k-1) - 6T^n(i,j,k)] + \frac{Q_d^n(i,j,k)}{\rho_m C_m} \quad (8)$$

Δx 为均匀立方网格中空间步长, (i, j, k) 代表离散坐标 ($i\Delta x, j\Delta y, k\Delta z$), Δt 为离散时间步长,上标 n 和 $n+1$ 分别表示时刻 $n\Delta t$ 和 $(n+1)\Delta t$ 。

在色散媒质中,需要采用(FD)²TD 法计算电磁场的分布^[3]。考虑一阶德拜(Debye)方程,媒质的复介电常数为

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon(\epsilon_\infty + \frac{\sigma}{j\omega\epsilon} + \frac{\epsilon - \epsilon_\infty}{1 + j\omega\tau}) \quad (9)$$

式中 ϵ 和 ϵ_∞ 分别是低频和高频的相对介电常数, τ 为弛豫时间。 τ 也是温度的函数, $\tau = \tau_{\text{exp}}(W_a/kT)$, W_a 为与粘滞阻力相关的能量。

对于此化学反应体系是由 A、B、C、D 四种物质溶于水形成的混合物,其等效相对介电常数可由昂扎杰公式求得

$$\epsilon_f = \epsilon_w + \sum_{A,B,C,D} \frac{3(\epsilon - \epsilon_w) \cdot \epsilon_f}{2\epsilon_f + \epsilon} \cdot x_i \quad (10)$$

式中 ϵ_w 为水的相对介电常数, ϵ 为第 i 种物质的相对介电常数。低频相对介电常数可用由昂扎杰公式推出的等效相对介电常数代替。进而可以得出 E 和 D 的关系。

$$E^{n+1} = \frac{1}{\frac{\epsilon_\infty \tau}{\Delta t^2} + \frac{\sigma \tau + \epsilon \epsilon_f}{2\Delta t}} \left(\left(\frac{1}{2\Delta t} + \frac{\tau}{\Delta t^2} \right) D^{n+1} - \frac{2\tau}{\Delta t^2} D^n + \left(\frac{\tau}{\Delta t^2} - \frac{1}{2\Delta t} \right) D^{n-1} \right) + \left(\frac{2\epsilon \epsilon_\infty \tau}{\Delta t^2} - \sigma \right) E^n + \left(\frac{\sigma \tau + \epsilon \epsilon_f}{2\Delta t} - \frac{\epsilon \epsilon_\infty \tau}{\Delta t^2} \right) E^{n-1} \quad (11)$$

在直角坐标系中取 FDTD 基本单元,根据 Maxwell 方程运用中心有限差分式,就可以得到 9 个场分量 ($E_x, E_y, E_z, D_x, D_y, D_z, H_x, H_y, H_z$) 的差分方程式。具体推导过程与标准 FDTD 法相似,可参考文献[8]。

介质损耗,由介电常数的虚部用下式计算

$$P_d(\omega) = \frac{1}{2} \epsilon \omega \epsilon''(\omega) |\vec{E}|^2 \quad (12)$$

但在微波化学反应中,介电常数、电导率和损耗都随化学反应而变化,所以要通过计算波印廷矢量求出介质损耗的实时功率^[4]

$$P = \frac{1}{2} (\vec{E} \cdot \vec{\mathcal{D}} - \vec{D} \cdot \vec{\mathcal{E}}) + \vec{\mathcal{E}} \cdot \vec{E} \quad (13)$$

容易得出损耗功率在单元网格的中心差商式

$$P^{n+\frac{1}{2}} = \frac{1}{4\tau} \sum_{i=x,y,z} (E_i^n D_i^{n+1} - E_i^{n+1} D_i^n) + \sigma \sum_{i=x,y,z} \left(\frac{E_i^n + E_i^{n+1}}{2} \right)^2 \quad (14)$$

即可代入傅利叶热传导方程计算温度分布。

在波导内计算 TE₁₀ 模的单模传输, 由于吸收边界距化学反应体系较远, 在吸收边界上只存在一个方向传输的电磁场, 所以采用一阶吸收边界条件即可实现稳定的精确吸收。具体格式可以参考文献[4]和[8], 需要注意吸收边界应采用电磁波波导内的相速度。

四、求解实例

计算体系如图 4 所示, 在 BJ-22 波导宽边的中心插入圆形试管, 假定试管内从波导底壁到顶壁都充满了反应物; 微波从左侧入射, 右侧为匹配负载吸收。计算中具体参数为:

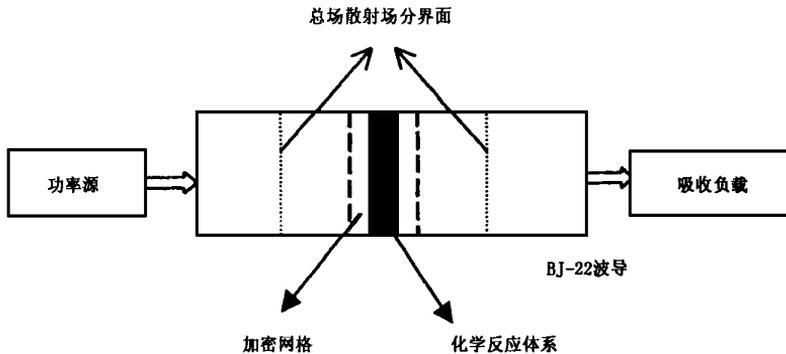


图 4 系统示意图

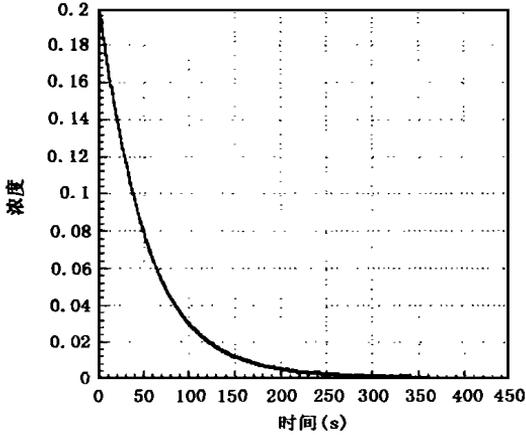
BJ-22 波导宽边 $a = 109.2\text{mm}$, 窄边 $b = 54.6\text{mm}$ 。入射微波的频率为 2450MHz , 功率为 32.74W , 幅度为 10^3V/m 。

化学反应中指前因子 $A = 10^{12}$, 活化能 $E_a = 7.5 \times 10^3\text{J}$, 反应物的起始浓度为 20% , 电导率 $\sigma = 0.1\text{S/m}$, $\alpha = 2.5\text{S/m}$; 反应物 A、B、C 和 D 的相对介电常数分别为 5、15、50 和 60, 高频相对介电常数 $\epsilon_\infty = 1.8$, 溶剂相对介电常数为 $\epsilon_{ul} = 72.0$ 。

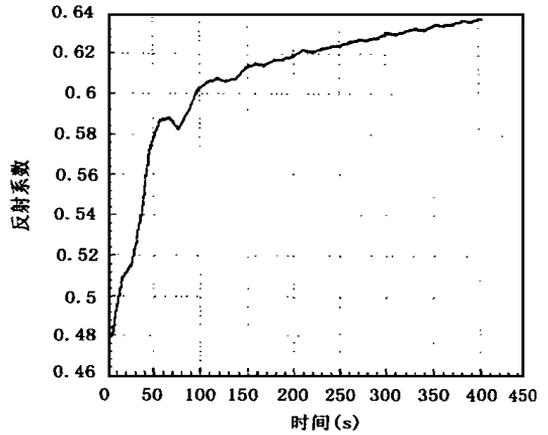
采用三维直角坐标系中的 Yee 氏网格进行 (FD)²TD 的计算, 由于试管的半径 $R = 5\text{mm}$, 与波导宽边 $a = 109.2\text{mm}$ 相比相差甚多, 所以采用非均匀网格技术, 在包含试管的方形区域内采用加密网格进行计算以提高计算效率。实际采用 1:3 的加密网格, 具体方法可参考文献[2], 对其边界条件稍加改进即可适用于波导系统。在粗网格中空间步长为 $\tau_x = 3.64\text{mm}$, 时间步长为 $\tau_t = 5.027 \times 10^{-12}\text{s}$, 而在加密网格中相应值均为粗网格的 1/3。计算中取时间因子 $\alpha = 5 \times 10^{10}$, 弛豫时间常数 $\tau = 9.4 \times 10^{-12}\text{s}$, $W_a = 9.84 \times 10^{-21}\text{J}$ 。

通过数值模拟计算可以得到反应体系内的温度分布, 电场分布以及对微波的反射随时间的变化, 改变一些参数的设置, 就可以了解不同的化学反应或输入功率对反应速率和微波反射的影响。本文给出了由以上数据计算的一组结果。

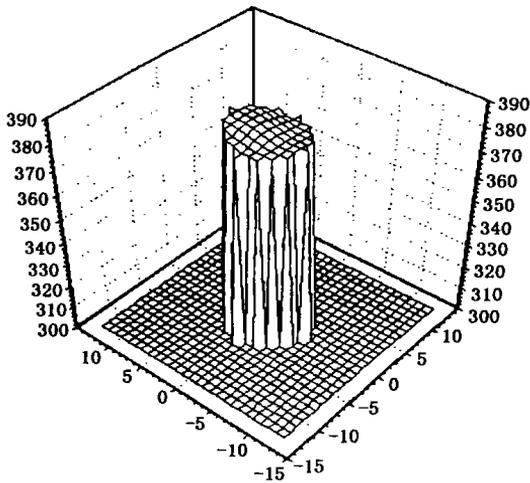
图 5(a) 为试管中心单元反应物浓度的变化, 从 0.2 一直减少到接近于 0, 并且在反应的开始浓度变化率较高。逐渐趋于平缓。图 5(b) 为系统反射变化的曲线, 反射先迅速上升, 在略有下降后又平稳上升。可见模拟数值计算在一定程度上反映了化学反应对微波的非线性响应。同时, 通过计算还可以了解到试管内的温度分布情况, 如图 5(c) 和图 5(d) 所示, 可获得大量关于化学反应的信息。



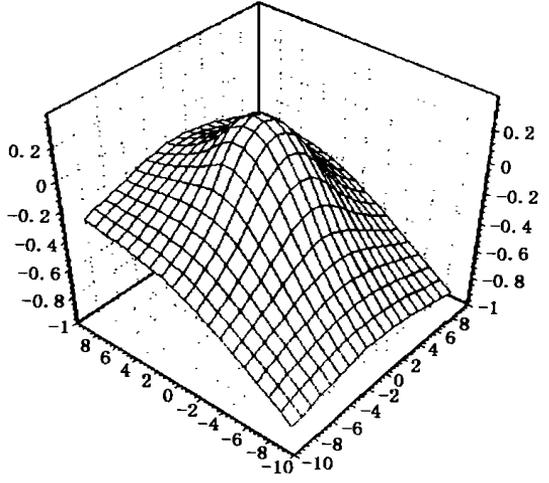
(a) 反应物浓度随时间的变化



(b) 系统反射随时间的变化



(c) 试管附近横截面上的温度分布



(d) 试管附近横截面上电场垂直分量的瞬时分布

图 5 FDTD 法数值计算结果

五、讨论展望

数值模拟计算结果显示反应物中温度的分布是不均匀的, 而系统的反射也随化学反应波动变化。在改变介电常数和电导率的参数设定后, 温度分布有显著的变化; 而改变与化学反应有关的参数则导致反射的明显变化, 由于求解的方程是非平衡态下的非线性麦克斯韦方程组,

所以分析响应变化的规律都有一定难度。

时域有限差分算法提供了一种数值模拟计算微波对化学反应影响的方法。采用时间压缩算法和网格加密技术提高了计算效率,使原来使用工作站才能完成的计算,现在通过普通微机即可实现,大幅度降低了微波化学反应模拟计算所需的硬件条件。今后可望通过此方法,为大功率微波在化工领域的应用提供模拟计算的基础。

实验中的化学反应,计算中只考虑了热量的传导过程,而没有计算由于浓度分布的梯度造成物质的输运过程,这些都有待改进,采用基元反应模型过于简化,需要根据实验结果验证模拟计算的数据,完善理论模型和计算的框架。同时需要对非线性方程组做解的适应性分析,使计算方法的理论基础更为可靠。总之,本文只采用简化模型对微波化学反应的计算进行了初步探讨,需要进一步的深入研究。

参 考 文 献

- [1] K. S. Yee. Numerical solution of initial boundary value problems involving Maxwell's equation in isotropic media, *IEEE Trans. AP*, 1996; 14(3): 302~307.
- [2] S. S. Zivanovic, K. S. Yee, K. K. Mei. A sub-gridding method for the time-domain finite-difference method to solve Maxwell's equations, *IEEE Trans. MTT*, 1991; 39(3): 471~479.
- [3] 高本庆, 陈金元. 色散媒质中电磁场的时域有限差分算法. 《中国科学》(A 辑), 1994; 24(5): 538~545.
- [4] F. Liu, I. Turner, E. Siores, P. Groombridge. A numerical and experimental investigation of the microwave heating of polymer materials inside a ridge waveguide. *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy*, 1996; 31(2): 71~81.
- [5] 樊兴君, 尤近茂, 谭干祖. 微波促进有机化学反应研究进展. 化学进展, 1998; (3): 306~317.
- [6] F. Torres, B. Jecko. Complete FDTD analysis of microwave heating processes in frequency-dependent and temperature-dependent media. *IEEE Trans. MTT*, 1997; 45(1): 108~116.
- [7] L. Ma, D.-L. Paul, N. Potheary etc. Ex-

perimental validation of combined electromagnetic and thermal FDTD model of a microwave heating process. *IEEE Trans. MTT*, 1995; 43(11): 2565~2571.

- [8] 王长清, 祝西里. 电磁场计算中的时域有限差分法, 北京: 北京大学出版社, 1994: 18~33.

刘长军 男, 1973 年出生。1994 年毕业于四川大学无线系, 获硕士学位, 留校在无线系从事科研和教学工作, 同时攻读博士学位。参加了自然科学基金项目的研究, 已在微波理论技术和生物电磁学方面发表了十余篇论文, 正在进行微波化学实验研究和数值模拟计算的工作。

黄卡玛 男, 1964 年出生。1991 年毕业于电子科技大学应用物理研究所, 获博士学位。在四川大学从事科研和教学工作, 1994 年晋升为教授, 后任四川大学电子信息学院院长。1996 年在乌克兰学习, 1997 年应邀出访欧洲, 在意大利和奥地利进行微波化学方面的讲学。现为中国电子学会理事, 微波化学专业委员会副主任委员, 四川省跨世纪优秀人才。近年来主要从事微波化学和生物电磁学方面的研究工作, 先后在国内外发表论文六十余篇, 并多次获省部级奖。

胡仲霞 女, 1986 年毕业于电子科技大学。曾独立承担国家重点工程配套项目 2 项, 并另外参加了国家重点工程尖兵 5 号的配套项目, 全部通过部级鉴定。现在四川大学无线系工作, 已在全国公开发行的核心期刊上发表数篇学术论文。