

УДК 541.124/128

БАЗОВЫЕ МОДЕЛИ ТЕРМОКИНЕТИКИ

Цыбенова С.Б.

Российский государственный социальный университет, Москва

tsybenova@mail.ru

Аннотация

Рассмотрена серия простейших термокинетических моделей, в которых кинетическая подсистема отвечает традиционным каталитическим механизмам (моно- и бимолекулярный механизмы Или-Ридила, механизм Лэнгмюра-Хиншельвуда, линейный трехстадийный каталитический цикл). Особое внимание уделяется автокаталитическим механизмам, характеризующимся множественностью стационарных состояний и автоколебаниями в кинетической области. Проведенный параметрический анализ позволил выделить области параметров, где существуют критические явления – множественность стационарных состояний и автоколебания.

THE BASIC THERMOKINETIC MODELS

The series of the simplest thermokinetic models in which a kinetic subsystem answers traditional catalytic mechanisms are considered (mono- and Eley-Rideal's bimolecular mechanisms, mechanism of Langmuir-Hinshelwood, linear three-stage catalytic cycle). The special attention is spared autocatalytic mechanisms, characterized multiplicity of the stationary states and autooscillations in a kinetic area. The conducted parametrical analysis allowed to select the areas of parameters, where critical phenomenon are multiplicity of the steady states and autooscillations.

1 Введение

Как известно [1–14], на особенности осуществления неизотермических режимов цепных реакций может значительно влиять кинетика этих процессов. При этом доминирующую роль в формировании концентрационных пределов распространения пламени играют конкуренция, разветвление и обрыв реакционных цепей. Все это дает возможность управлять процессами детонации смесей за счет малых химически активных добавок [3–8].

С другой стороны, широкий класс гомогенно-гетерогенных реакций характеризуется заметными тепловыми эффектами [9–16]. Поэтому исследование динамики цепных и гетерогенных каталитических процессов в общем случае должно проводиться с учетом особенностей взаимодействия кинетики и температурных зависимостей химических реакций. При этом сочетание температурной и кинетической нелинейностей может привести к существенному усложнению физико-химической картины протекания процесса. Так, если кинетическая подсистема имеет несколько стационарных состояний, то учет изменения температуры приводит к автоколебаниям; если же кинетическая подсистема допускает автоколебания, то система в целом может демонстрировать сложные апериодические режимы.

В этом случае для моделирования таких нелинейных и нестационарных явлений необходимо использовать уравнения термокинетики, которые представляют собой системы обыкновенных дифференциальных уравнений с параметрами. Исследование решений этих уравнений от параметров позволяет находить условия возникновения критических явлений – множественность стационарных состояний, потеря устойчивости этих состояний, возникновение осциллирующих режимов и т.п. При этом в русле общего подхода математического

моделирования возникает специфическое направление – параметрический анализ соответствующих математических моделей.

В данной работе рассмотрена серия в некотором смысле простейших термокинетических моделей, в которых кинетическая подсистема отвечает традиционным каталитическим механизмам, а также автокаталитическим механизмам, характеризующимся множественностью стационарных состояний и автоколебаниями в кинетической области [17–23]. В качестве технологии исследования выделенных базовых моделей термокинетики используется метод продолжения по параметру [24–27]. Проведенный параметрический анализ позволил выделить области параметров, где существуют критические эффекты – множественность стационарных состояний и автоколебания.

В приближении идеального смещения термокинетическую модель гетерогенной каталитической реакции можно записать в следующем общем виде:

$$\frac{dT}{dt} = \sum_{j=1}^m h_j w_j(T, \mathbf{x}) + \alpha(T_0 - T), \quad (1)$$

$$\frac{dx_i}{dt} = \sum_{j=1}^m \gamma_{ji} w_j(T, \mathbf{x}), \quad i = 1, \dots, n, \quad (2)$$

где T – температура; $\mathbf{x} = (x_1, \dots, x_n)$ – вектор концентраций промежуточных веществ, адсорбированных на поверхности катализатора; γ_{ji} – стехиометрические коэффициенты реакций интермедиатов; w_j – скорости этих реакций; h_j – тепловой эффект j -ой реакции, отнесенный к единице поверхности; α – коэффициент, характеризующий интенсивность теплообмена газ-твердое; t – время. Для упрощения в модели (1), (2) не учитываются реакции в газовой фазе и концентрации наблюдаемых веществ предполагаются постоянными. В связи с этим для сложной каталитической реакции

$$\sum_{i=1}^n \alpha_{ji} X_i \rightarrow \sum_{i=1}^n \beta_{ji} X_i, \quad j = 1, \dots, m, \quad (3)$$

где X_i – символы промежуточных веществ; α_{ji} , β_{ji} – стехиометрические коэффициенты; $\gamma_{ji} = \beta_{ji} - \alpha_{ji}$; скорости отдельных стадий механизма (3), например, для закона действующих масс записываются в виде:

$$w_j(T, \mathbf{x}) = k_j(T) \prod_{i=1}^n x_i^{\alpha_{ji}}, \quad (4)$$

$$k_j(T) = k_j^0 \exp\left(-\frac{E_j}{RT}\right), \quad (5)$$

где k_j , k_j^0 , E_j – константа скорости, предэкспонента и энергия активации j -ой реакции соответственно; R – универсальная газовая постоянная

При введении безразмерных параметров и переменных термокинетическая модель (1), (2) принимает следующий вид:

$$\frac{dT}{dt} = Q(T, \mathbf{x}) + \alpha(T_0 - T), \quad (6)$$

$$\frac{d\mathbf{x}}{dt} = \mathbf{f}(T, \mathbf{x}), \quad (7)$$

где Q – функция, характеризующая тепловыделение при реакции на поверхности катализатора; \mathbf{f} – вектор-функция, отвечающая кинетике превращений интермедиатов. Специфика динамической системы (6), (7) в том, что в ней выделяется уравнение теплового баланса (6) и кинетическая подсистема (7), отвечающая сложной химической реакции на поверхности катализатора.

Хорошо известно [9, 11–14], что сама по себе кинетическая подсистема (при $T = const$) может обладать существенно нелинейным (множественность стационарных состояний) и нестационарным (автоколебания) поведением. Поэтому при анализе термокинетических моделей каталитических реакций важной задачей является изучение особенностей взаимодействия тепловой и кинетической подсистем. В этом случае уже классическая диаграмма Семенова “теплоотвод-теповыделение” имеет свою специфику:

$$Q(T, \mathbf{x}) = \alpha(T_0 - T), \quad (8)$$

$$\mathbf{f}(T, \mathbf{x}) = 0, \quad (9)$$

где уравнение стационарности для теплового баланса дополняется уравнениями стационарности промежуточных веществ. При исключении неизвестных \mathbf{x} из (9) в виде $\mathbf{x} = \mathbf{x}(T)$ получаем

$$Q(T, \mathbf{x}(T)) = \alpha(T - T_0), \quad (10)$$

где функция $\mathbf{x}(T)$ в случае множественности стационарных состояний может характеризоваться гистерезисом. Более того, сама по себе кинетическая подсистема может быть осциллятором. В этом случае взаимодействие тепловой и кинетической составляющих модели будет характеризоваться сложным динамическим поведением. В данной работе особенности такого взаимодействия мы изучаем на серии так называемых базовых моделей термокинетики, в которых уравнение теплового баланса дополнено кинетическими подсистемами, отвечающие стандартным механизмам каталитических превращений – механизм Или-Ридила, механизм Лэнгмюра-Хиншельвуда, линейный 3-х стадийный каталитический цикл, системы с автокатализом и т.п. Использование технологий параметрического анализа динамических систем позволяет провести достаточно исчерпывающий анализ особенностей взаимодействия тепловой и кинетической подсистем.

2 Схема параметрического анализа

Кратко опишем схему параметрического анализа динамической системы (6), (7). Исследуемый реальный процесс протекает обычно при определенных внешних условиях, которые можно характеризовать некоторыми значениями параметров. Эти параметры входят в соответствующую термокинетическую модель, которая представляет собой систему обыкновенных дифференциальных уравнений вида:

$$\dot{x}_i = f_i(x_1, \dots, x_n, p_1, \dots, p_m), \quad i = 1, \dots, n, \quad (11)$$

где x_i – фазовые переменные (температура и концентрация реагентов); $p_j, j = 1, \dots, m$, – параметры, которые могут варьироваться в определенных пределах. В качестве параметров обычно выступают теплофизические и геометрические характеристики реального процесса (например, температура и концентрации веществ на входе в реактор, их начальные значения, объем реактора и т.п.).

Первым шагом в параметрическом анализе системы (11) является определение ее стационарных состояний (ст.с). Для модели (11) ст.с. являются решениями системы уравнений

$$f_i(x_1, \dots, x_n, p_1, \dots, p_m) = 0, \quad i = 1, \dots, n, \quad (12)$$

относительно неизвестных x_1, \dots, x_n . Если (12) удастся решить в явном виде

$$x_i = \varphi_i(p_1, \dots, p_m), \quad i = 1, \dots, n, \quad (13)$$

то мы получаем искомые параметрические зависимости ст.с. от параметров. В общем случае решить (12) в явном виде не удастся и ст.с. и их зависимости от параметров необходимо искать с помощью достаточно трудоемких вычислительных процедур [27]. Однако систему уравнений стационарности зачастую с помощью элементарных преобразований удается свести к одному уравнению

$$F(x, p_1, \dots, p_m) = 0, \quad (14)$$

где x – одна из фазовых координат x_i . Нелинейное уравнение (14) может иметь несколько решений, что приводит к множественности ст.с. Варьирование p_j , $j = 1, \dots, m$, в этом случае приводит к гистерезису стационарных зависимостей от параметров.

Вторым шагом процедуры параметрического анализа системы (11) является исследование устойчивости ст.с. Для этого необходимо сформировать матрицу Якоби с элементами $a_{ij} = \frac{\partial f_i}{\partial x_j}(x^*)$, $i, j = 1, \dots, n$, где значение x^* отвечает ст.с. Устойчивость ст.с. определяется

собственными числами λ_i , $i = 1, \dots, n$, матрицы Якоби. Если все λ_i имеют ненулевые действительные части, то ст.с. является грубым. Его устойчивость определяется знаком $Re \lambda_i$.

Важным этапом параметрического анализа является построение параметрических зависимостей $\varphi_i(p_1, \dots, p_m)$. В общем случае эта задача связана с решением нелинейных систем с параметрами. Вычислительные и программные средства ее решения представлены в [25–26]. При исследовании конкретных систем иногда удается существенно упростить процедуру построения параметрических зависимостей. Наш опыт показывает, что в уравнение стационарности (14), как правило, параметры входят таким образом, что из (14) можно в явном виде записать зависимости

$$p_j = \eta_j(x), \quad j = 1, \dots, m, \quad (15)$$

где в качестве варьируемой переменной выступает x . Таким образом, можно получить функцию обратную искомой параметрической зависимости $x = \varphi(p_j)$, $j = 1, \dots, m$. Если, например, функция $\eta_j(x)$ задана в графическом виде, то функция $\varphi(p_j)$ получается простой перестановкой координат x и p_j .

При варьировании какого-либо из параметров p_1 существуют его особые значения (бифуркационные значения), при которых меняется число и устойчивость ст.с. Варьирование второго параметра p_2 приводит к тому, что на плоскости (p_1, p_2) бифуркационные значения p_1 описывают некоторые кривые, которые являются бифуркационными кривыми. В простом случае динамических систем на плоскости ($n = 2$) таких основных бифуркационных кривых две: кривая кратности ст.с. L_Δ и кривая нейтральности L_σ . Здесь устойчивость ст.с. определяется корнями характеристического уравнения второго порядка:

$$\lambda^2 - \sigma\lambda + \Delta = 0, \quad (16)$$

где $\sigma = a_{11} + a_{22}$, $\Delta = a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21}$. Выделим два параметра p_1, p_2 и построим L_Δ, L_σ в плоскостях этих параметров. Границы области множественности ст.с. определяется как решение системы

$$\begin{aligned} F(x, p_1, p_2) &= 0, \\ \Delta(x, p_1, p_2) &= 0, \end{aligned} \quad (17)$$

которую часто удается с учетом (15) представить в виде

$$\begin{aligned} p_2 &= \xi_2(x), \\ p_1 &= \xi_1(x, \xi_2(x)), \end{aligned} \quad (18)$$

где x выступает в качестве варьируемой величины.

Для построения линии нейтральности L_σ уравнение стационарности необходимо дополнить условием

$$\sigma(x, p_1, p_2) = 0,$$

из которого часто аналогично L_Δ удастся записать в явном виде уравнение для кривой нейтральности

$$\begin{aligned} p_2 &= \xi_2(x), \\ p_1 &= \xi_3(x, \xi_2(x)). \end{aligned} \quad (19)$$

Анализ взаимного расположения линий L_Δ , L_σ на плоскости (p_1, p_2) позволяет определить так называемый параметрический портрет системы. Кривые L_Δ , L_σ позволяют для любых значений выделенных параметров определить число и устойчивость ст.с.

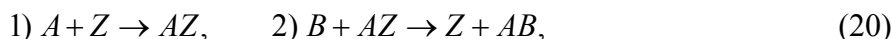
Полезную информацию о возможном динамическом поведении решений модели (11) дает построение ее фазовых портретов. Построение фазового портрета системы (11) для каждого конкретного набора параметров из той или иной области на параметрическом портрете осуществляется с помощью численного интегрирования (11) при различных начальных данных. Каждой области параметров, определяемой взаимным расположением кривых L_Δ , L_σ , отвечает свой тип фазового портрета. Перечисление всех возможных типов фазовых портретов является достаточно трудоемкой задачей [9]. Однако в некоторых конкретных случаях такое полное исследование возможно [22–23].

Полное представление о динамике системы (11) дают временные зависимости $x_i = x_i(t, p_1, \dots, p_m)$. Решения $x_i(t)$ обычно находят с помощью численного интегрирования дифференциальных уравнений (11) при фиксированном наборе параметров p_j . Технические трудности присутствуют и здесь. Они связаны прежде всего с “жесткостью” систем обыкновенных дифференциальных уравнений.

В данной работе процедура параметрического анализа реализована в простейшем виде для серии так называемых базовых термокинетических моделей каталитических реакций. Исследованные модели, как правило, минимальны по числу переменных и варьируемых параметров. В общем случае процедура полного параметрического анализа достаточно трудоемка как в математическом, так и вычислительном смысле. Здесь мы реализуем лишь начальные этапы параметрического анализа. Однако его результаты дают достаточно много информации о возможном динамическом поведении рассматриваемых термокинетических моделей. В частности, становится понятным, что взаимодействие температурной нелинейности с кинетическими особенностями химических реакций дает большое разнообразие динамики изучаемых физико-химических процессов. Более того, процедура параметрического анализа позволяет получить и количественные характеристики химической динамики, что важно не только с теоретической, но, в большей степени, с прикладной точки зрения. Например, в химической технологии каталитических процессов важно знать опасные и безопасные границы варьируемых параметров, которые могут определять аварийные или технологически нежелательные режимы [18–19].

3 Мономолекулярный механизм Или-Ридила

Схема превращений:



где A, B, AB – вещества в газовой фазе, Z – катализатор, AZ – промежуточное вещество на поверхности катализатора. Схеме (20) отвечает термокинетическая модель (1), (2) вида

$$\frac{dT}{dt} = h_1 w_1 + h_{-1} w_{-1} + \alpha(T_0 - T), \quad (21)$$

$$\frac{dx}{dt} = w_1 - w_{-1} - w_2, \quad (22)$$

где

$$w_1 = k_1 p_A z, \quad w_{-1} = k_{-1} x, \quad w_2 = k_2 p_B x. \quad (23)$$

Для простоты предполагая температурную зависимость лишь второй стадии и вводя безразмерные переменные и параметры, из (21), (22) получим безразмерную модель:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 p_A z - k_{-1} x - f(y)x, \quad (24)$$

$$\frac{dy}{dt} = \beta f(y)x + s(1 - y), \quad (25)$$

где $z = 1 - x$; x, y – безразмерные концентрация и температура, $Da, \beta, \gamma, s, k_1, k_{-1}, p_A$ – безразмерные параметры; $f(y) = Da \exp(\gamma(1 - 1/y))$ – функция температурной зависимости скорости реакции.

Стационарные состояния (ст.с.) системы (24), (25) являются решениями уравнений:

$$\begin{aligned} k_1 p_A z - k_{-1} x - f(y)x &= 0, \\ \beta f(y)x + s(1 - y) &= 0. \end{aligned}$$

После исключения переменной y получим одно уравнение стационарности

$$\beta f(y(x))x + s(1 - y(x)) = 0, \quad (26)$$

где $y(x) = 1 + (\beta/s)(k_1 p_A(1 - x) - k_{-1}x)$.

Параметрические зависимости. Для (26) в явном виде зависимости, обратные искомым зависимостям ст.с. от параметров, удается записать следующие:

$$Da(x) = \frac{s(y(x) - 1)}{\beta x \exp(\gamma(1 - 1/y(x)))}, \quad (27)$$

$$\gamma(x) = \frac{y(x)}{y(x) - 1} \ln \frac{s(y(x) - 1)}{\beta Da x}. \quad (28)$$

Для построения зависимостей стационарных значений концентраций и температуры от других параметров необходимо использовать численные процедуры метода продолжения по параметру [25–26]. Имея эти зависимости, относительно просто построить основные бифуркационные кривые – кривые кратности L_Δ , и кривые нейтральности L_σ . Например, для параметров Da, γ после вычисления элементов матрицы Якоби для (24), (25)

$$a_{11} = -k_1 p_A - k_{-1} - f(y),$$

$$a_{12} = -\frac{\gamma}{y^2} f(y)x,$$

$$a_{21} = \beta f(y),$$

$$a_{22} = \frac{\beta \gamma}{y^2} f(y)x - s.$$

можно получить следующие выражения для кривых кратности и нейтральности на плоскости параметров (Da, γ) :

$$L_{\Delta}(Da, \gamma) : \begin{cases} \gamma(x) = \frac{y^2(x)}{y(x)-1} \left(1 + \frac{s(y(x)-1)}{\beta x(k_1 p_A + k_{-1})} \right), \\ Da = Da(x, \gamma(x)), \end{cases} \quad (29)$$

$$L_{\sigma}(Da, \gamma) : \begin{cases} \gamma(x) = \frac{y^2(x)}{y(x)-1} \left(1 + \frac{y(x)-1}{\beta x} + \frac{k_1 p_A + k_{-1}}{s} \right), \\ Da = Da(x, \gamma(x)). \end{cases} \quad (30)$$

Пример построения бифуркационных кривых (29), (30) дан на рис.1. Взаимное расположение бифуркационных кривых позволяет выделить на плоскости параметров 6 областей, отличающихся числом и устойчивостью ст.с. Так, в интервалах изменения параметров: $0.01 \leq Da \leq 1, 25 \leq \gamma \leq 70$, существует достаточно протяженная область, где имеется единственное и неустойчивое ст.с, что гарантирует в динамической системе (24), (25) наличие автоколебаний. Автоколебания могут существовать и при трех ст.с, но соответствующая область параметров достаточно узкая.

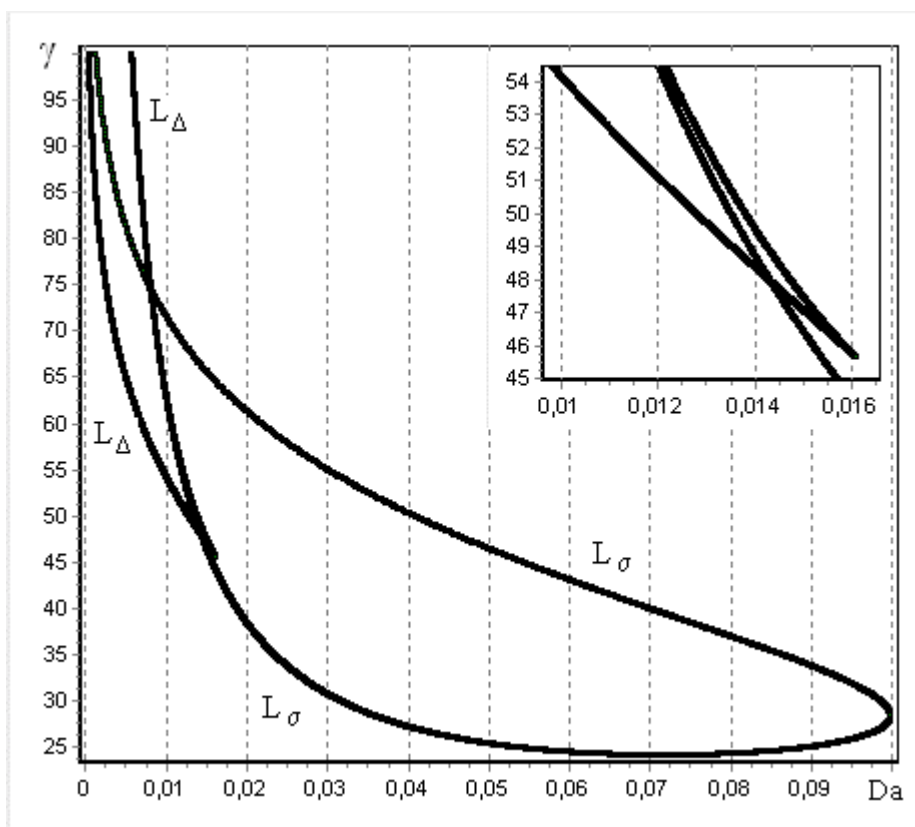


Рис.1. Кривые кратности (L_{Δ}) и нейтральности (L_{σ}) ст.с. для мономолекулярного механизма Или-Ридила: $\beta = 0.8, s = 1, k_1 = 0.12, k_{-1} = 0.01, p_A = 1$.

Развитая методика и программно-математическое обеспечение параметрического анализа термокинетических моделей типа (24), (25) позволяет исследовать влияние других параметров на условия существования критических эффектов. Для указанной модели бифур-

кационные кривые построены при различных комбинациях параметров и исследовано влияние третьего параметра на параметрический портрет в плоскости двух параметров.

4 Бимолекулярный механизм Или-Ридила

Наряду с (20) одной из базовых каталитических схем превращений является следующий двухстадийный нелинейный механизм окисления CO



которому аналогично (24), (25) соответствует безразмерная термокинетическая модель:

$$\frac{dx}{d\tau} = 2k_1 p_A z^2 - 2k_{-1} x^2 - f(y)x, \quad (32)$$

$$\frac{dy}{d\tau} = \beta f(y)x + s(1-y), \quad (33)$$

где основные обозначения соответствуют (24), (25). Уравнение стационарности для (32), (33) аналогично (26), где

$$y(x) = 1 + \frac{2\beta}{s} (k_1 p_A (1-x)^2 - k_{-1} x^2). \quad (34)$$

Параметрические зависимости аналогичны (27), (28), для которых функция $y(x)$ вычисляется в соответствии с формулой (34). Элементы матрицы Якоби для системы (32), (33) следующие:

$$a_{11} = -4k_1 p_A (1-x) - 4k_{-1} x - f(y),$$

$$a_{12} = -\frac{\gamma}{y^2} f(y)x,$$

$$a_{21} = \beta f(y),$$

$$a_{22} = \frac{\beta\gamma}{y^2} f(y)x - s.$$

Кривые кратности и нейтральности ст.с. для плоскости параметров (Da, γ) представляются в виде:

$$\begin{aligned} L_{\Delta}(Da, \gamma) : & \left\{ \begin{aligned} \gamma(x) &= \frac{y^2(x)}{y(x)-1} \left(1 + \frac{s(y(x)-1)}{4\beta x(k_1 p_A (1-x) + k_{-1} x)} \right), \\ Da &= Da(x, \gamma(x)), \end{aligned} \right. \\ L_{\sigma}(Da, \gamma) : & \left\{ \begin{aligned} \gamma(x) &= \frac{y^2(x)}{y(x)-1} \left(1 + \frac{y(x)-1}{\beta x} + \frac{4}{s} (k_1 p_A (1-x) + k_{-1} x) \right), \\ Da &= Da(x, \gamma(x)). \end{aligned} \right. \end{aligned}$$

Пример построения параметрического портрета для бимолекулярного механизма Или-Ридила (31) представлен на рис.2. Как и выше, здесь мы приводим лишь один вариант параметрического портрета – в плоскости параметров (Da, γ) .

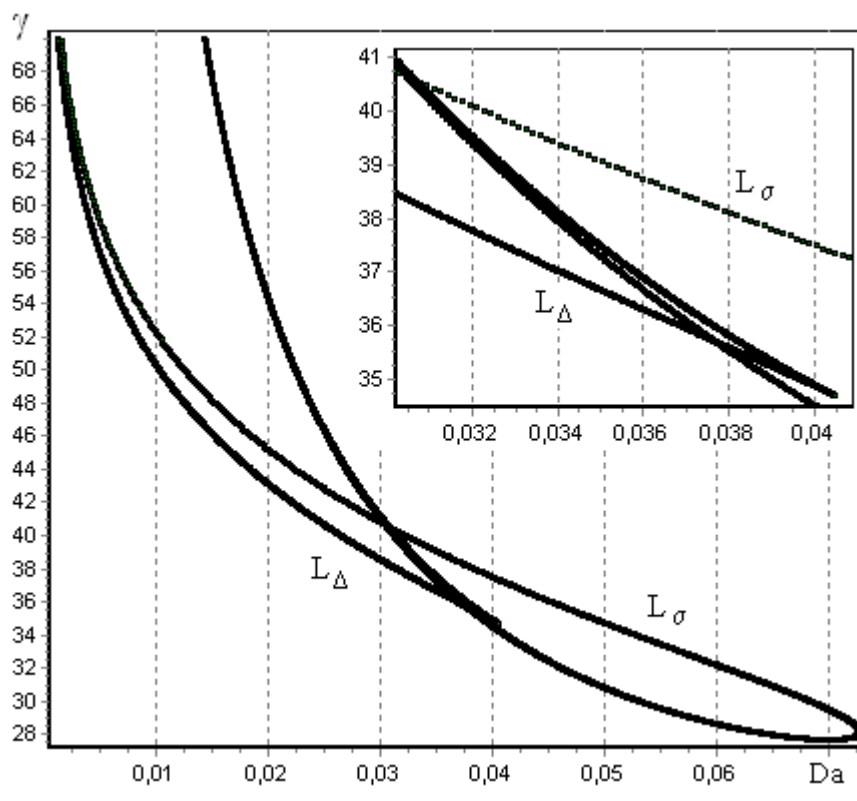


Рис.2. Кривые кратности (L_{Δ}) и нейтральности (L_{σ}) ст.с. для бимолекулярного механизма Или-Ридила: $\beta = 0.6, s = 1, k_1 = 0.12, k_{-1} = 0.01, p_A = 1$.

Развитая техника и программное обеспечение позволяет достаточно просто строить бифуркационные кривые в любых плоскостях параметров и исследовать влияние на их расположение всех остальных параметров. Все это дает возможность определять критические условия осуществления процесса и исследовать влияние на них различных теплофизических и кинетических параметров. Сравнительный анализ параметрического портрета для бимолекулярного механизма с аналогичным портретом для мономолекулярного механизма (рис.1) показывает, что области существования различных режимов (множественности ст.с. и автоколебаний) зависят и от кинетических особенностей механизма реакции. Параметрический анализ позволяет дать количественную характеристику этого влияния.

5 Линейный каталитический цикл

Рассмотрим трехстадийный каталитический цикл



где Z – катализатор, AZ, BZ – интермедиаты. В предположении постоянства газовой фазы и температурной зависимости скорости третьей стадии по аналогии с предыдущим рассмотрим термокинетическую модель для (35) в безразмерном виде:

$$\frac{dx_1}{d\tau} = k_1 p_A z - k_2 x_1,
 \tag{36}$$

$$\frac{dx_2}{d\tau} = k_2 x_1 - f(y) x_2, \quad (37)$$

$$\frac{dy}{d\tau} = \beta f(y) x_2 + s(1 - y), \quad (38)$$

где $z = 1 - x_1 - x_2$; x_1, x_2 – степени покрытий каталитической поверхности промежуточными веществами AZ, BZ . При постоянной температуре кинетическая подсистема (36), (38) линейна, поэтому она имеет единственное решение $x_1 = x_1(y), x_2 = x_2(y)$, подставляя которое в уравнения стационарности, получаем одно уравнение относительно безразмерной температуры

$$\beta f(y) x_2(y) + s(1 - y) = 0. \quad (39)$$

Использование (39) позволяет относительно просто строить соответствующие параметрические зависимости. Однако, специфика модели (36)–(38) в том, что размерность ее фазового пространства равна 3. Это существенно усложняет общую процедуру параметрического анализа динамических моделей типа (36)–(38). Мы ее частично реализуем ниже для автокаталитических схем превращений.

6 Механизм Лэнгмюра-Хиншельвуда

Рассмотрим нелинейную трехстадийную схему превращений:



где обозначения аналогичны (35). В прежних предположениях соответствующая безразмерная термокинетическая модель имеет вид:

$$\frac{dx_1}{d\tau} = 2k_1 p_A z^2 - 2k_{-1} x_1^2 - f(y) x_1 x_2, \quad (41)$$

$$\frac{dx_2}{d\tau} = k_2 p_B z - k_{-2} x_2 - f(y) x_1 x_2, \quad (42)$$

$$\frac{dy}{d\tau} = \beta f(y) x_1 x_2 + s(1 - y), \quad (43)$$

где кинетическая подсистема в отличие от (36), (37) является нелинейной. Хорошо известно, что в изотермическом случае система (41), (42) является каталитическим триггером – системой с тремя ст.с, два из которых устойчивы и одно неустойчиво. Это приводит к тому, что зависимость стационарной скорости третьей реакции может иметь гистерезис по параметру y , т.е. в ст.с. функция тепловыделения в стационарном уравнении теплового баланса (43)

$$\beta f(y) x_1(y) x_2(y) + s(1 - y) = 0 \quad (44)$$

может иметь гистерезисный характер. В общем случае соответствующие явные выражения получить затруднительно, однако в частном случае необратимость стадий адсорбции в (40) можно дать наглядную геометрическую интерпретацию. Действительно, для $k_{-1} = k_{-2} = 0$ из (41), (42) имеем:

$$2k_1 p_A z^2 - f(y) x_1 x_2 = 0, \quad (45)$$

$$k_2 p_B z - f(y)x_1 x_2 = 0. \quad (46)$$

Система двух уравнений (45), (46) при $y = const$ имеет 4 решения: два граничных 1) $x_1 = 1, x_2 = 0$; 2) $x_1 = 0, x_2 = 1$, для которых скорость реакции равна нулю, а также при определенных значениях параметров еще два внутренних ст.с, для которых

$$z = \frac{k_2 p_B}{2k_1 p_A}. \quad (47)$$

Стационарные значения x_1, x_2 определяются в соответствии с квадратным уравнением и могут быть определены в явном виде. Здесь мы его не используем, поэтому не приводим. В ст.с. согласно (47) диаграмма Семенова (39) имеет вид

$$\frac{(k_2 p_B)^2}{2k_1 p_A} = s(y-1). \quad (48)$$

Кроме (48) должна быть учтена нулевая ветвь стационарной скорости реакции, для которой стационарная температура $y = 1$. Расчеты показывают, что при малых k_{-1}, k_{-2} график зависимости стационарной скорости реакции от температуры мало меняется за исключением точек бифуркации – перескока с одной ветви устойчивых ст.с. на другую. При этом величины стационарных значений могут мало отличаться от (48).

Термокинетическая модель (36)–(38) является также трехмерной динамической системой. Ее специфика состоит в том, что в ней сочетаются триггер и осциллятор. Кинетическая подсистема имеет свойства триггера, а система "температура+концентрация" может иметь автоколебания. Поэтому динамика системы (41)–(43) в общем случае может быть достаточно сложной и ее детальное изучение заслуживает специального исследования.

7 Автокаталитические схемы превращений

Здесь мы более подробно рассмотрим несколько термокинетических моделей, отвечающих автокаталитическим схемам реакций. Они являются в определенном смысле простейшими из нелинейных схем, которые обладают существенно нелинейными свойствами – множественностью ст.с. и автоколебаниями. В изотермической постановке задачи соответствующие кинетические модели рассмотрены в [9, 11]. Специфика настоящего исследования состоит в том, что в термокинетических моделях сочетается температурная и кинетическая нелинейности, что может приводить к значительному усложнению наблюдаемой физико-химической картины осуществления каталитических реакций со значительными тепловыми эффектами.

Автокаталитический триггер. Рассмотрим следующую автокаталитическую схему:



где Z – активное место на поверхности катализатора, X – интермедиат. Схеме (49) отвечает термокинетическая модель:

$$\begin{aligned} \frac{dT}{dt} &= \sum_i h_i w_i(x, T) + \alpha(T_0 - T), \\ \frac{dx}{dt} &= w_1(x, T) - w_{-1}(x, T) - w_2(T), \end{aligned} \quad (50)$$

Вводя безразмерные переменные и параметры по системе обезразмеривания Франк-Каменецкого и для простоты предполагая зависимость от температуры только k_{-1} ($E_1 = E_2 = 0, h_1 = h_2 = 0, E_{-1} \neq 0, h_{-1} \neq 0$), систему (50) запишем в виде:

$$\begin{aligned} \frac{dy}{d\tau} &= \beta f(y)x + s(1-y) = f_1(x, y), \\ \frac{dx}{d\tau} &= k_1 z - f(y)x - k_2 x z^2 = f_2(x, y), \end{aligned} \tag{51}$$

где $z = 1 - x$, как и выше $f(y) = Da \exp(\gamma(1 - 1/y))$, x, y – безразмерные концентрация и температура соответственно; $\beta, s, Da, \gamma, k_1, k_2$ – безразмерные параметры; τ – безразмерное время. Как уже говорилось, цель исследования заключается в том, чтобы отыскать область существования автоколебаний, исследовать влияние различных параметров на характеристики системы, определить динамику процесса, разбить параметрическое пространство на области, отвечающие качественно разным типам динамического поведения.

Стационарные состояния системы (51) являются решениями уравнений:

$$\begin{aligned} \beta f(y)x + s(1-y) &= 0, \\ k_1 z - f(y)x - k_2 x z^2 &= 0, \end{aligned}$$

Исключая y и подставляя его в первое уравнение получаем следующее нелинейное уравнение:

$$\beta Da \exp(\gamma(1 - 1/y(x)))x + s(1 - y(x)) = 0, \tag{52}$$

где $y(x) = 1 + (k_1 - k_2 x(1-x))(1-x)\beta / s$.

Тип устойчивости ст.с. определяется корнями характеристического уравнения:

$$\lambda^2 - \sigma\lambda + \Delta = 0, \tag{53}$$

где σ и Δ находятся с помощью элементов матрицы Якоби:

$$\begin{aligned} a_{11} &= \frac{\partial f_1}{\partial y} = \frac{\gamma}{y^2} \beta f(y)x - s, \\ a_{12} &= \frac{\partial f_1}{\partial x} = \beta f(y), \\ a_{21} &= \frac{\partial f_2}{\partial y} = -\frac{\gamma}{y^2} f(y)x, \\ a_{22} &= \frac{\partial f_2}{\partial x} = -k_1 - f(y) - k_2(1-x)(1-3x), \end{aligned} \tag{54}$$

а именно

$$\begin{aligned} \sigma &= a_{11} + a_{22}, \\ \Delta &= a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21}. \end{aligned} \tag{55}$$

Параметрические зависимости. Из уравнения стационарности (52) в явном виде можно получить параметрические зависимости, например:

$$Da(x) = \frac{s(y(x)-1)}{\beta x \exp(\gamma(1 - 1/y(x)))}. \tag{56}$$

Расчеты показывают, что область множественности ст.с. при увеличении параметра s уменьшается. Аналогично получим зависимость $\gamma(x)$:

$$\gamma(x) = \frac{y(x)}{y(x)-1} \ln \frac{s(y(x)-1)}{\beta x Da}. \quad (57)$$

В данной плоскости параметров при увеличении β область множественности уменьшается (рис.3). На рис. 3 приведен лишь один пример построения параметрической зависимости ст.с. График $x(Da)$ показывает, что в интервале $0.02 < Da < 0.03$ на третьей кривой возможно существование пяти ст.с. При варьировании второго параметра интервалы существования трех и пяти ст.с. изменяются. Наличие пяти ст.с. в данной модели отвечает взаимодействию кинетической нелинейности (в изотермическом случае рассмотренный автокаталитический механизм является триггером) с температурной нелинейностью.

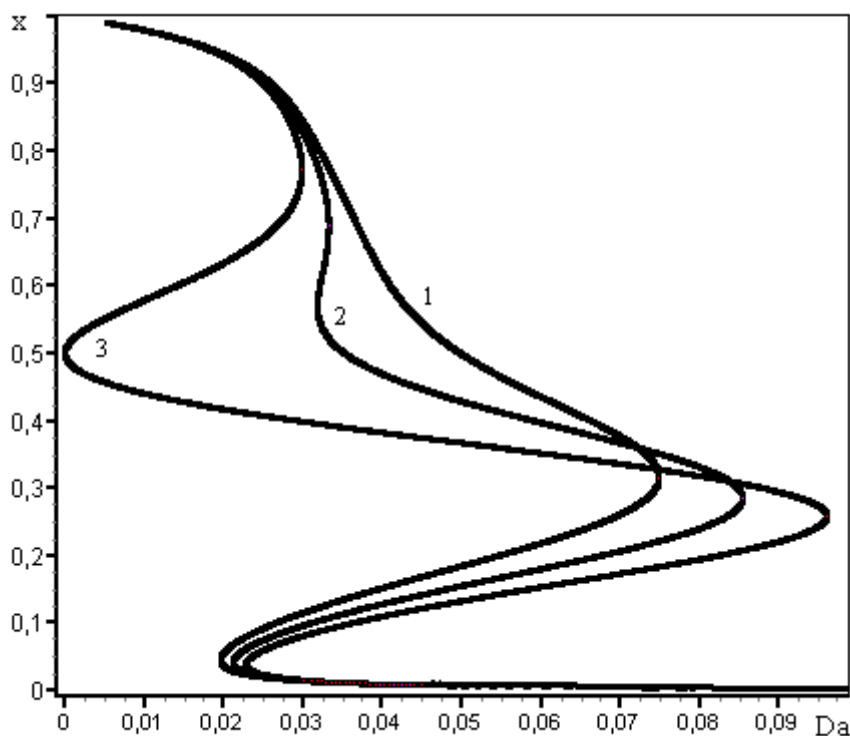


Рис.3. Параметрические зависимости $x(Da)$ для автокаталитического триггера. $\beta = 0.375, s = 2, \gamma = 75, k_1 = 0.6$: 1) $k_2 = 2$; 2) $k_2 = 2.2$; 3) $k_2 = 2.4$.

Кривые кратности L_Δ : $\Delta = 0$ является границей, разделяющей область параметров на области с одним и тремя ст.с. Выделим, например, плоскость параметров (Da, γ) и выпишем уравнение для кривой кратности L_Δ в этой плоскости. Для этого необходимо решить систему:

$$\begin{aligned} f_1(x, y, Da, \gamma) &= 0, \\ f_2(x, y, Da, \gamma) &= 0, \\ \Delta(x, y, Da, \gamma) &= 0, \end{aligned} \quad (58)$$

где Δ определяется с помощью элементов матрицы Якоби (54).

Используя явное выражение $Da(y, \gamma)$ (56) и подставив в уравнение (55), получим границы области множественности ст.с. в плоскости параметров (Da, γ) :

$$L_{\Delta}(Da, \gamma) : \begin{cases} \gamma(x) = \frac{y^2(x)}{y(x)-1} \left(1 + \frac{s(y(x)-1)}{\beta x(k_1 + k_2(1-x)(1-3x))} \right) \\ Da = Da(x, \gamma(x)). \end{cases}$$

Пример кривых кратности по явным выражениям в плоскости параметров (Da, k_2) приведен на рис.4. Область с пятью ст.с. достаточно узкая, а три ст.с. наблюдаются в широкой области параметров, причем эта область состоит из двух частей, что соответствует двум типам нелинейностей, присутствующих в рассмотренной модели – температурной и кинетической.

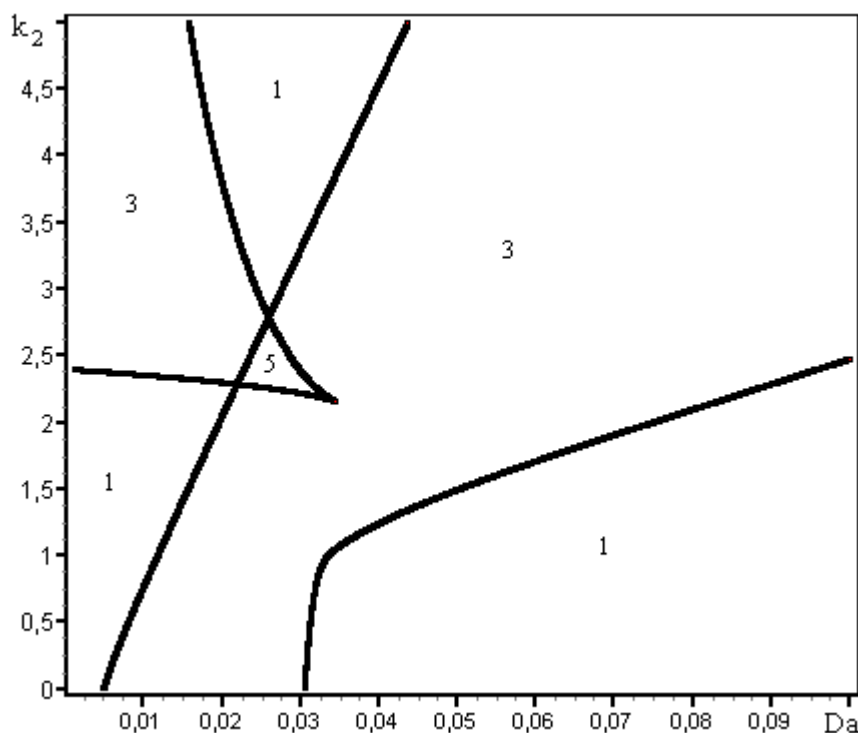


Рис.4. Кривая кратности $L_{\Delta}(Da, k_2)$ для модели (51) – случай пяти ст.с. Цифрами на рисунке показано число ст.с.: $\beta = 0.375, s = 2, \gamma = 75, k_1 = 0.6$.

Полученные зависимости позволяют достаточно просто исследовать изменение области множественности в различных плоскостях параметров. Данные расчета показывают, что в плоскости параметров (Da, γ) при варьировании параметра s с его уменьшением область множественности увеличивается.

В других плоскостях параметров не удалось получить выражения для построения L_{Δ} явном виде. Поэтому была использована процедура графического построения L_{Δ} . Данная процедура состоит в построении серии параметрических зависимостей по одному из параметров при варьировании второго параметра. Заметим, что соответствующие зависимости удается построить для всех параметров. Интервал множественности ст.с. заключается между точками поворота параметрической кривой (максимальными и минимальными значе-

ниями). При варьировании второго параметра границы этого интервала ограничивают область множественности ст.с. на соответствующей плоскости параметров.

Кривые нейтральности L_σ : $\sigma = 0$ определяет тип устойчивости ст.с. Для построения L_σ , например в плоскости (Da, γ) , нужно решить следующую систему уравнений:

$$\begin{aligned} f_1(x, y, Da, \gamma) &= 0, \\ f_2(x, y, Da, \gamma) &= 0, \\ \sigma(x, y, Da, \gamma) &= 0. \end{aligned} \tag{59}$$

Подставляя явное выражение параметрической зависимости $Da(x)$ в третье уравнение, получаем уравнение кривой нейтральности в явном виде:

$$L_\sigma(Da, \gamma) : \begin{cases} \gamma(x) = \frac{y^2(x)}{y(x)-1} \left(1 + \frac{y(x)-1}{\beta x} + \frac{k_1 + k_2(1-x)(1-3x)}{s} \right), \\ Da = Da(x, \gamma(x)). \end{cases}$$

Получение явных выражений для построения L_σ в других плоскостях параметров оказалось затруднительным. Поэтому здесь также пришлось использовать графическую процедуру построения кривых нейтральности. Строятся серии параметрических зависимостей по одному из параметров при варьировании второго параметра. На параметрическую плоскость наносятся точки, отвечающие смене знака σ , т.е. $\sigma = 0$.

Взаимное расположение кривых кратности (L_Δ) и нейтральности (L_σ) задает параметрический портрет системы (рис.5). Он определяет различные области параметров, отличающиеся числом и типом устойчивости ст.с.

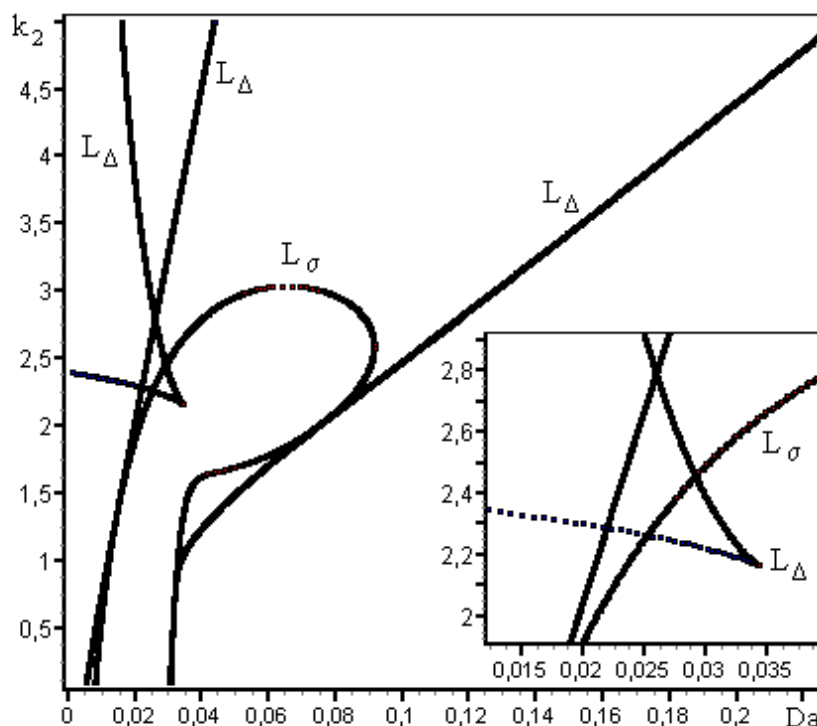


Рис.5. Параметрический портрет на плоскости (Da, k_2) для модели (51): $\beta = 0.375, s = 2, \gamma = 75, k_1 = 0.6$.

Фазовый портрет. Динамическое поведение системы удобно исследовать по фазовым портретам. В соответствии с параметрическим портретом (рис.5) можно выделить несколько типов фазовых портретов – с одним, тремя и пятью ст.с.

Временные характеристики. Численное интегрирование исходной динамической системы (51) позволяет получить временные зависимости $x(t)$ и $y(t)$ при разных начальных условиях и параметрах. Результаты исследования временных зависимостей показывают, что увеличение параметра s приводит к росту как амплитуды, так и периода колебаний. При увеличении Da мы видим, наоборот, уменьшение амплитуды и периода колебаний.

На основе техники параметрического анализа для системы (51) можно построить области параметров, где существует множественность стационарных состояний и автоколебания. При варьировании s в интервале (3.25–4.29) в системе существуют автоколебания с достаточно большой амплитудой по концентрации x . Особенность термокинетической модели (51) состоит в том, что ее кинетическая подсистема при постоянной температуре $y = const$ допускает лишь множественность стационарных состояний. При совместном изменении концентрации и температуры сочетание кинетической и температурной нелинейностей приводит к появлению нового качества – автоколебаний.

Автокаталитический триггер (модификация модели). Рассмотрим модификацию модели (50), предполагая температурную зависимость лишь k_2 ($E_1 = E_{-1} = 0$, $h_1 = h_{-1} = 0$, $E_2 \neq 0$, $h_2 \neq 0$). Соответствующая безразмерная модель имеет вид:

$$\begin{aligned} \frac{dy}{d\tau} &= \beta f(y)xz^2 + s(1-y) = f_1(x, y), \\ \frac{dx}{d\tau} &= k_1z - k_{-1}x - f(y)xz^2 = f_2(x, y), \end{aligned} \quad (60)$$

В системе двух дифференциальных уравнений (60) переменными являются x , y , а в качестве параметров выступают β , s , Da , γ , k_1 , k_{-1} . Как и выше, цель нашего исследования заключается в том, чтобы отыскать область параметров модели (60), где существуют автоколебания, исследовать влияние различных параметров на характеристики этих колебаний, а также выявить структуру разбиения пространства параметров β , s , Da , γ , k_1 , k_{-1} на области, отвечающие качественно различным типам динамического поведения.

Уравнение стационарности для системы (60) имеет вид:

$$\beta f(y(x))xz^2 + s(1-y(x)) = 0, \quad (52)$$

где $z = 1 - x$, $y(x) = 1 + (k_1z - k_{-1}x)\beta / s$.

Условия устойчивости ст.с. Повторим, что тип устойчивости ст.с. определяется корнями характеристического уравнения $\lambda^2 - \sigma\lambda + \Delta = 0$, где σ и Δ определяются через элементами матрицы Якоби правых частей системы (60). Выпишем элементы этой матрицы

$$\begin{aligned} a_{11} &= \frac{\partial f_1}{\partial y} = \frac{\gamma}{y^2} \beta xz^2 f(y) - s, \\ a_{12} &= \frac{\partial f_1}{\partial x} = \beta f(y)z(z - 2x), \\ a_{21} &= \frac{\partial f_2}{\partial y} = -\frac{\gamma}{y^2} xz^2 f(y), \\ a_{22} &= \frac{\partial f_2}{\partial x} = -(k_1 + k_{-1}) - f(y)z(z - 2x), \end{aligned} \quad (62)$$

где $f(y) = Da \exp(\gamma(1 - 1/y))$.

Исследуемое ст.с. неустойчиво, если нарушено хотя бы одно из неравенств:

$$\sigma < 0, \quad \Delta > 0. \quad (63)$$

При $\Delta < 0$ стационарная точка – седло (неустойчивая точка). Если $\Delta > 0$, $\sigma > 0$, то ст.с. будет неустойчивым узлом или неустойчивым фокусом. Если параметры системы таковы, что ст.с. единственно и неустойчиво, то существуют автоколебания.

Аналогично (51) для системы (60) можно в явном виде записать некоторые зависимости ст.с. от параметров, например:

$$Da(x) = \frac{s(y(x)-1)}{\beta x z^2 \exp(\gamma(1-1/y(x)))}, \quad (64)$$

$$\gamma(x) = \frac{y(x)}{y(x)-1} \ln \frac{s(y(x)-1)}{\beta Da x z^2}. \quad (65)$$

Как показывают расчеты параметрических зависимостей $x(Da)$, область множественности ст.с. при увеличении параметра s уменьшается.

Линии кратности. В системе (60) имеется шесть параметров $\beta, s, Da, \gamma, k_1, k_{-1}$. Выделим два из них, например, (Da, γ) , считая остальные фиксированными, и в соответствующей плоскости параметров построим кривую кратности ст.с.

Используя явное выражение $Da(x)$ (64), запишем уравнение границы области множественности ст.с. L_Δ в плоскости параметров (Da, γ) в виде:

$$L_\Delta(Da, \gamma) : \begin{cases} \gamma(x) = \frac{y^2(x)}{y(x)-1} + \frac{s y^2(x)(z-2x)}{\beta x z (k_1 + k_{-1})}, \\ Da = Da(x, \gamma(x)). \end{cases}$$

Для остальных параметров явные выражения получить оказалось затруднительно. Поэтому для построения кривых кратности была использована вышеописанная графическая процедура. Для кривых кратности (Da, β) при увеличении параметра s , область существования трех ст.с. увеличивается.

Линии нейтральности. Кривая L_σ отвечает бифуркационным значениям параметров, т.е. позволяет анализировать смену устойчивости ст.с. Кривая L_σ , например, в плоскости параметров (Da, γ) , определяется следующим образом:

$$L_\sigma(Da, \gamma) : \begin{cases} \gamma(x) = \frac{y^2(x)}{y(x)-1} \left(1 + \frac{(y(x)-1)(z-2x)}{\beta x z} + \frac{k_1 + k_{-1}}{s} \right), \\ Da = Da(x, \gamma(x)). \end{cases}$$

Кривые нейтральности в других плоскостях параметров построены графическим методом. Соответствующие зависимости удается построить для всех параметров.

Параметрический портрет. Как и ранее, взаимное расположение кривых кратности (L_Δ) и нейтральности (L_σ) задает параметрический портрет системы (60). Он определяет различные области параметров, отличающиеся числом и типом устойчивости ст.с. (см. рис.6).

Расчеты позволяют установить интервал изменения параметров, при которых существуют автоколебания. Например, при $\beta \in (0.374, 0.411)$ система имеет предельные циклы. Сравнение термокинетического осциллятора (60) с аналогичной моделью (51) показывает, что характер температурных зависимостей констант скоростей реакций и соответствующих

тепловых эффектов существенно сказывается на условиях возникновения критических явлений в кинетике гетерогенных каталитических реакций.

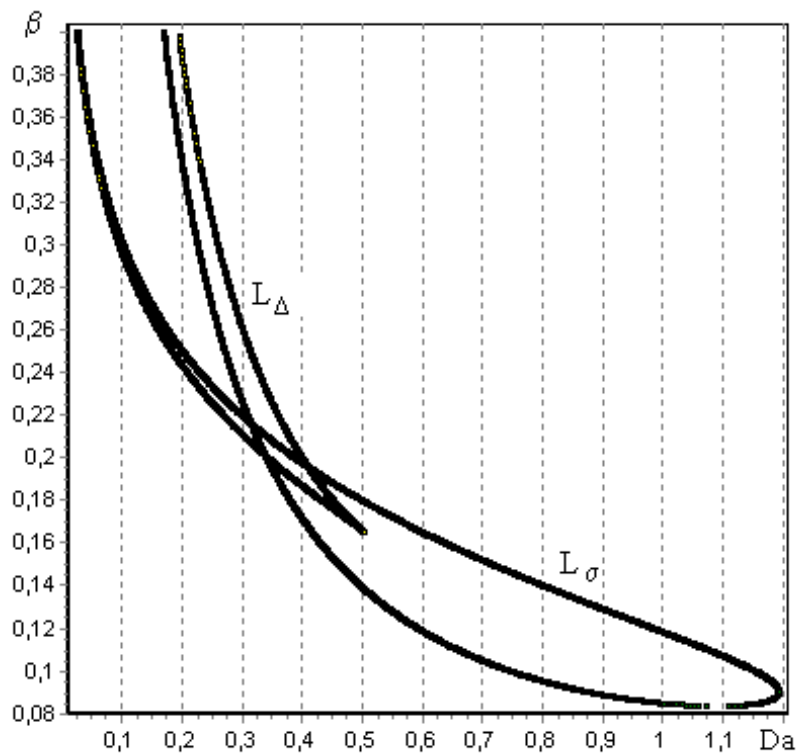


Рис.6. Параметрический портрет на плоскости (Da, β) для модели (60): $s = 2$, $\gamma = 65$, $k_1 = 0.6$, $k_{-1} = 1$.

Одной из особенностей предложенных моделей термокинетических осцилляторов является то, что кинетическая подсистема является триггером, поэтому множественность стационарных состояний может наблюдаться при любых достаточно больших интенсивностях теплообмена газа с поверхностью.

8 Автокаталитический осциллятор

Дополним схему реакции (49) так называемой буферной стадией:



где X_1, X_2 – промежуточные вещества на поверхности катализатора Z . Как известно, кинетическая модель, отвечающая автокаталитической схеме превращений (66) является простейшим автокаталитическим осциллятором – системой, допускающей автоколебательные режимы. Как и выше, дополним соответствующую (66) кинетическую модель уравнением теплового баланса и рассмотрим полученную систему в безразмерном виде:

$$\begin{aligned} \frac{dy}{d\tau} &= \beta f(y)x_1 z^2 + s(1-y), \\ \frac{dx_1}{d\tau} &= k_1 z - k_{-1}x_1 - f(y)x_1 z^2, \\ \frac{dx_2}{d\tau} &= k_3 z - k_{-3}x_2, \end{aligned} \tag{67}$$

где $z = 1 - x_1 - x_2$; x_1, x_2, y – безразмерные концентрации и температура; $Da, \beta, s, \gamma, k_1, k_{-1}, k_3, k_{-3}$ – безразмерные параметры системы.

Для системы (67) ст.с. определяются из уравнения (относительно x_1):

$$\beta f(y(x_1))x_1 z^2 + s(1 - y(x_1)) = 0, \tag{68}$$

где

$$\begin{aligned} x_2 &= \alpha(1 - x_1); & z &= (1 - x_1)(1 - \alpha); & \alpha &= k_3 / (k_3 + k_{-3}); \\ y(x_1) &= 1 + (\beta / s)(k_1 z - k_{-1}x_1); & f(y(x_1)) &= Da \exp(\gamma(1 - 1 / y(x_1))). \end{aligned}$$

Условия устойчивости ст.с. Имеется много критериев, позволяющих оценить знак собственных значений матрицы Якоби без вычисления самих корней. Одним из таких критериев является критерий Рауса-Гурвица. Например, для системы трех уравнений (67) он формируется следующим образом. Характеристическое уравнение третьего порядка имеет вид:

$$\lambda^3 - \sigma\lambda^2 + \delta\lambda - \Delta = 0, \tag{69}$$

где σ, Δ, δ выражаются через элементы матрицы Якоби.

По критерию Рауса-Гурвица ст.с. устойчиво, если выполняются неравенства $\sigma > 0, \theta = \sigma\delta - \Delta, \Delta > 0$. Для системы (67) найдем элементы матрицы Якоби:

$$\begin{aligned} a_{11} &= -(k_1 + k_{-1}) - f(y)(z - 2x_1), & a_{21} &= -k_3, & a_{31} &= \beta f(y)z(z - 2x_1), \\ a_{12} &= -k_1 + 2f(y)x_1 z, & a_{22} &= -(k_3 + k_{-3}), & a_{32} &= -2\beta f(y)x_1 z, \\ a_{13} &= -\frac{\gamma}{y^2} f(y)x_1 z^2, & a_{23} &= 0, & a_{33} &= \frac{\gamma}{y^2} \beta f(y)x_1 z^2 - s. \end{aligned}$$

Из условий стационарности для системы (67) аналогично выше рассмотренным моделям можно получить явные выражения для параметрических зависимостей:

$$Da(x_1) = \frac{s(y(x_1) - 1)}{\beta x_1 z^2 \exp(\gamma(1 - 1 / y(x_1)))}, \tag{70}$$

$$\gamma(x_1) = \frac{y(x_1)}{y(x_1) - 1} \ln \frac{s(y(x_1) - 1)}{\beta Da x_1 z^2}. \tag{71}$$

Как и выше, знание явного вида параметрической зависимости позволяет в рамках процедуры параметрического анализа модели (67) относительно легко построить бифуркационные кривые, определяющие множественность стационарных состояний, их устойчивость и условия существования автоколебаний.

Параметрический портрет модели (67) в отличие от ранее рассмотренных моделей, будет состоять из трех кривых $\sigma = 0, \Delta = 0, \theta = 0$. Например, в плоскости параметров (Da, β) , эти кривые разбивают параметрическую плоскость на большое число областей с различным числом и типом устойчивости ст.с. (рис.7).

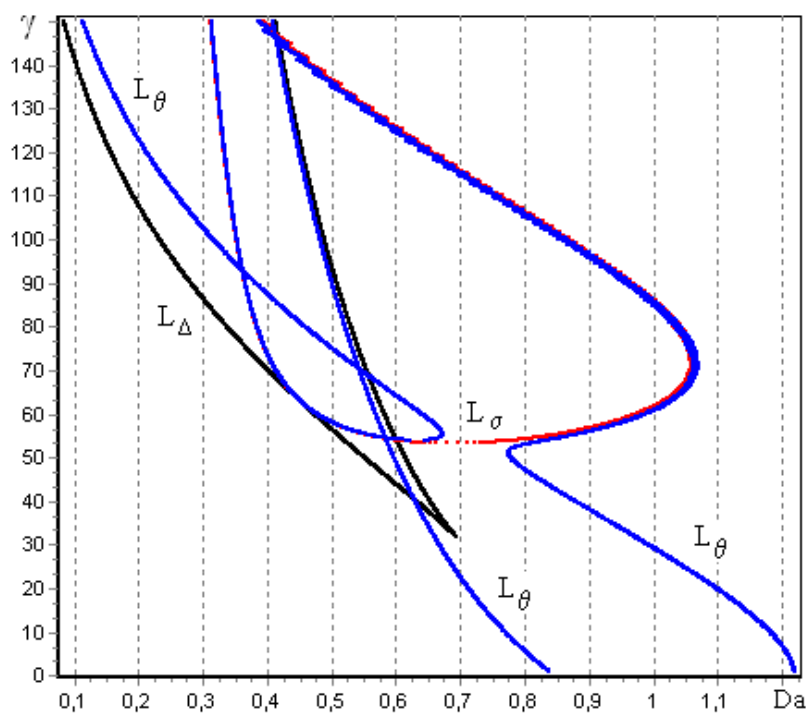


Рис.7. Параметрический портрет для автокаталитического осциллятора (67) на плоскости (Da, γ) : $\beta = 0.6$, $s = 1$, $k_1 = 0.12$, $k_{-1} = 0.01$, $k_3 = 0.0032$, $k_{-3} = 0.002$.

Фазовые портреты. В соответствии с параметрическим портретом данной системы можно выделить несколько типов фазовых портретов. Существуют области параметров с единственным и неустойчивым ст.с, что обеспечивает наличие автоколебаний в (67). Выделяются области с тремя ст.с, одно из которых устойчиво, а два неустойчивы, а также с двумя устойчивыми и одним неустойчивым ст.с. При наличии трех ст.с одно из них является низкотемпературным, а другое – высокотемпературным; третье – промежуточное состояние.

9 Выводы

Таким образом, сочетание кинетической и температурной нелинейностей может привести к существенному усложнению динамики каталитической системы. Так, если в кинетической подсистеме существует множественность стационарных состояний, то изменение температуры может привести к автоколебаниям, либо при трех степенях свободы и к сложной динамике. Приведенные математические модели являются в определенном смысле простейшими, они минимальны как по нелинейности, так и по размерности фазового пространства. В термокинетических осцилляторах нелинейность кинетической составляющей не превосходит трех, а температурная зависимость традиционно экспоненциальная $\exp(\gamma(1-1/y(x)))$. Как показывают наши исследования, предложенные модели могут быть взяты в качестве базовых при описании и интерпретации сложной динамики термокинетических процессов на поверхности катализатора.

Использование современных математических и программных средств позволяет далеко продвинуться в анализе всего многообразия нелинейных свойств динамических систем. Характеризуя состояние проблемы, выделим два направления. К первому можно отнести

работы в которых используется достаточно тонкая техника математического анализа (ляпуновские коэффициенты, нелокальные бифуркации и т.п.) с целью исследования конкретной модели “вглубь”. При этом часто большое разнообразие фазовых портретов получают в очень узких областях параметров, которые с инженерной точки зрения можно считать несущественными. Второе направление работ по параметрическому анализу можно характеризовать как исследование “вширь” [23–24]. Здесь выделяются наиболее значимые перестройки фазовых портретов, строятся основные бифуркационные кривые в различных плоскостях физико-химических параметров, вся технология параметрического анализа оформляется в виде информационно-вычислительной системы, которая является необходимым и эффективным инструментом при математическом моделировании термокинетических процессов.

В данной работе продемонстрирована техника математического исследования, а результаты анализа влияния параметров на динамические характеристики конкретных базовых моделей термокинетики. Параметрический анализ включает определение ст.с, их устойчивости, зависимости стационарных характеристик от параметров, построение линий бифуркаций ст.с, параметрических и фазовых портретов, временных зависимостей. Полученные результаты имеют не только методическое значение, достаточно полно описывая особенности ряда базовых моделей термокинетики. Они полезны и с практической точки зрения. Наличие явных выражений для бифуркационных кривых в плоскостях безразмерных параметров позволяет строить их и в плоскостях размерных теплофизических, геометрических и кинетических параметров, отвечающих конкретной геометрии, теплофизике и кинетике реальных экзотермических процессов.

Техника параметрического анализа, продемонстрированная на базовых моделях термокинетических процессов, протекающих в проточных реакторах идеального смешения, естественно может быть распространена и на другие нелинейные динамические модели физической химии. Наш опыт показывает, что развитие программно-математического обеспечения параметрического анализа нелинейных моделей позволяет получать важные не только численные, но и аналитические результаты.

Литература

1. Chernyi G.G., Losev S.A., Macheret S.O., Potapkin B.V. Physical and Chemical Processes in Gas Dynamics: Physical and Chemical Kinetics and Thermodynamics. Vol.2. Progress in Astronautics and Aeronautics. Vol.197, 2004.
2. Физико-химические процессы в газовой динамике. Справочник. Том 2: Физико-химическая кинетика и термодинамика /Под ред. Г.Г. Черного и С.А. Лосева. М.: Научно-исследовательский центр механики МГУ, 2002, 368 с.
3. Азатян В.В. Особенности неизотермических режимов цепных реакций и новые аспекты теории//Кинетика и катализ, 1999, Т.40, №6, С. 812–821.
4. Азатян В.В., Болодян И.А., Шебеко Ю.Н. Особенности кинетических условий цепно-теплового взрыва //Физика горения и взрыва, 2001, Т.37, №5, С. 12–20.
5. Азатян В.В., Болодян И.И., Шебеко Ю.Н. Доминирующая роль конкуренции, разветвления и обрыва реакционных цепей в формировании концентрационных пределов распространения пламени //Журн. физ. Химии, 2002, Т.76, №5, С. 775–781.
6. Азатян В.В., Вагнер Г.Г., Вегешкин Г.К. Влияние химически активных добавок на детонацию в смеси водорода с воздухом //Журн. Физ. Химии, 2004, Т.78, №6, С. 1036–1042.
7. Азатян В.В., Рубцов Н.М., Цветков Г.И., Черныш В.И. Участие предварительно адсорбированных атомов водорода в развитии реакционных цепей горения дейтерия //Журн. Физ. Химии, 2005, Т.79, №3, С. 397–408.
8. Азатян В.В., Андрианова З.С., Иванова А.Н. Роль цепной лавины в развившемся горении смесей водорода с кислородом и воздухом при атмосферном давлении //Журн. Физ. Химии, 2006, Т.80, №7, С. 1194–1202.

9. Быков В.И. О простых моделях осциллирующих каталитических реакций //Журн. Физ. Химии, 1985, Т.54, №11, С. 2712–2716.
10. Slinko M.M., Jaeger N.I. Oscillating heterogeneous catalytic systems. Amsterdam: Elsevier Science. 1994, 380 p.
11. Быков В.И. Моделирование критических явлений в химической кинетике. М.:КомКнига, 2007, 328 с.
12. Yablonskii G.S., Bykov V.I., Gorban A.N., Elokhin V.I. Kinetic models of catalytic reactions. Amsterdam: Elsevier, 1991, 400 p.
13. Яблонский Г.С., Быков В.И., Горбань А.Н. Кинетические модели каталитических реакций. Новосибирск: Наука, 1983, 254 с.
14. Яблонский Г.С., Быков В.И., Елохин В.И. Кинетика модельных реакций гетерогенного катализа. Новосибирск: Наука, 1984, 224 с.
15. Bykov V.I., Pushkareva T.P. Parametric analysis of kinetic models. 5. PT-diagram for the simplest autocatalytic oscillator // React. Kinet. Catal. Lett, 1994, Vol. 52, №1, P. 87–93.
16. Bykov V.I., Pushkareva T.P. Parametric analysis of kinetic models. 7. Thermokinetic oscillator with autocatalysis // React. Kinet. Catal. Lett, 1995, Vol. 54, №1, P. 145–158.
17. Быков В.И., Цыбенова СБ. Диаграмма Семенова как критерий устойчивости стационарных состояний //Докл. АН. 2000. Т.374. №5. С. 640–643.
18. Быков В.И., Цыбенова СБ., Слинько М.Г. Бифуркации Андронова-Хопфа в модели Ариса-Амундсона //Докл. АН. 2001. Т. 378. №2. С. 214–217.
19. Быков В.И., Цыбенова СБ., Слинько М.Г. «Опасные» и «безопасные» границы критических явлений в кинетике экзотермических реакций //Докл. АН. 2001. Т. 378. №3. С. 355–358.
20. Чумаков Г.А., Слинько М.Г., Беляев В.Д. Сложные изменения скорости гетерогенных каталитических реакций // Докл. АН СССР, 1980, Т.253, №3, С. 653–658.
21. Чумаков Г.А., Слинько М.Г. Кинетическая турбулентность (хаос) скорости реакции взаимодействия водорода с кислородом на металлических катализаторах // ДАН СССР, 1982, Т.266, №5, С. 1194–1198.
22. Быков В.И., Цыбенова СБ. Модель термо-кинетических осцилляций на поверхности катализатора //Журн. физ. химии. 2003. Т.77. №9. С. 1566–1569.
23. Быков В.И., Цыбенова СБ. Параметрический анализ простейшей модели теплового взрыва – модели Зельдовича-Семенова //Физика горения и взрыва. 2001. Т.37. №5. С. 36–48.
24. Быков В.И., Цыбенова СБ. Параметрический анализ модели проточного реактора идеального смешения //Теор. осн. хим. Технологии, 2003, Т.37, №1, С.64–75.
25. Быков В.И., Цыбенова СБ. Модификация метода продолжения по параметру для одного уравнения //Вычислительные технологии, 2001, Т.6, №4, С. 9–15.
26. Быков В.И., Цыбенова СБ. Реализация метода продолжения по параметру для системы двух уравнений //Вычислительные технологии, 2002, Т.7, №5, С. 21–28.
27. Холодниок М., Клич А., Кубичек М., Марек М. Методы анализа нелинейных динамических моделей. М.:Мир, 1991, 368 с.

Статья поступила в редакцию 21 сентября 2008 г.