

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и энергетики

(наименование института полностью)

Кафедра «Химическая технология и ресурсосбережение»

(наименование кафедры полностью)

18.03.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки, специальности)

Химическая технология органических и неорганических веществ

(направленность (профиль))

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)

на тему: «Создание методических материалов для электронного учебного пособия по дисциплине «Моделирование и оптимизация химико-технологических процессов»

Обучающийся

К.А. Быкова

(Инициалы Фамилия)

(Личная подпись)

Научный

руководитель

К.х.н., доцент, А.В. Болотин

(ученая степень (при наличии), ученое звание (при наличии), Инициалы Фамилия)

Тольятти 2025

Аннотация

Бакалаврскую работу выполнила: Быкова Ксения Александровна.

Тема работы: Создание методических материалов для электронного учебного пособия по дисциплине «Моделирование и оптимизация химико-технологических процессов».

Научный руководитель: к.х.н., доцент, Болотин Александр Викторович.

Бакалаврская работа состоит из 110 страниц, 10 рисунков, 2 таблиц, приложений 3, использовано источников 40.

Объектом исследования является процесс обучения дисциплине «Моделирование и оптимизация химико-технологических процессов» студентов направления подготовки Профессиональное обучение (по отраслям) профиля подготовки «Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза».

Работа актуальна, поскольку всем имеющимся учебным пособиям присущ один существенный недостаток, который заключается в использовании линейных математических моделей, в то время как базовой математической моделью химической кинетики является система (в общем случае) нелинейных дифференциальных уравнений, правые части которых формируются в соответствии с заданным механизмом превращений.

В работе подробно описаны практические занятия по курсу «Моделирование и оптимизация химико-технологических процессов».

Бакалаврская работа выполнена в текстовом редакторе Microsoft Word и представлена на электронном носителе.

Abstract

Author: Ksenia Alexandrovna Bykova

Thesis Title: Development of Methodological Materials for an E-Learning Course on "Modeling and Optimization of Chemical Engineering Processes"

Supervisor: Alexander Viktorovich Bolotin, Ph.D. (Chemistry), Associate Professor

This bachelor's thesis 110 pages, 10 figures, 2 tables, references 40 focuses on improving the educational framework for the discipline "Modeling and Optimization of Chemical Engineering Processes", tailored to students majoring in Vocational Education (Chemical Technology of Organic and Petrochemical Synthesis).

The study addresses a critical gap in existing educational materials: their reliance on linear mathematical models, despite the fact that chemical kinetics fundamentally involves systems of (typically nonlinear) differential equations derived from reaction mechanisms. To bridge this gap, the thesis proposes structured methodological materials, including detailed practical exercises for the course.

The work emphasizes the integration of nonlinear modeling approaches to better reflect real-world chemical processes. The final output, prepared in Microsoft Word and delivered electronically, serves as a foundation for future e-learning tools in chemical engineering education.

Содержание

Введение	6
1 Теоретические основы, необходимые для создания практикума	7
1.1 Практикум в учебном пособии	8
1.2 Обзор аналогов	9
2 Методический раздел	11
2.1 Анализ учебной документации	11
1.3 Общая характеристика программно-методического обеспечения дисциплины.....	13
3 Содержание материалов для учебного пособия	16
3.1 Практическое занятие № 1. Дифференциальные уравнения в химии, химической технологии, биологии и биотехнологии	16
3.2 Практическое занятие № 2. Математические модели автокаталитических реакций. Осциллирующие антикатолитические реакции.....	32
3.3 Практическое занятие № 3. Принципы составления и приведения к безразмерному виду математических моделей реакторов идеального смешения	47
3.4 Практическое занятие № 4. Стационарные состояния химических реакторов и их устойчивость «в малом».....	60
3.5 Практическое занятие № 5. Исследование устойчивости химических реакторов «в большом».....	67
3.6 Практическое занятие № 6. Исследование устойчивости химических реакторов вторым методом Ляпунова.....	74
3.7 Практическое занятие № 7. Построение и анализ базовых математических моделей теплового режима гетерогенных экзотермических реакций	78
Заключение	83
Список используемых источников.....	84

Приложение А	88
Приложение Б.....	94
Приложение В	104

Введение

Представленная работа сосредоточена на создании методических указаний, которые помогут структурировать и оптимизировать процесс разработки учебных пособий. Актуальность темы связана с тем, что учебные пособия играют важную роль в обучении студентов, так как они универсальны и позволяют учитывать индивидуальные особенности учащихся. Кроме того, применение электронных образовательных ресурсов способствует развитию самостоятельности студентов, давая им возможность более активно включаться в учебный процесс.

Объект исследования – процесс обучения дисциплине «Моделирование и оптимизация химико-технологических процессов» студентов направления подготовки Химическая технология профиля подготовки «Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза».

Предмет исследования – учебные материалы по теме «Моделирование и оптимизация химико-технологических процессов».

Цель работы – создать методические материалы для учебного пособия, содержащие в себе практические работы по теме «Моделирование химико-технологических процессов» и теоретические сведения, необходимые для их выполнения.

В соответствии с поставленной целью в работе поставлены задачи исследования:

- проанализировать учебную литературу и другие источники по теме «Моделирование химико-технологических процессов»;
- отобрать и систематизировать учебный материал;
- структурировать теоретический материал в соответствии с РПД;
- систематизировать практические работы по структуре дисциплины;
- провести апробацию методических материалов.

1 Теоретические основы, необходимые для создания практикума

Учебные материалы электронного пособия обычно разделены на независимые темы-модули, каждая из которых дает целостное представление об определенной тематической области.

Актуальность создания методических указаний для разрабатываемого учебного пособия по дисциплине оправдывается высокими темпами роста влияния информационных технологий на повседневную жизнь. Цель создания методических указаний для электронного обучающего пособия заключается в оказании научно-методической и практической поддержки студентам в процессе образования. Главная задача: дать более полное представление об изучаемом разделе курса, обеспечить дискретность входов процесса обучения.

Учебно-информационный текст пособия должен быть последователен в своей структуре и по содержанию. При этом необходимо четко обозначить определения, примеры, объекты и утверждения.

К ключевым преимуществам можно отнести следующие функциональные возможности:

- Визуализацию физических, химических и других процессов в динамическом режиме, включая демонстрацию объектов и явлений, недоступных для реального наблюдения (например, процессы микромира или космических масштабов, явления с экстремально малыми или большими временными характеристиками);
- Цифровое моделирование сложных или опасных процессов, для исследования которых требуется специальное дорогостоящее оборудование, редкие материалы или которые представляют угрозу для здоровья, с последующей интерактивной демонстрацией;
- Выполнение сложных расчетов с мгновенным выводом результатов в различных форматах представления (числовом, графическом, табличном);
- Возможность мгновенной проверки уровня знаний студентов

через систему интерактивных упражнений и тестовых заданий.

1.1 Практикум в учебном пособии

Практический блок играет важную роль в структуре учебного пособия. Он позволяет оценить степень усвоения материала и применить полученные знания на практике разными способами.

- Основные цели практической части пособия:
- Систематизация и углубление теоретических знаний;
- Контроль эффективности обучения по новым темам;
- Формирование навыков работы с компьютерными технологиями и оперативного принятия решений в условиях дефицита времени.

Ключевые преимущества практического раздела:

- Интуитивно понятная система навигации по материалам;
- Комплекс практических заданий для лучшего понимания теории;
- Разнообразные базовые и дополнительные задачи для расширения кругозора студентов;
- Полное соответствие учебной программе и тематическому планированию;
- Логичная и последовательная структура курса.

Процесс разработки практикума включает 4 основных этапов:

- Отбор печатных и электронных ресурсов, подходящих для создания гипертекстовых материалов с обширной базой примеров и задач;
- Структурирование контента на разделы и модули, разработка терминологического словаря для лучшего освоения дисциплины;
- Адаптация исходных текстов согласно разработанному оглавлению и модульной структуре.
- Корректировка содержания (добавление/исключение материалов),

установление взаимосвязей между модулями и гипертекстовых ссылок.

– После этого практикум подготавливают к эксплуатации, которая предполагает некоторую корректировку. Например, в учебном пособии «Моделирование и оптимизация химико-технологических процессов» дополнены и видоизменены формат заданий, добавлены наглядные графические зависимости, равно как и ссылки на вспомогательные материалы.

В методические указания к разрабатываемому учебному пособию включено значительное количество иллюстраций и перекрестных ссылок, что позволяет упростить его использование как для обучающихся очной, так и заочной форм обучения.

1.2 Обзор аналогов

Перед созданием методических рекомендаций для учебного пособия важно изучить уже существующие образовательные материалы, представленные на рынке, и определить их целесообразность для освоения конкретной фундаментальной дисциплины. Проведенный обзор поможет точнее сформулировать ключевые задачи, подлежащие решению, а также определить требования к программному обеспечению и технологиям, необходимым для подготовки пособия.

В рамках исследования был выполнен анализ онлайн-ресурсов с целью поиска аналогичных учебных материалов и практикумов по направлению «Моделирование и оптимизация химико-технологических процессов». В результате было выявлено 15 доступных пособий, которые можно приобрести или найти в открытом доступе. Однако большинство из них либо рассматривают лишь отдельные вопросы данной тематики, либо содержат слабо систематизированные данные. Как правило, информация представлена в традиционном текстово-графическом формате, повторяющем структуру печатных учебников или методичек в электронном виде.

Создание методических рекомендаций для учебного пособия «Моделирование химико-технологических процессов» представляется целесообразным, поскольку оно позволит интегрировать теоретический материал с практическими аспектами. Введение элементов гипертекста, увеличение объема графических данных и повышение их качества, а также добавление блока самоконтроля будут способствовать более эффективному обучению студентов, особенно в заочной форме.

Таким образом, разработка и использование пособий являются ключевыми задачами для повышения качества образования. Предлагаемое учебно-методическое пособие может служить вспомогательным инструментом для преподавателей, способствуя развитию и закреплению теоретической информации, а также выступать как элемент учебного комплекса для организации самостоятельной работы обучающихся.

2 Методический раздел

2.1 Анализ учебной документации

Дисциплина «Моделирование и оптимизация химико-технологических процессов» [19] включена в учебный план для студентов профиля подготовки «Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза».

Рабочая программа дисциплины «Моделирование и оптимизация химико-технологических процессов» составлена в соответствии с требованиями федеральных государственных образовательных стандартов высшего образования (ФГОС ВО) в направления подготовки профессиональное обучение (по отраслям) магистратуры, реализуемых в ФГАОУ ВО «Тольяттинском государственном университете».

Целью изучения дисциплины является формирование знаний об устройствах современных установок, принципе их действия, а также умений рационального выбора измерительных средств в зависимости от поставленных задач.

Задачами изучения дисциплины являются:

- овладение будущими магистрами профессионального обучения информацией о роли моделирования и оптимизации химико-технологических процессов различных производств;
- обучение принципам построения и анализа моделей промышленных реакторов;
- развитие профессиональных навыков по пуску технологических установок;
- подготовка кадров, обладающих комплексной системой знаний, умений и навыков, соответствующих передовому мировому опыту в области;
- формирование умений использовать полученные знания в будущей профессиональной деятельности.

Стоит отметить, что некоторые аспекты дисциплины могут быть эффективно освоены с использованием цифровых образовательных ресурсов, включая электронные учебные пособия. Например, для успешного формирования навыков проведения измерений учащимся необходимо усвоить базовый объем теоретических сведений, что в дальнейшем позволит повысить эффективность подготовки к лабораторным занятиям.

Дисциплина направлена на формирование следующих компетенций, представленных в таблице 1.

Таблица 1 – Компетенции, формируемые по дисциплине

Компетенции	Расшифровка компетенций	Планируемые результаты обучения
ОПК-3	Способен разрабатывать нормы выработки, технологические нормативы на расход материалов, заготовок, топлива и электроэнергии, контролировать параметры технологического процесса, выбирать оборудование и технологическую оснастку.	Знать: - принципы составления материального и энергетического балансов химико-технологического процесса; - методы математического моделирования, оптимизации и проектирования процессов химической технологии и биотехнологии; - основные модели структуры потоков, теплообменных и массообменных процессов, методы идентификации параметров модели и методы установления

Продолжение таблицы 1

ОПК-4	Способен находить оптимальные решения при создании продукции с учетом требований качества, надежности и стоимости, а также сроков исполнения, безопасности жизнедеятельности и экологической чистоты.	Знать: - методы изучения систем и системный подход, общий состав химико-технологических систем и уравнений их иерархии
		Уметь: - выявлять лимитирующие стадии химико-технологического процесса
		Владеть: навыками расчета оптимальных режимов отдельных технологических стадий химико-технологического процесса

Так, при подготовке учебного пособия, мы сделали установку на формирование следующих компетенций: ОПК-3 ОПК-4.

В результате освоения дисциплины обучающийся должен владеть навыками, перечисленными в таблице 1.

2.2 Общая характеристика программно-методического обеспечения дисциплины

«Дисциплина реализуется в институте химии и энергетики кафедрой «Химическая технология и ресурсосбережение».

Согласно учебному плану, дисциплина "Моделирование и оптимизация химико-технологических процессов" рассчитана на 180 академических часов. Ее изучение запланировано на шестой семестр первого курса. Программа включает лекции и практические занятия в компьютерных классах (при наличии необходимого оборудования). В случае отсутствия ПК в аудиториях, электронное пособие может применяться для самостоятельной работы студентов, а также в рамках дистанционного и заочного форматов обучения. По окончании изучения дисциплины предполагается экзамен.

По дисциплине «Моделирование и оптимизация химико-

технологических процессов» на самостоятельную работу студентов отводится 80 часов на выполнение практических работ и 35,65 часов на контрольные работы.

«Оценочные средства для текущего контроля успеваемости включают в себя контрольные вопросы по каждой теме, а также практические работы, тесты по отдельным темам программы, контрольные вопросы к экзамену.

Преподаватель, ведущий практические занятия может расширить перечень учебных проектов лабораторного практикума, при этом содержание новых работ также должно быть ориентировано на формирование общепрофессиональных компетенций, указанных в таблице 1» [30].

Для каждой практической работы разработаны методические указания и рекомендации для проведения практических работ по дисциплине «Моделирование и оптимизация химико-технологических процессов».

В процессе подготовки обучающийся может приобрести другие (специальные) компетенции, связанные с конкретной магистерской программой его подготовки.

Дисциплина «Моделирование и оптимизация химико-технологических процессов» является частью модуля научных дисциплин учебного плана по многим техническим направлениям подготовки, таким как «Химия и технология продуктов основного органического и нефтехимического синтезов.

После изучения учебного пособия «Моделирование и оптимизация химико-технологических процессов», обучающийся приобретет знания в области моделирования химико-технологических процессов, способен прогнозировать поведения химических реакторов, исходя из их математических моделей.

Для успешного освоения дисциплины «Моделирование и оптимизация химико-технологических процессов» необходимы знания, умения и навыки, которые формировались в следующих предшествующих дисциплинах: физике, математике, химии, компьютерных технологиях в инженерном

проектировании.

Практикум носит практико-ориентированный характер и состоит из комплекса практических заданий, ориентированных на формирование профессиональных компетенций.

Таким образом, созданные методические материалы для электронного учебного пособия «Практикум «Моделирование и оптимизация химико-технологических процессов»», могут использоваться, как при самостоятельной работе обучающихся, так и при заочном и дистанционном обучении.

3 Содержание материалов для учебного пособия

3.1 Практическое занятие № 1. Дифференциальные уравнения в химии, химической технологии, биологии и биотехнологии

Цель работы: Построить и изучить математическую модель в виде системы линейных обыкновенных дифференциальных уравнений, на примере технологического процесса гидролиза целлюлозы.

Примеры заданий к практической работе:

1. Практическое применение линейных дифференциальных уравнений в химической кинетике, химической технологии и биотехнологии удобно проиллюстрировать на примере построения математической модели при исследовании кинетики гидролиза целлюлозы.

Рассмотреть практическое применение линейных дифференциальных уравнений в биотехнологии на примере построения математической модели при исследовании кинетики гидролиза целлюлозы.

Покажите, что в первом приближении механизм гидролиза целлюлозы может быть сведен к последовательной реакции первого порядка типа:



Составьте математическое описание процесса гидролиза, используя основные теоретические положения о реакции гидролиза целлюлозы, детально обсудив принятые основные допущения.

Указание. Для выполнения практического задания необходимо изучить учебную литературу [19, 34, 36].

Ответ:

$$\begin{aligned}\frac{dA}{dt} &= -k_1 A; \\ \frac{dB}{dt} &= k_1 A - k_2 B; \\ \frac{dC}{dt} &= k_2 B.\end{aligned}\tag{2}$$

или

$$\begin{aligned}\frac{dG_A}{dt} &= -k_1 G_A; \\ \frac{dG_B}{dt} &= k_1 G_A - k_2 G_B; \\ \frac{dG_C}{dt} &= k_2 G_B.\end{aligned}\tag{3}$$

В уравнениях (2), (3) – A, B, C – концентрации соответствующих компонентов, молярные доли или %, G – масса компонентов A, B, C , кг:

2. Получите аналитическое решение математической модели процесса гидролиза, составленной в задании 1, для приближения необратимых последовательных реакции первого порядка следующего вида:



Решение. Дифференциальные уравнения математической модели, составленные на основании кинетической схемы (4), могут быть представлены в таком виде:

$$-\frac{dA}{dt} = k_1 A,\tag{5}$$

$$\frac{dB}{dt} = k_1 A - k_2 B,\tag{6}$$

$$\frac{dC}{dt} = k_2 B,\tag{7}$$

Преобразуем уравнение (6):

$$-\frac{dA}{A} = k_1 dt, \quad (8)$$

Интегрируем уравнение при $t_0 = 0$:

$$\int_{A_0}^A \frac{dA}{A} = - \int_0^t k_1 dt, \quad (9)$$

Выносим за знак интеграла постоянную k_1 в правой части:

$$\int_{A_0}^A \frac{dA}{A} = - k_1 \int_0^t dt, \quad (10)$$

После интегрирования получаем:

$$\ln A - \ln A_0 = -k_1(t - 0), \quad (11)$$

Преобразуем:

$$\ln \frac{A}{A_0} = -k_1 t, \quad (12)$$

Потенцируем:

$$\frac{A}{A_0} = e^{-k_1 t}, \quad (13)$$

Значение концентрации в момент времени:

$$A = A_0 e^{-k_1 t}, \quad (14)$$

Решаем уравнение (7), для чего подставляем полученное из уравнения (6) значение C_A :

$$\frac{dB}{dt} = k_1 A_0 e^{-k_1 t} - k_2 B, \quad (15)$$

Помножаем обе части уравнения на $e^{k_2 t}$, чтобы получить полную производную, а так же переносим один из членов уравнения в другую часть:

$$\frac{dB}{dt} e^{k_2 t} + k_2 B e^{k_2 t} = k_1 A_0 e^{(k_2 - k_1)t}, \quad (16)$$

Далее избавляемся от полной производной и переносим часть уравнения из левой части в правую, а также преобразуем для удобства:

$$(Be^{k_2 t})' = k_1 A_0 e^{(k_2 - k_1)t} dt, \quad (17)$$

Интегрируем обе части уравнения:

$$Be^{k_2 t} = \int_0^t k_1 A_0 e^{(k_2 - k_1)t} dt, \quad (18)$$

Выносим в правой части $\frac{k_1 A_0}{k_1 - k_2}$ как общий знаменатель и получаем итоговое выражение:

$$B = \frac{k_1 A_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}), \quad (19)$$

Для вывода формулы зависимости концентрации продукта C от времени, используем (7) и (19):

$$\begin{aligned} C &= k_2 \int_0^t B(t) dt = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot A_0}{k_2 - k_1} \left[\int_0^t e^{-k_1 t} dt - \int_0^t e^{-k_2 t} dt \right] = \\ &= \left[-\frac{1}{k_1} e^{-k_1 t} + \frac{1}{k_2} e^{-k_2 t} \right]_0^t \end{aligned} \quad (20)$$

Вынося за скобку множитель $\frac{(k_2 - k_1)}{k_1 \cdot k_2}$ и подставляя пределы интегрирования, находим:

$$C = A_0 \left[1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right], \quad (21)$$

Кривая $C = f(t)$, отвечающая уравнению (20), имеет точку перегиба. Точка перегиба этой кривой будет совпадать с точкой максимума на кривой $B = f(t)$, соответствующей уравнению (19). Точка перегиба кривой $B = f(t)$ указывает на то, что B растёт с начальным ускорением. При $t \rightarrow \infty$ величина

$$\left(\frac{k_1}{k_2-k_1}e^{-k_2t}-\frac{k_2}{k_2-k_1}e^{-k_1t}\right)\rightarrow 0 \Rightarrow C(t)\rightarrow A_0, \quad (22)$$

т.е. график функции (20) представляет собой кривую с насыщением [11, 17, 28].

Ответ:

$$\begin{aligned} A &= A_0 e^{-k_1 t}; \\ B &= \frac{k_1 A_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}); \\ C &= A_0 \left[1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right] \end{aligned} \quad (23)$$

3. Получите аналитическое решение математической модели кинетики гидролиза полисахаридов, построенной в задании 1, методом преобразования по Лапласу.

Решение. Преобразование Лапласа является общим удобным способом интегрирования систем линейных дифференциальных уравнений первого порядка с постоянными коэффициентами (см., например, [22]).

«Преобразование Лапласа для некоторой функции $F(\tau)$, определённой на отрезке $(0; \infty)$, состоит в превращении её в новую функцию $\hat{L}F(\tau)$:

$$\hat{L}F(\tau) = \int_0^{\infty} F(\tau) e^{-s\tau} d\tau. \quad (24)$$

Эта новая функция (трансформанта) является функцией переменной s , имеющей размерность обратную размерности τ .

Известно, что преобразование Лапласа является линейным преобразованием, а именно:

$$\hat{L}[a_1 F_1(\tau) + a_2 F_2(\tau)] = a_1 \hat{L}F_1(\tau) + a_2 \hat{L}F_2(\tau), \quad (25)$$

Более того, непосредственным интегрированием достаточно легко проверяется выполнение следующих соотношений (приводятся лишь те преобразования, необходимые для решения рассматриваемой задачи):

$$\hat{L}(e^{-s\tau}) = \int_0^{\infty} e^{-(a+s)\tau} d\tau = \frac{1}{a+s}, \quad (26)$$

$$\hat{L}(\tau e^{-s\tau}) = \int_0^{\infty} \tau e^{-(a+s)\tau} d\tau = \frac{1}{(a+s)^2}, \quad (27)$$

Интегрируя по частям можно убедиться, что

$$\begin{aligned} \hat{L}\left(\frac{dF(\tau)}{d\tau}\right) &= \int_0^{\infty} \frac{dF(\tau)}{d\tau} e^{-s\tau} d\tau = F(\tau) e^{-s\tau} \Big|_0^{\infty} + \\ &+ s \int_0^{\infty} F(\tau) e^{-s\tau} d\tau = -F(0) + s\hat{L}F(\tau). \end{aligned} \quad (28)$$

На основании соотношений вида (25) и (26) можно выполнять и обратное преобразование Лапласа – по виду трансформанты находить саму функцию» [22].

«Применения преобразования по Лапласу к дифференциальному уравнению для временной эволюции концентрации глюкозы (вещество В) (15):

$$s\hat{L}(B) = \frac{k_1 \cdot A_0}{k_1 + s} - k_2 \hat{L}(B) \quad \Rightarrow \quad \hat{L}(B) = \frac{k_1 \cdot A_0}{(k_1 + s)(k_2 + s)}. \quad (29)$$

В частном случае, если $k_1 = k_2 = k$, обратное преобразование Лапласа с помощью (26) приводит к уравнению временной эволюции для концентрации вещества В:

$$B(\tau) = A_0 \cdot k \cdot \tau \cdot e^{-k\tau}. \quad (30)$$

В общем случае, когда $k_1 \neq k_2$, разлагая на простые дроби и применяя обратное преобразование Лапласа с использованием (25), приходим вновь к общему уравнению (19) [22]:

$$B(\tau) = \frac{k_1 A_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 \tau} - e^{-k_2 \tau}), \quad (31)$$

4. Выведите аналитическое выражение для времени ($t = t_{\max}$), при котором образуется максимальное количество вещества В (глюкоза).

Указание. Значение $t = t_{\max}$ найти из условия экстремума:

$$\frac{dB}{dt} = 0, \quad (32)$$

Для получения искомой аналитической зависимости необходимо продифференцировать выражение:

$$B(t) = \frac{k_1 C_{A,0}}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}), \quad (33)$$

Указание. Для выполнения практического задания необходимо изучить учебную литературу [33, 36, 38]:

Ответ: $t_{\max} = \frac{\ln \frac{k_2}{k_1}}{k_2 - k_1}$

5. С помощью MS Excel проведите серию вычислительных экспериментов по изучению влияния параметров модели (констант скоростей последовательных реакций) на временную динамику концентраций веществ, для необратимых последовательных реакций, описывающих кинетику гидролиза полисахаридов (см. пример 2). Графически определите время достижения концентрации глюкозы максимального значения, для каждого частного случая.

Указание. Для построения соответствующих графических зависимостей используйте численные значения констант скорости, приведенные в таблице в табл. 2.

Таблица 2 - Зависимость констант скорости гидролиза целлюлозы и распада глюкозы от температуры (в присутствии 1 % серной кислоты) [11].

Температура, °C	Константы, 1/ч		k_1/k_2	Температура, °C	Константы, 1/ч		k_1/k_2
	k_1	k_2			k_1	k_2	
130	0,0104	0,0157	0,660	166	0,484	0,538	0,900
132	0,0129	0,0190	0,680	168	0,596	0,648	0,920
134	0,0162	0,0235	0,690	170	0,735	0,780	0,945
136	0,0204	0,0288	0,710	172	0,871	0,910	0,955
138	0,0257	0,0355	0,725	174	1,059	1,090	0,970
140	0,0330	0,0445	0,740	176	1,274	1,290	0,990
142	0,0407	0,0542	0,752	178	1,549	1,534	1,010
144	0,0513	0,0671	0,765	180	1,880	1,830	1,025
146	0,0831	0,0817	0,777	182	2,239	2,138	1,050
148	0,0794	0,1000	0,794	184	2,630	2,460	1,070
150	0,0980	0,1210	0,810	186	3,162	2,911	1,090
152	0,1200	0,1460	0,823	188	3,802	3,420	1,110
154	0,1480	0,1780	0,832	190	5,500	3,980	1,130
156	0,1800	0,2149	0,842	192	5,250	4,530	1,160
158	0,2190	0,2580	0,850	194	6,310	5,250	1,200
160	0,2700	0,3140	0,860	196	7,410	5,970	1,240
162	0,3270	0,3750	0,870	198	8,810	6,820	1,290
164	0,3980	0,4530	0,880	200	10,550	7,890	1,330

6. Покажите, что при $k_1 = k_2$ аналитическое решение математической модели, описанной в примерах 1 и 2, для временной эволюции концентрации глюкозы В, может быть представлено приближенной математической зависимостью:

$$B(t) = \frac{k_1 \cdot A_0 \cdot e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1} \left[1 - e^{-(k_2 - k_1)t} \right] \approx k_1 \cdot A_0 \cdot e^{-k_1 t} \cdot t, \quad (34)$$

Для указанного частного случая получите аналитическое выражение для расчёта времени ($t = t_{\max}$), при котором образуется максимальное количество вещества B .

Указание. 1. Используйте аналитическую зависимость для $B(t)$, преобразовав её таким образом:

$$B(t) = \frac{k_1 \cdot A_0}{k_2 - k_1} \left[e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t} \right] = \frac{k_1 \cdot A_0 \cdot e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1} \left[1 - e^{-(k_2 - k_1)t} \right], \quad (35)$$

2. Разложите показательную функцию в ряд Маклорена: [18, 30]

3. Значение $t = t_{\max}$, как и в задании 4, найдите из условия экстремума:

$$\frac{dB}{dt} = 0, \quad (36)$$

Для получения искомой аналитической зависимости необходимо продифференцировать выражение:

$$B(t) \approx k_1 \cdot A_0 \cdot e^{-k_1 t} \cdot t \quad (37)$$

Ответ: $\tau_{\max} = \frac{1}{k}$.

7. С помощью MS Excel построить графические зависимости изменения во времени концентрации глюкозы (B) (для случая $k_1 = k_2 = k$) при разных значениях кинетической константы k .

Указание. Конкретное значение k задается преподавателем на основании значений, приведенных в табл. 2.

8. С помощью MS Excel исследуйте влияние температуры на величину времени, при котором концентрации глюкозы достигает максимального значения.

Указание. Постройте соответствующие графические зависимости, используя аналитические выражения для t_{max} , полученные в заданиях 4 и 6, равно как и численные значения зависимости констант скорости гидролиза целлюлозы и распада глюкозы от температуры (табл. 2).

9. Постройте и исследуйте аналитическое решение одной из базовых математических моделей распространения эпидемии в популяции – модель Бейли. Модель предполагает, что инфекция передается при встрече зараженных особей с незараженными. Число зараженных особей убывает с течением времени пропорционально количеству встреч между ними. При построении математической модели надлежит исходить из допущения о том, что среди популяции распространяется болезнь, ослабляющая стойкий иммунитет.

«Предполагается, что смертность после болезни отсутствует. В момент времени t популяция будет состоять из 3-х групп особей:

- $S(t)$ – численность особей, восприимчивых к данной конкретной болезни;
- $I(t)$ – численность инфицированных особей;
- $R(t)$ – численность переболевших особей, имеющих стойкий иммунитет.

Общая численность популяции $N(t) = S(t) + I(t) + R(t) = const$.

Пусть I – пороговое значение инфицированных особей, при котором не происходит распространения болезни.

Запишите систему дифференциальных уравнений, отвечающую описанным допущениям. Приведите графические зависимости, согласно полученным аналитическим решениям математической модели, для трех основных переменных $S(t)$, $I(t)$ и $R(t)$. Опишите возможные варианты

модификации базовой математической модели, изложенные в научной и учебной литературе. Укажите, какой изученной ранее математической модели, будет аналогична модель Бейли» [10].

Указание. Для решения задание используйте в качестве основного источника [22]. В качестве дополнительных источников [10]

Ответ:

$$I(t_{max}) = \left(I_0 + \alpha S_0 \frac{1}{\alpha} \left(1 - \frac{I_0}{S_0} \right) \right) \cdot l^{-\alpha \frac{1}{\alpha} \left(1 - \frac{I_0}{S_0} \right)} = S_0 l^{-\left(1 - \frac{I_0}{S_0} \right)}, \quad (38)$$

$$S(t_{max}) = S_0 l^{-\left(1 - \frac{I_0}{S_0} \right)}, \quad (39)$$

10. По аналогии с математической моделью распространения эпидемии (модель Бейли) исследуйте структурные изменения в промышленности, которые сопровождаются сокращением удельного веса производства одних товаров и увеличением других. Блок-схема для составления математической модели представлена на рис. 1.



Рисунок 1 - Концептуальная схема модели конверсии

Для создания модели конверсии обычно пользуются такими обозначениями:

- $N_1(t)$ – мощности предприятия, работающего по старым технологиям;
- $N_2(t)$ – мощности предприятия, находящегося в стадии перепрофилирования;
- $N_3(t)$ – мощности предприятия, используемые для выпуска новой продукции.

Для упрощения математического анализа можно предположить, что суммарные производственные мощности постоянны и равны $N_s(t)$:

$$N_s(t) = N_1(t) + N_2(t) + N_3(t).$$

Начальные условия принять такими: при $t = 0$ $N_1(0) = N_{10}$;

$$N_2(0) = N_2; N_3(0) = 0.$$

Запишите соответствующие указанным допущениям дифференциальные уравнения математической модели, описывающие временную эволюцию главных переменных. Найдите аналитические решения математической модели и представьте их качественные зависимости. Приведите примеры социально-экономических процессов, развивающихся согласно базовой блок-схеме, изображенной на рис.1.

11. Выполните теоретический анализ простейшей фармакокинетической модели. При построении математической модели надлежит исходить из «допущений»:

- не рассматривать систему органов, через которые последовательно проходит лекарство;
- Исключить многостадийность процессов ввода, переноса, вывода лекарственного вещества;
- не учитывать молекулярные механизмы процессов (например, проницаемость вещества, химические превращения);
- процессы ввода (поступления) и вывода (элиминации) препарата свести к их скоростям, выраженным через кинетические константы.

Схема для составления математических моделей представлена на рис. 2» [4].

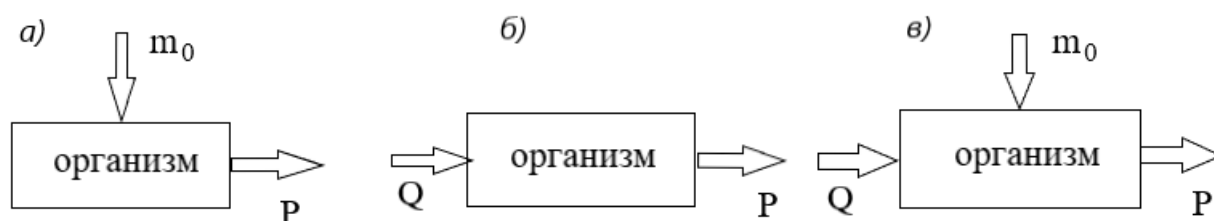


Рисунок 2 – Фармакокинетические модели разных способов введения лекарственного препарата: однократного (а), непрерывного (б), комбинированного (в)

Решение: «Уравнение фармакокинетической модели при однократном введении лекарственного препарата:

$$P = -km, \quad (40)$$

где P – скорость удаления препарата;

m – масса препарата в организме;

k – коэффициент удаления препарата из организма;

знак «-», так как масса уменьшается, скорость изменения уменьшающейся величины (массы лекарственного препарата в организме) отрицательна» [4].

Уравнение в дифференциальной форме:

$$\frac{dm}{dt} = -km, \quad (41)$$

Концентрация лекарственного препарата в организме:

$$c = c_0 e^{-kt}, \quad (42)$$

Уравнение фармакокинетической модели при непрерывном введении лекарственного препарата:

$$\frac{dm}{dt} = Q - km, \quad (43)$$

где Q – количеством лекарственного вещества, вводимого в организм за единицу времени.

Концентрация лекарства в крови:

$$c = \frac{m}{V} = \frac{Q}{Vk} (1 - e^{-kt}), \quad (44)$$

где V – объём крови.

Скорость изменения массы лекарственного вещества в организме $\frac{dm}{dt}$ равна скорости его выделения:

$$P = \frac{dm}{dt}, \quad (45)$$

и, следовательно,

$$\frac{dm}{dt} = -km, \quad (46)$$

Решение этого дифференциального уравнения

$$\int_{m_0}^m \frac{dm}{m} = - \int_0^t k dt, \ln \frac{m}{m_0} = -kt \quad \left(\begin{matrix} t=0 \\ m=m_0 \end{matrix} \right), \quad (47)$$

$$m = m_0 e^{-kt}, \quad (48)$$

где m_0 – начальная масса лекарственного препарата.

Концентрация лекарственного препарата в организме, (например, в крови)

$$c = \frac{m}{V} = \frac{m_0}{V} e^{-kt}; \quad c = c_0 e^{-kt}, \quad (49)$$

где V – объем крови;

$c_0 = \frac{m}{V}$ – начальная концентрация

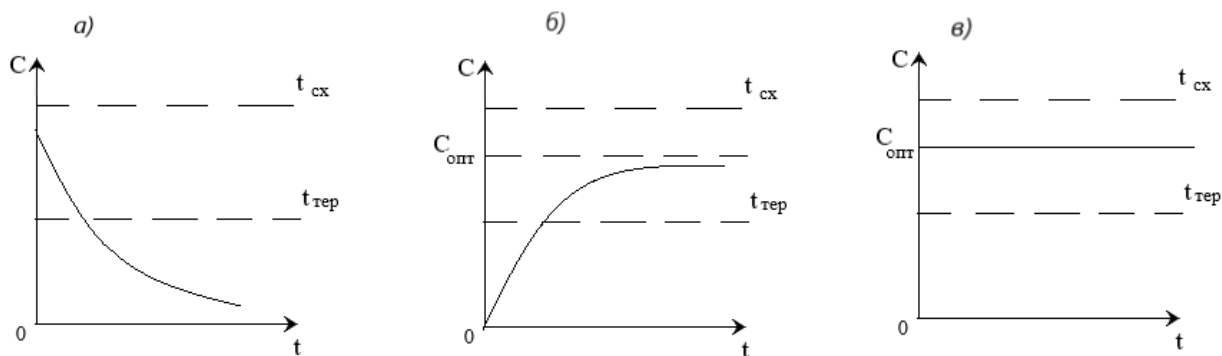


Рисунок 3 – Графики временных зависимостей концентрации лекарственного препарата в организме.

«Концентрация лекарственного препарата в крови будет непрерывно снижаться по убывающему экспоненциальному закону (рис. 3, а). И через некоторое время станет ниже терапевтического уровня $\tau_{\text{тер}}$, препарат перестанет оказывать лечебное действие. Таким образом, недостаток однократного способа введения лекарства – ограниченное время терапевтического действия $\tau_{\text{тер}} < \dot{t}$. Поэтому, если время терапевтического действия препарата τ , меньше времени, необходимого для получения терапевтического эффекта, чаще всего практикуется повторное введение лекарства в организм.

2 способ. Непрерывное введение препарата - (рис. 3 - б)

В этом случае изменение массы лекарственного препарата в организме определяется не только скоростью его удаления P , но и скоростью введения Q – количеством лекарственного вещества, вводимого в организм за единицу времени» [4]:

$$\frac{dm}{dt} = Q - km, \quad (50)$$

Решим дифференциальное уравнение:

$$\int_0^m \frac{dm}{Q - km} = \int_0^t dt \quad \left(\begin{matrix} t=0 \\ m=m_0 \end{matrix} \right), \quad (51)$$

Введем новую переменную:

$$u = Q - km; du = -kdm, dm = -\frac{du}{k}, \quad (52)$$

$$\int_0^m \frac{dm}{Q - km} = -\frac{1}{k} \int_0^m \frac{du}{u} = -\frac{1}{k} \ln u = -\frac{1}{k} \ln(Q - km) \Big|_0^m = -\frac{1}{k} \ln \frac{Q - km}{Q}, \quad (53)$$

тогда получаем

$$-\frac{1}{k} \ln \frac{Q - km}{Q} = t; \quad \ln \frac{Q - km}{Q} = -kt; \quad \frac{Q - km}{Q} = e^{-kt}; \quad 1 - \frac{km}{Q} = e^{-kt}, \quad (54)$$

$$\frac{kt}{Q} = 1 - e^{-kt}, \quad (55)$$

и наконец

$$m = \frac{Q}{k} = (1 - e^{-kt}), \quad (56)$$

Концентрация лекарства в крови

$$c = \frac{m}{V} = \frac{Q}{V} = \frac{m}{Vk} (1 - e^{-kt}), \quad (57)$$

В начальный момент времени, при $t = 0, c = 0$

При $t \rightarrow \infty, e^{-kt} \rightarrow 0$ и $c \rightarrow \frac{Q}{kV}$

Через некоторое время после начала введения лекарства устанавливается практически постоянная концентрация

$$c = \frac{Q}{kV}, \quad (58)$$

«Подобрав скорость введения лекарства $Q = kVC_{\text{опт}}$, добьемся того, что через некоторое время установится оптимальная концентрация $C_{\text{опт}}$. Но при непрерывном способе введения лекарства удастся достигнуть заданного результата $C = C_{\text{опт}}$ только через некоторое время τ (рис. 3 б).

Способ 3. Сочетание непрерывного введения лекарственного препарата (способ 2) с введением нагрузочной дозы (способ 1) (рис. 3 в).

При этом математическая модель введения препарата примет вид:

$$c = \frac{m_0}{V} e^{-kt} + \frac{Q}{kV} (1 - e^{-kt}) = \frac{Q}{kV} + \frac{1}{V} \left(m_0 - \frac{Q}{kV} \right) e^{-kt}, \quad (59)$$

Если выбрать соответствующие скорость введения лекарства и начальную (нагрузочную) дозу $m_0 = \frac{Q}{k} = VC_{\text{опт}}$, постоянная концентрация устанавливается мгновенно (рис. 3 в)» [4].

3.2 Практическое занятие № 2. Математические модели автокаталитических реакций. Осциллирующие антикатолические реакции

Цель: Построить и рассмотреть базовую математическую модель осциллирующих автокаталитических реакций



с использованием математических методов нелинейной неравновесной термодинамики – нового направления в решении проблем химии и химической технологии, основанного на концепции избыточной энтропии.

Проиллюстрировать применение концепции избыточной энтропии для качественного исследования устойчивости ХТП.

Решение:

Примем, что концентрации начального продукта A и конечного продукта E поддерживаются постоянными во времени, так что имеются лишь две независимые переменные X и Y , а кинетические константы химических реакций обозначим через k_i .

Термодинамическое состояние системы характеризуется полным химическим сродством [25]:

$$\mathcal{A} = \mathcal{A}_1 + \mathcal{A}_2 + \mathcal{A}_3 = RT \ln \left(\frac{k_1 k_2 k_3}{k_{-1} k_{-2} k_{-3}} \frac{A}{E} \right), \tag{61}$$

которое соответствует результирующей реакции: $A \xrightarrow{\quad} E$,

здесь $\mathcal{A}$ – химическое сродство; A, X, Y и E – химические компоненты и их концентрации; R – газовая постоянная. В равновесном состоянии получаем:

$$\left(\frac{A}{E}\right)_{eq} = \frac{k_{-1}k_{-2}k_{-3}}{k_1k_2k_3}, \quad X_{eq} = \frac{k_1}{k_{-1}}A, \quad Y_{eq} = \frac{k_1k_2}{k_{-1}k_{-2}}A, \quad (62)$$

Выведем аналитические зависимости для скоростей всех реакций:

$$\omega_1 = k_1AX - k_{-1}X^2, \quad (63)$$

Преобразуем (63), вынеся общий множитель за скобки:

$$\omega_1 = k_1AX\left(1 - \frac{k_{-1}X}{k_1A}\right), \quad (64)$$

Выведем формулу для выражения сродства реакции (63):

$$\mathcal{A}_1 \cong \mathcal{RT} \ln \left(\frac{k_1AX}{k_{-1}X^2} \right), \quad (65)$$

Сократим одинаковые члены уравнения в дроби:

$$\mathcal{A}_1 \cong \mathcal{RT} \ln \left(\frac{k_1A}{k_{-1}X} \right), \quad (66)$$

Преобразуем уравнение, разделив обе части на $\mathcal{RT}$:

$$\ln \left(\frac{k_1A}{k_{-1}X} \right) = \frac{\mathcal{A}_1}{\mathcal{RT}}, \quad (67)$$

Преобразуем (67), используя свойства логарифмов, перенеся знак «-» в правую часть:

$$\ln \left(\frac{k_{-1}X}{k_1A} \right) = -\frac{\mathcal{A}_1}{\mathcal{RT}}, \quad (68)$$

Потенцируя уравнение (68), получим:

$$\frac{k_{-1}X}{k_1A} = e^{-\frac{\mathcal{A}_1}{\mathcal{RT}}}, \quad (69)$$

Подставляя (69) в (64), получаем формулу для скорости первой химической реакции:

$$\omega_1 = k_1AX(1 - e^{-\frac{\mathcal{A}_1}{RT}}), \quad (70)$$

Подобным образом можно вывести уравнения для скоростей химических реакций 2 и 3:

$$\omega_2 = k_2XY - k_{-2}Y^2, \quad (71)$$

Преобразуем (71), вынеся общий множитель за скобки:

$$\omega_2 = k_2XY(1 - \frac{k_{-2}Y}{k_2X}), \quad (72)$$

Выведем формулу для выражения сродства, отвечающего реакции (71):

$$\mathcal{A}_2 \cong RT \ln \left(\frac{k_2XY}{k_{-2}Y^2} \right), \quad (73)$$

Сократим одинаковые члены уравнения в дроби:

$$\mathcal{A}_2 \cong RT \ln \left(\frac{k_1X}{k_{-1}Y} \right), \quad (74)$$

Преобразуем уравнение, разделив обе части на $\mathcal{RT}$:

$$\ln \left(\frac{k_1X}{k_{-1}Y} \right) = \frac{\mathcal{A}_2}{RT}, \quad (75)$$

Преобразуем (75), используя свойства логарифмов, перенеся знак «-» в правую часть:

$$\ln \left(\frac{k_{-1}Y}{k_1X} \right) = -\frac{\mathcal{A}_2}{RT}, \quad (76)$$

Потенцируя уравнение (76), получаем:

$$\frac{k_{-2}Y}{k_2X} = e^{-\frac{\mathcal{A}_2}{RT}}, \quad (77)$$

Получаем формулу для скорости химической реакции:

$$\omega_2 = k_2XY(1 - e^{-\frac{\mathcal{A}_2}{RT}}), \quad (78)$$

Аналогичные преобразования выполняются для 3 реакции системы (60):

$$\omega_3 = k_3Y - k_{-3}E, \quad (79)$$

Выведем формулу для выражения сродства, отвечающего реакции (79):

$$\mathcal{A}_3 \cong RT \ln \left(\frac{k_3Y}{k_{-3}E} \right), \quad (80)$$

Преобразуем уравнение, разделив обе части на RT :

$$\ln \left(\frac{k_3Y}{k_{-3}E} \right) = \frac{\mathcal{A}_3}{RT}, \quad (81)$$

Преобразуем (75), используя свойства логарифмов, перенеся знак «-» в правую часть:

$$\ln \left(\frac{k_{-3}E}{k_3Y} \right) = -\frac{\mathcal{A}_3}{RT}, \quad (82)$$

Потенцируя уравнение (76), получаем:

$$\frac{k_{-3}E}{k_3Y} = e^{-\frac{\mathcal{A}_3}{RT}}, \quad (83)$$

Получаем формулу для скорости химической реакции:

$$\omega_3 = k_3EY(1 - e^{-\frac{\mathcal{A}_3}{RT}}), \quad (84)$$

Временное поведение системы вблизи неравновесного стационарного состояния ($\mathcal{A} \neq 0$) удобно изучить в двух предельных случаях:

а) Стационарное состояние, близкое к равновесию, когда $\mathcal{A}$ мало, т.е., ($\mathcal{A} \ll RT$).

Если отношение A/E мало отличается от равновесного значения (62). Тогда, разлагая экспоненциальную функцию в ряд Макларена [30]:

$$e^{-x} \approx 1 - x + \frac{x^2}{2} - \dots,$$

можно получить линейную зависимость между химическим сродством и скоростями реакций.

Для малых значений $x = \frac{\mathcal{A}_1}{RT}$ (когда $\mathcal{A}_1 \ll RT$):

$$1 - e^{-\frac{\mathcal{A}_1}{RT}} \approx \frac{\mathcal{A}_1}{RT} - \frac{\mathcal{A}_1^2}{2(RT)^2} + \dots,$$

Если $\frac{\mathcal{A}_1}{RT}$ достаточно мало, можно ограничиться первым членом ряда:

$$1 - e^{-\frac{\mathcal{A}_1}{RT}} \approx \frac{\mathcal{A}_1}{RT},$$

Тогда уравнение (70) принимает вид:

$$\omega_1 \approx k_1 A X_{eq} \cdot \frac{\mathcal{A}_1}{RT}. \quad (85)$$

Проводя аналогичные преобразования для уравнений (78) и (80) получим следующие выражения:

$$\omega_2 \approx k_2 X_{eq} Y_{eq} \cdot \frac{\mathcal{A}_2}{RT}. \quad (86)$$

$$\omega_3 \approx k_3 Y_{eq} \cdot \frac{\mathcal{A}_3}{RT}. \quad (87)$$

Обозначая индексом «0» величины, относящиеся к равновесному состоянию, получим:

$$\omega_{01} = k_1 A X_{eq} \frac{\mathcal{A}_1}{RT}, \quad \omega_{02} = k_2 X_{eq} Y_{eq} \frac{\mathcal{A}_2}{RT}, \quad \omega_{03} = k_3 Y_{eq} \frac{\mathcal{A}_3}{RT}. \quad (88)$$

«Для дальнейшего анализа введем понятие избыточной энтропии:

Избыточная энтропия – это мера отклонения энтропии реальной системы от её равновесного (или идеального) состояния» [15].

Вблизи равновесия полную энтропию системы (S) можно разложить в ряд Тейлора относительно равновесного значения (S_{eq}):

$$S = S_{eq} + \delta S + \frac{1}{2}\delta^2 S + \dots,$$

Но S_{eq} – максимальное значение функции S , поэтому член первого порядка δS обращается в нуль, и, следовательно, устойчивость определяется знаком члена второго порядка $\delta^2 S$, в области равновесия $\delta^2 S$ играет роль функции Ляпунова.

Производство избыточной энтропии для системы, в которой протекают только химические реакции [15]:

$$\frac{d}{dt}\delta^2 S = \sum \delta\omega_i \cdot \delta\mathcal{A}_i \geq 0, \quad (89)$$

где $\delta\omega_i$ - приращение скоростей химических реакций;

$\delta\mathcal{A}_i$ – приращение химического сродства.

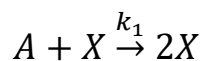
$$\frac{d}{dt}\delta^2 S = \delta\omega_1\delta\mathcal{A}_1 + \delta\omega_2\delta\mathcal{A}_2 + \delta\omega_3\delta\mathcal{A}_3$$

Условие устойчивости системы (60) получается исходя из уравнений (87) и (88) примет вид [15]:

$$\frac{d}{dt}\delta^2 S = k_1 A X_{eq} (\delta\mathcal{A}_1)^2 + k_2 X_{eq} Y_{eq} (\delta\mathcal{A}_2)^2 + k_3 Y_{eq} (\delta\mathcal{A}_3)^2 > 0. \quad (90)$$

Так как $k_i > 0$, $X_{eq} > 0$, $Y_{eq} > 0$, $A > 0$ производство избыточной энтропии (89) положительно. Таким образом, термодинамическая ветвь устойчива.

б) Стационарное состояние, далекое от равновесия. «В этом случае в схеме (60) можно пренебречь константами обратных реакций, тогда полное сродство (61) стремиться к бесконечности, т.е. $\mathcal{A} \rightarrow \infty$:





Этому случаю соответствуют следующие кинетические уравнения:

$$\begin{aligned} \frac{dX}{dt} &= k_1AX - k_2XY, \\ \frac{dY}{dt} &= k_2XY - k_3Y; \end{aligned} \quad (92)$$

)

$$(2.40)$$

Они дают единственное не исчезающее стационарное решение:

$$X_0 = \frac{k_3}{k_2}, Y_0 = \frac{k_1}{k_2}A, \quad (93)$$

Эта схема совпадает с моделью, впервые введённой Лотки и Вольтерром для описания взаимодействия типа хищник-жертва. Системы, подобные (90) и (91), в научной литературе [3,4,8] принято называть моделями Лотка-Вольтерра. Указанные математические модели нашли широкое применение в таких фундаментальных биологических проблемах, как проблема биологических часов и временные свойства нейронных сетей» [20, 26, 39].

Рассмотрим связь дифференциальных уравнений (91) с классической моделью Вольтера [26].

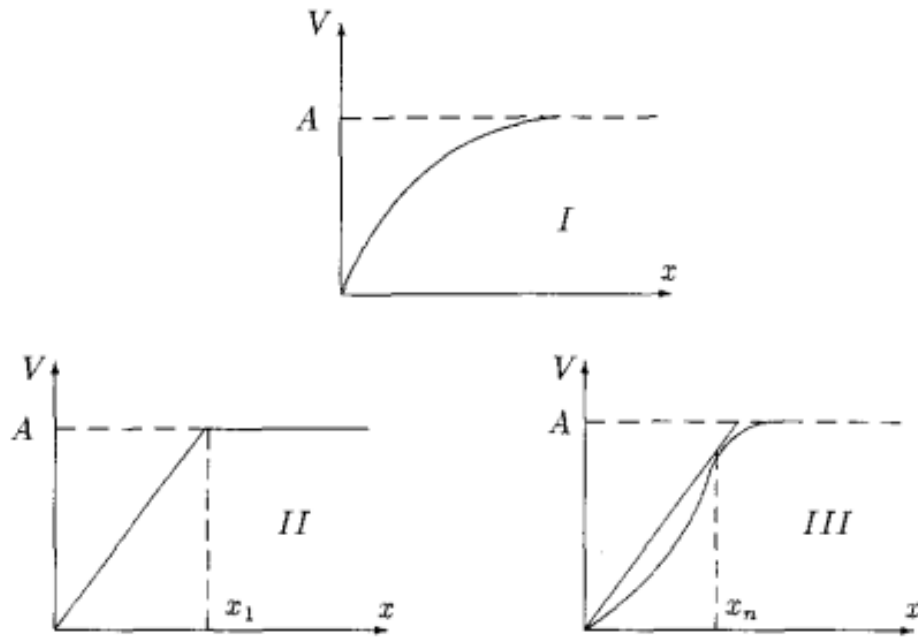
«Пусть $x(t)$ и $y(t)$ – численность жертв и хищников соответственно. Предположим, что единственным лимитирующим фактором, ограничивающим размножение жертв, является давление на них со стороны хищников, а размножение хищников ограничивается количеством добытой ими пищи (количеством жертв). Тогда в отсутствие хищников численность жертв должна расти экспоненциально с относительной скоростью α , а хищники в отсутствие жертв – также экспоненциально вымирать с

относительной скоростью m . Коэффициенты α и m – коэффициенты естественного прироста жертв и естественной смертности хищников соответственно.

Пусть $V = V(x)$ – количество (или биомасса) жертв, потребляемых одним хищником за единицу времени, причем часть полученной с этой биомассой энергии расходуется хищником на воспроизводство, а остальное тратится на поддержание основного обмена и охотничьей активности. Тогда уравнение системы хищник - жертва можно записать в виде:

$$\begin{aligned}\frac{dx}{dt} &= \alpha x - V(x)y, \\ \frac{dy}{dt} &= y(kV(x) - m),\end{aligned}\tag{94}$$

Функцию $V(x)$ общепринято называть трофической функцией хищника или функциональным откликом хищника на плотность популяции жертвы. Именно эти функции обычно определяются в экспериментальных работах, посвященных изучению хищничества, и к настоящему времени считается установленным, что эти функции обычно принадлежат к одному из следующих трех типов (рис. 4). По-видимому, динамическое поведение системы в значительной степени зависит от вида трофической функции» [21].



а) этот тип характерен для беспозвоночных и некоторых видов хищных рыб; б) трофическая функция с резко выраженным порогом насыщения характерна для хищников-фильтраторов (например, многих моллюсков); в) такой тип характерен для позвоночных организмов, проявляющих достаточно сложное поведение (например, способных к обучению). Аналогичный вид будет иметь трофическая функция, если жертвы могут вырабатывать защитную стратегию (например, прятаться в убежище, недоступное хищникам)

Рисунок 4 - Различные типы трофических функций в системе хищник жертва [26]

«При малых, значениях x , например, когда трофические отношения в системе напряжены и почти все жертвы становятся добычей хищника, который всегда голоден и насыщения не наступает (ситуация довольно обычная в природе), трофическую функцию $V(x)$ можно считать линейной функцией численности жертв, т. е. $V = \beta x$. Кроме того, предположим, что $k = const$ » [26]. Тогда,

$$\begin{aligned}\frac{dx}{dt} &= \alpha x - \beta xy, \\ \frac{dy}{dt} &= k\beta xy - my,\end{aligned}\tag{95}$$

Система (90) с точностью до обозначений совпадает с классической моделью хищник жертва В. Вольтера.

Вычислим избыточное производство энтропии для системы реакций (90):

$$\omega_1 = k_1 AX, \quad (96)$$

$$\delta\omega_1 = k_1 A \delta X, \quad (97)$$

$$A_1 = \ln \frac{AX}{X^2} = \ln \frac{A}{X} = \ln A - \ln X, \quad (98)$$

где $\ln A = \text{const.}$

$$\delta A_1 = -\frac{\delta X}{X_0}, \quad (99)$$

$$\delta\omega_1 \delta A_1 = k_1 A \delta X \left(-\frac{\delta X}{X_0} \right) = -k_1 \frac{A(\delta X)^2}{X_0}, \quad (100)$$

$$\omega_2 = k_2 XY \Rightarrow \delta\omega_2 = k_2 Y_0 \delta X + k_2 X_0 \delta Y, \quad (101)$$

$$A_2 = \ln \frac{XY}{Y^2} = \ln \frac{X}{Y} = \ln X - \ln Y, \quad (102)$$

$$\delta A_2 = \left(\frac{\delta X}{X_0} - \frac{\delta Y}{Y_0} \right), \quad (103)$$

$$\delta\omega_2 \delta A_2 = (k_2 Y_0 \delta X + k_2 X_0 \delta Y) \left(\frac{\delta X}{X_0} - \frac{\delta Y}{Y_0} \right), \quad (104)$$

$$\delta\omega_2 \delta A_2 = k_2 \frac{Y_0}{X_0} (\delta X)^2 + k_2 \delta X \delta Y - k_2 \delta X \delta Y - k_2 \frac{X_0}{Y_0} (\delta Y)^2, \quad (105)$$

$$\delta\omega_2 \delta A_2 = k_2 \frac{Y_0}{X_0} (\delta X)^2 - k_2 \frac{X_0}{Y_0} (\delta Y)^2, \quad (106)$$

$$\omega_3 = k_2 Y \Rightarrow \delta\omega_2 = k_3 \delta Y, \quad (107)$$

$$A_3 = \ln \frac{Y}{E} = \ln Y - \ln E, \quad (108)$$

$$\delta A_3 = \frac{\delta Y}{Y_0}, \quad (109)$$

$$\delta\omega_3 \delta A_3 = \frac{k_3}{Y_0} (\delta Y)^2, \quad (110)$$

$$\frac{d}{dt} \delta^2 S = -k_1 \frac{A}{X_0} (\delta X)^2 + k_2 \frac{Y_0}{X_0} (\delta X)^2 - k_2 \frac{X_0}{Y_0} \delta Y^2 + \frac{k_3}{Y_0} (\delta Y)^2, \quad (111)$$

$$\frac{d}{dt} \delta^2 S = \left(k_2 \frac{\frac{k_1}{k_2} A}{\frac{k_3}{k_2}} - k_1 \frac{A}{\frac{k_3}{k_2}} \right) (\delta X)^2 - \left(\frac{k_3}{\frac{k_1}{k_2} A} - k_2 \frac{\frac{k_3}{k_2}}{\frac{k_1}{k_2} A} \right) (\delta Y)^2, \quad (112)$$

Подставляя в соотношение (111) значения (93), получим:

$$\frac{d}{dt}\delta^2 S = 0, \quad (113)$$

т.е. сталкиваемся с неасимптотическим или слабым критерием Ляпунова» [18].

Исследуем систему (91) с помощью линейного анализа устойчивости [18]

Запишем:

$$X(t) = X_0 + xe^{\omega t}, \quad Y(t) = Y_0 + ye^{\omega t}, \quad (114)$$

при условии, что

$$\left| \frac{x}{X_0} \right| \ll 1 \quad \text{и} \quad \left| \frac{y}{Y_0} \right| \ll 1. \quad (115)$$

«Подставив (114) в уравнение (91) и пренебрегая членами высших порядков по возмущения, получим систему линеаризованных уравнений

$$\omega \delta X + k_3 \delta Y = 0, \quad (116)$$

$$-k_1 A \delta X + \omega \delta Y = 0, \quad (117)$$

Дисперсионное уравнение:

$$\omega^2 + k_1 k_3 A = 0, \quad (118)$$

получающееся из этой системы, показывает, что малые флуктуации около стационарного состояния (91) являются теперь периодическими с частотой

$$\omega_1 = \pm (k_1 k_3 A)^{\frac{1}{2}}, \quad \omega_r = 0. \quad (119)$$

Другими словами, это означает, что особая точка (91) является центром, т.е., система вращается вокруг центра» [18].

Для изучения высокоамплитудных движений вблизи центра, введем новые переменные

$$p = \ln X, \quad q = \ln Y, \quad (120)$$

и потребуем, чтобы эти переменные удовлетворял уравнениям

$$\begin{aligned} \frac{dp}{dt} &= k_1 A - k_2 e^q \\ \frac{dq}{dt} &= k_2 e^p - k_3 \end{aligned} \quad (121)$$

Умножая обе части уравнений на $(k_2 e^p - k_3)$ и $(k_2 e^q - k_1 A)$ соответственно, складывая их почленно, получим, что уравнения (120) имеют следующий интеграл движения

$$\begin{aligned} \Phi &= k_2(e^p + e^q) - k_3 p - k_1 A q = \\ &= k_2(X + Y) - k_3 \ln X - k_1 A \ln Y = \text{const}. \end{aligned} \quad (122)$$

«Соотношение (122) определяет бесконечное многообразие траектории в фазовом пространстве в соответствии с различными начальными условиями. При X и Y , близких к стационарному состоянию (для малых возмущений), эти траектории превращаются в эллипсы. Разлагая Φ (123) в окрестности $\bar{X}$, $\bar{Y}$, получим [18]:

$$\frac{(X - \bar{X})^2}{2\bar{X}} + \frac{(Y - \bar{Y})^2}{2\bar{Y}} = \text{const} = \frac{1}{k_2}(\Phi - \bar{\Phi}), \quad (123)$$

Таким образом, конечными отклонения от $\bar{X}, \bar{Y}$ также являются периодическими (рис.5)» [11].

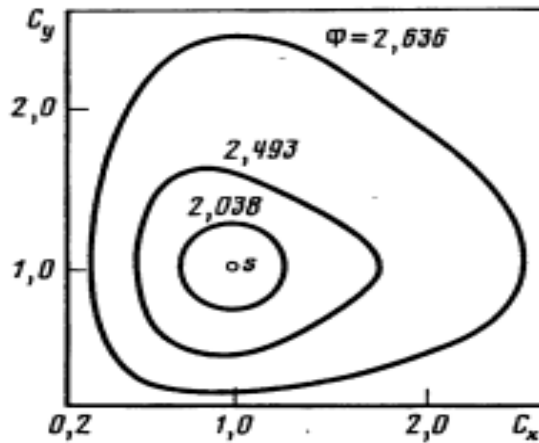


Рисунок 5 – Периодические решения в модели Лотки-Вольтерра, полученные для последовательно возрастающих значений интеграла движения Φ при

$$\frac{k_3 C_B}{k_2} = \frac{k_1 C_A}{k_2} = 1; s - \text{стационарное состояние}$$

Период вращения для одного цикла был определен [23] и равен

$$T = \int_0^{2\pi} d\varphi / [(1 + r \cos \varphi) \sin^2 \varphi + (1 + r \sin \varphi) \cos^2 \varphi], \quad (124)$$

где $X = 1 + r \cos \varphi$;

$$Y = 1 + r \sin \varphi$$

Следовательно, модель Лотки-Вольтера характеризуется непрерывным спектром частот, связанным с существованием бесконечного числа периодических траекторий. Каждый цикл является состоянием на границе устойчивости, т. е. таким состоянием, для которого даже малого возмущения достаточно для изменения движения - движения по новому циклу с соответствующей частотой. В системах Лотки-Вольтера отсутствуют затухания флуктуаций. В результате наложения малых возмущений система непрерывно «путешествует» [23] по орбитам с различными частотами, причем какая-либо «средняя», предпочтительная орбита отсутствует.

После детального теоретического анализа математической модели осциллирующих автокаталитических реакций на примере классической

модели Лотка-Вольтера выполняется её численное исследование с использованием наиболее известных пакетов прикладных программ:

- Mathematica;
- Maple;
- Matlab;
- Mathcad.

Для сравнительного анализа результатов численного моделирования с использованием различных пакетов прикладных программ исследуется модифицированная система Лотка-Вольтера.

Следует отметить, что указанные пакеты прикладных программ могут быть успешно использованы для численного исследования динамических систем, изучаемых во всех практических работах разрабатываемого учебного пособия.

Пакет Mathcad популярен, более в инженерной, чем в научной среде. Характерной особенностью пакета является использование привычных стандартных математических обозначений, т.е. документ на экране выглядит точно так же как обычный математический расчет.

Решим с помощью Mathcad модифицированную систему Лотка-Вольтера.

Определяем параметры системы, время и количество точек, в которых будет искаться решение:

$$\begin{array}{llll} \alpha := 0.1 & \delta := 0.2 & n := 800 & i := 0..n \\ \beta := 0.05 & \varepsilon := 0.15 & \gamma := 0.03 & t := 164 \end{array}$$

Задаем начальные условия

$$y := \begin{pmatrix} 3.7 \\ 0.01 \end{pmatrix} \quad y_1 := \begin{pmatrix} 2 \\ 0.1 \end{pmatrix}$$

Задаем систему дифференциальных уравнений

$$D(t, y) := \begin{pmatrix} y_0 \cdot (\alpha - \beta \cdot y_1 - \gamma \cdot y_0) \\ -y_1 \cdot (\delta - \varepsilon \cdot y_0) \end{pmatrix}$$

Решаем систему с помощью функции `rkfixed`, реализующую метод Рунге-Кутты. Первый параметр - начальные условия, второй и третий – диапазон изменения времени, последний – функция, задающая систему уравнений.

$z := rkfixed(y, 0, t, n, D)$

$z1 := rkfixed(y1, 0, t, n, D)$

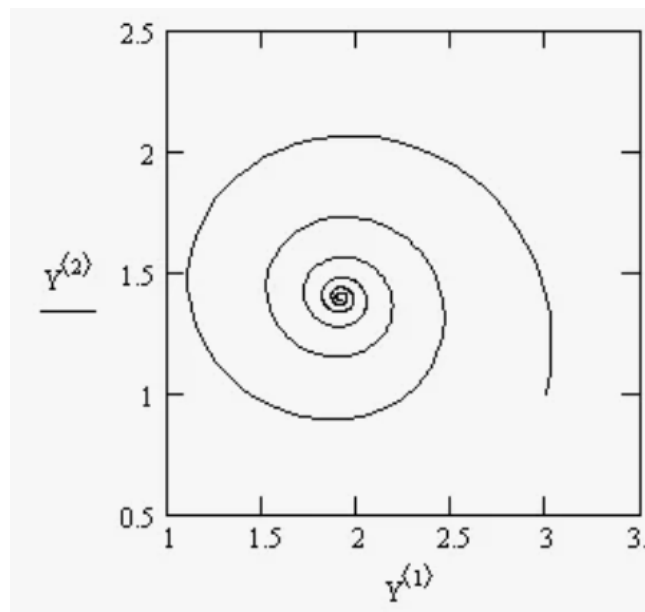


Рисунок 6 - Фазовый портрет модифицированной модели Лотка-Вольтерра, построенный с использованием пакета прикладных программ Mathcad

Решение модели с использованием других пакетов прикладных программ рассмотрены в приложении А.

3.3 Практическое занятие № 3. Принципы составления и приведения к безразмерному виду математических моделей реакторов идеального смешения

Цель: Изучить методы построения математических моделей реакторов идеального смешения, освоить технику приведения уравнений к безразмерному виду для упрощения последующего математического анализа.

Задание: Исследовать математическую модель последовательной реакции типа $A \rightarrow X \rightarrow B$.

Если в реактор полунепрерывного действия подается исходное вещество A , то уравнение материального баланса по промежуточному веществу X записывается так же, как для реакции периодического действия, а именно:

$$\frac{dC_x}{dt} = \omega_1 - \omega_2, \quad (125)$$

где ω_1 — скорость 1-й стадии (реакция $A \rightarrow X$), а ω_2 — скорость 2-й ($X \rightarrow B$).

Скорость 2-й реакции

$$\omega_2 = k_2 C_x, \quad (126)$$

или

$$\omega_2 = k_{02} C_x e^{-E_2/RT}, \quad (127)$$

где k_2, k_{02} и E_2 — соответственно константа скорости, предэкспоненциальный множитель и энергия активации реакции $X \rightarrow B$.

Вид выражения для ω_1 зависит от кинетики 1-й реакции.

Рассмотрим два характерных случая.

Первый случай: автокаталитическое протекание 1-й стадии.

Автокаталитическими называются реакции, в которых роль положительного катализатора играют их продукты. Если реакция превращения A в X является автокаталитической реакцией её продукта первого порядка по A и по X , то скорость образования её продукта

$$\omega_1 = k_1 C_A C_X, \quad (128)$$

или

$$\omega_1 = k_{01} C_A C_X e^{-E_1/RT}, \quad (129)$$

где k_1 , k_{01} и E_1 — соответственно константа скорости, предэкспоненциальный множитель и энергия активации реакции $A \rightarrow X$.

Подставляя выражения (127) и (129) в уравнение (125), получаем

$$\frac{dC}{dt} = k_{01} C_A C_X e^{-E_1/RT} - k_{02} C_X e^{-E_2/RT}, \quad (130)$$

При составлении уравнения теплового баланса будем пренебрегать тепловым эффектом 1-й стадии, что приведет к выражению

$$cpV \frac{dT}{dt} = VH_2 k_{02} C_X e^{-E_2/RT} - hS(T - T_c) - cpq(T - T_b), \quad (131)$$

где H_2 — тепловой эффект реакции $X \rightarrow B$.

Примем, что благодаря непрерывной подаче вещества A его концентрацию C_A можно считать постоянной величиной. Тогда уравнения (130) и (131) преобразуем к безразмерным переменным

$$x = \alpha C_X; \quad y = \beta T; \quad \tau = \gamma t, \quad (132)$$

получим

$$\frac{dx}{d\tau} = x \left(\frac{k_{01} C_A}{\gamma} e^{-E_1 \beta / R y} - \frac{k_{02}}{\gamma} e^{-E_2 \beta / R y} \right), \quad (133)$$

$$\frac{dy}{d\tau} = \frac{\beta}{\alpha \gamma} \cdot \frac{H_2 k_{02}}{cp} x e^{-\frac{E_2 \beta}{R y}} - \frac{hS + cpq}{\gamma cpV} \left(y - \beta \frac{hS T_c + cpq T_b}{hS + cpq} \right), \quad (134)$$

При выполнении условий

$$\frac{k_{02}}{\gamma} = 1; \quad \frac{E_2 \beta}{R} = 1; \quad \frac{\beta}{\alpha \gamma} \cdot \frac{H_2 k_{02}}{cp} = 1, \quad (135)$$

Система уравнений примет вид:

$$\frac{dx}{d\tau} = x(pe^{-\gamma/y} - e^{-1/y}), \quad (136)$$

$$\frac{dy}{d\tau} = xe^{-1/y} + \mu(y_0 - y), \quad (137)$$

где $x = \frac{RH_2}{E_2 cp} C_x$; $y = \frac{R}{E_2} T$; $\tau = k_{02} t$

$$p = \frac{k_{01}}{k_{02}} C_A; \quad v = \frac{E_1}{E_2}, \quad (138)$$

$$\mu = \frac{hS+cpq}{k_{02} cpV}; \quad y_0 = \frac{R(hST_c+cpqT_b)}{E_2(hS+cpq)}, \quad (139)$$

Второй случай: некаталитическое протекание 1-й стадии.

В этом случае

$$\omega_1 = k_1 C_A, \quad (140)$$

или

$$\omega_1 = k_{01} C_A e^{-E_1/RT}, \quad (141)$$

Подставим выражения (3.3) и (3.17) в уравнение (3.1)

$$\frac{dC_x}{dt} = k_{01} C_A e^{-E_1/RT} - k_{02} C_x e^{-E_2/RT}, \quad (142)$$

Если, как и в первом случае, пренебречь тепловым эффектом реакции $A \rightarrow X$ и принять что $C_A = const$, то приведение реакции к безразмерным переменным (136) и при выполнении условий (137) эта система может быть записана в таком виде:

$$\frac{dx}{d\tau} = re^{-v/y} - xe^{-1/y}, \quad (143)$$

$$\frac{dy}{d\tau} = xe^{-\frac{1}{y}} + \mu(y_0 - y), \quad (144)$$

Здесь x , y , τ определяются формулами (138), а смысл остальных параметров все из уравнения (139).

$$r = \frac{kH_2}{E_{2cp}} \cdot \frac{k_{01}}{k_{02}}, \quad (145)$$

а смысл остальных параметров ясен из уравнения (139).

Задание 2. Составить и привести к безразмерным переменным базовую математическую модель реактора полимеризации.

Решение: Полимеризация – это процесс образования высокомолекулярного вещества (полимера) путем соединения друг с другом большого числа молекул исходного низкомолекулярного вещества (мономера).

Схематически реакцию полимеризации можно изобразить, например, так:

инициирование $M + I \rightarrow A_1$

рост цепи $A_1 + M \rightarrow A_2, A_2 + M \rightarrow A_3, \dots, A_{m-1} + M \rightarrow A_m$

обрыв цепи $A_i + A_j \rightarrow \Pi$

где M – мономер; I – инициатор; Π – полимер; A – активная молекула (радикал). Индекс, стоящий при A определяет степень полимеризации.

Скорость роста цепи ω_p можно найти из уравнения:

$$\omega_p = \sum_{i=1}^{m-1} k_{pi} C_{A_i} C_M, \quad (146)$$

где C_M – концентрация мономера; C_{A_i} – концентрация радикала с i – той степенью полимеризации; k_{pi} – константа скорости реакции этого радикала с мономером.

При образовании полимеров, молекулярные веса которых велики, можно принять, что k_{pi} не зависит от степени полимеризации, т. е. $k_{pi} = k_p$ при любом i . Это позволяет ввести суммарную концентрацию всех активных молекул

$$C_A = \sum C_{A_i}, \quad (147)$$

и упростить схему реакции полимеризации следующим образом:

инициирование $M + I \xrightarrow{k_i} A$

рост цепи $A + M \xrightarrow{k_p} A$

обрыв цепи $A + A \xrightarrow{k_{об}} П$

Через A здесь обозначены все активные молекулы, независимо от числа молекул мономера, входящих в их состав, т. е. от степени полимеризации i .

Для скоростей отдельных стадий реакции можно написать такие уравнения:

инициирование

$$\left(\frac{dC_A}{dt}\right)_и = -\left(\frac{dC_M}{dt}\right)_и = -\frac{dC_I}{dt} = k_{0и}e^{-E_и/RT}C_M C_I, \quad (148)$$

рост цепи

$$\left(\frac{dC_M}{dt}\right)_р = -k_{0р}e^{-E_p/RT}C_A C_M, \quad (149)$$

обрыв цепи

$$\left(\frac{dC_A}{dt}\right)_{об} = -k_{0об}e^{-E_{об}/RT}C_A^2, \quad (150)$$

здесь индекс «и» относится к инициированию;

«р» – к росту цепи;

«об» – к реакции обрыва цепи;

C_L – концентрация инициатора.

Чтобы составить математическую модель реактора радикальной полимеризации, напомним уравнение материальных балансов по мономеру, радикалу, инициатору, (приняв, что на вход реактора подается смесь мономера и инициатора), а также уравнение теплового баланса, учитывая тепловыделение лишь в реакции роста цепи.

Баланс по мономеру

$$\frac{dC_M}{dt} = \left(\frac{dC_M}{dt}\right)_и + \left(\frac{dC_M}{dt}\right)_p + \frac{q}{V}(C_{M0} - C_M), \quad (151)$$

Пренебрегая расходом мономера в реакции инициирования получаем:

$$\frac{dC_M}{dt} = -k_{0p}e^{-E_p/RT}C_A C_M + \frac{q}{V}(C_{M0} - C_M), \quad (152)$$

Баланс по радикалу

$$\frac{dC_A}{dt} = \left(\frac{dC_A}{dt}\right)_и + \left(\frac{dC_A}{dt}\right)_{об}$$

или, используя формулу (3.24) и (3.26)

$$\frac{dC_A}{dt} = k_{0и}e^{-E_и/RT}C_M C_I - k_{0об}e^{-E_{об}/RT}C_A^2, \quad (153)$$

Баланс по инициатору

$$\frac{dC_I}{dt} = -k_{0и}e^{-E_и/RT}C_M C_I + \frac{q}{V}(C_{I0} - C_I), \quad (154)$$

Общее:

$$\frac{dC_M}{dt} = -k_{0p} \left(\frac{k_{0и}}{k_{0об}}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{E}{RT}} C_M^{\frac{3}{2}} C_I^{\frac{1}{2}} + \frac{q}{V}(C_{M0} - C_M), \quad (155)$$

Уравнение теплового баланса

$$\frac{dT}{dt} = \frac{Hk_{0p}}{cp} e^{-E_p/RT} C_A C_M - \frac{hS}{cpV}(T - T_c) - \frac{q}{V}(T - T_b), \quad (156)$$

Математическую модель реактора полимеризации, представляемую системой четырех дифференциальных уравнений (152) – (155), можно свести к системе из трех уравнений, если воспользоваться методом квазистационарных концентраций.

Сущность этого метода заключается в следующем:

Пусть какой-то промежуточный продукт сложной реакции образуется со скоростью ω_1 и расходуется со скоростью ω_2 . Если результирующая скорость изменения концентрации этого вещества $\omega = \omega_1 - \omega_2$ является малой величиной, то её можно приближенно считать равной нулю, т. е. принять, что $\omega_1 - \omega_2 = 0$. Тем самым одно из дифференциальных уравнений заменяется алгебраическим, позволяющим выразить так называемую квазистационарную концентрацию промежуточного вещества через концентрации остальных веществ, участвующих в реакции.

В данном случае применение метода квазистационарных концентраций сводится к приравниванию скорости реакции инициирования и скорости обрыва

$$k_{0и}e^{-E_{и}/RT}C_M C_I = k_{0об}e^{-E_{об}/RT}C_A^2, \quad (157)$$

Определяя из этого выражения квазистационарную концентрацию радикалов

$$C_{As} = \left(\frac{k_{0и}}{k_{0об}}\right)^{1/2} (C_M C_I)^{1/2} e^{(E_{и}-E_{об})/2RT}, \quad (158)$$

и подставляя ее вместо C_A в уравнение (II, 55), (II, 58), получим

$$\frac{dC_M}{dt} = -k_{0p} \left(\frac{k_{0и}}{k_{0об}}\right)^{1/2} e^{-E/RT} C_M^{3/2} C_I^{1/2} + \frac{q}{V} (C_{M0} - C_M), \quad (159)$$

$$\frac{dT}{dt} = \frac{Hk_{0p}}{cp} \left(\frac{k_{0и}}{k_{0об}}\right)^{1/2} e^{-E/RT} C_M^{3/2} C_I^{1/2} - \frac{hS}{cpV} (T - T_c) - \frac{q}{V} (T - T_b), \quad (160)$$

$$\text{где } E = \frac{2E_p + E_{и} - E_{об}}{2}.$$

Теперь модель реактора представляется уравнениями (154), (159), (160).

Преобразуя эти уравнения к безразмерным переменным, определяемым формулами: $x = \alpha C_I$; $y = \beta T$; $z = \gamma C_M$; $\tau = \delta t$.

Преобразуем безмерные величины:

$$1) x = \alpha C_I \Rightarrow dx = \alpha dC_I \Rightarrow dC_I = \frac{dx}{\alpha}; C_I = \frac{x}{\alpha}, \quad (161)$$

$$y = \beta T \Rightarrow dy = \beta dT \Rightarrow dT = \frac{dy}{\beta}; T = \frac{y}{\beta}, \quad (162)$$

$$z = dt \Rightarrow dz = \gamma dC_M \Rightarrow dC_M = \frac{dz}{\gamma}; \quad C_M = \frac{z}{\gamma}; \quad \alpha = \gamma dt; \quad dt = \frac{dz}{\delta}, \quad (163)$$

Подставляем в обе части уравнений:

По инициатору:

$$\frac{dx}{\alpha} \cdot \frac{\gamma}{\delta \alpha} = -k_{0и} e^{-\frac{E_{и}}{RT} \frac{z}{\gamma}} + \frac{q}{V} \left(C_{I0} - \frac{x}{\alpha} \right) / \frac{\alpha}{\delta}, \quad (164)$$

$$\frac{dx}{d\tau} = -k_{0и} e^{-\frac{E_{и}}{RT} \cdot \frac{zx\alpha}{\gamma\delta\alpha}} + \frac{\alpha C_{I0}\alpha}{V\delta} - \frac{qx\alpha}{V\alpha\delta}, \quad (165)$$

$$\frac{dx}{d\tau} = -\frac{\alpha}{\gamma\delta} k_{0и} e^{-\frac{E_{и}\beta}{Ry}} xz + \frac{q}{\delta V} (\alpha C_{I0} - x), \quad (166)$$

По мономеру:

$$2) \frac{dz}{\gamma} \cdot \frac{\delta}{dz} = -k_{0p} \left(\frac{k_{0и}}{k_{0о6}} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{E\beta}{Ry}} \left(\frac{z}{\gamma} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{x}{\alpha} \right)^{\frac{1}{2}} + \frac{q}{V} \left(C_{M0} - \frac{z}{\gamma} \right) / \frac{\gamma}{\delta}, \quad (167)$$

$$\frac{dz}{d\tau} = -k_{0p} \left(\frac{k_{0и}}{k_{0о6}} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{E\beta}{Ry}} \cdot \frac{z^{\frac{3}{2}} x^{\frac{1}{2}} \gamma}{\gamma^{\frac{3}{2}} \alpha^{\frac{1}{2}} \delta} + \frac{q C_{M0} \gamma}{V\delta} - \frac{qz\gamma}{V\gamma\delta}, \quad (168)$$

$$\frac{dz}{d\tau} = -\frac{1}{(\alpha\gamma)^{1/2}\delta} k_{0p} \left(\frac{k_{0и}}{k_{0о6}} \right)^{1/2} e^{-E\beta/Ry} x^{1/2} z^{3/2} + \frac{q}{\delta V} (\gamma C_{M0} - z), \quad (169)$$

Тепловой баланс

$$3) \frac{dy}{\beta} \cdot \frac{\delta}{d\tau} = \frac{Hk_{0p}}{cp} \left(\frac{k_{0и}}{k_{0о6}} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{E\beta}{Ry}} \left(\frac{z}{\gamma} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{x}{\alpha} \right)^{\frac{1}{2}} - \frac{hS}{cpV} \left(\frac{y}{\beta} - T_c \right) - \frac{q}{V} \left(\frac{y}{\beta} - T_B \right) / \frac{\gamma}{\delta}, \quad (170)$$

$$\frac{dy}{d\tau} = \frac{Hk_{0p}}{cp} \cdot \frac{\beta}{\delta} \left(\frac{k_{0и}}{k_{0о6}} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{E\beta}{Ry}} \frac{z^{\frac{3}{2}} x^{\frac{1}{2}}}{\gamma^{\frac{3}{2}} \alpha^{\frac{1}{2}}} - \frac{hSy\beta}{cpV\delta\beta} + \frac{hST_c\beta}{cpV\delta}, \quad (171)$$

$$\frac{dy}{d\tau} = \frac{\beta}{\alpha^{1/2}\gamma^{3/2}\delta} \cdot \frac{Hk_{0p}}{cp} \left(\frac{k_{0и}}{k_{0о6}} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{E\beta}{Ry}} x^{\frac{1}{2}} z^{\frac{3}{2}} - \frac{hS+cpq}{\delta cpV} \left(y - \beta \frac{hST_c+cpqT_B}{hS+cpq} \right), \quad (172)$$

При выполнении условий

$$\frac{1}{\gamma\delta} k_{0и} = 1; \quad \frac{1}{(\alpha\gamma)^{1/2}\delta} k_{0p} \left(\frac{k_{0и}}{k_{0о6}} \right)^{1/2} = 1; \quad \frac{\beta}{\alpha^{1/2}\gamma^{3/2}\delta} \cdot \frac{Hk_{0p}}{cp} \left(\frac{k_{0и}}{k_{0о6}} \right)^{\frac{1}{2}} = 1; \quad \frac{E\beta}{R} =$$

1, (173)

Получаем:

$$1) \frac{dx}{d\tau} = -e^{-\frac{E\beta}{Ry}} xz + \frac{q}{\delta V} (\alpha C_{I0} - x), \quad (174)$$

$$2) \frac{dz}{d\tau} = -e^{-\frac{1}{\gamma} x^{\frac{1}{2}} z^{\frac{3}{2}}} + \frac{q}{\delta V} (\gamma C_{M0} - z), \quad (175)$$

$$3) \frac{dy}{d\tau} = e^{-\frac{1}{y}\chi^{\frac{1}{2}}Z^{\frac{3}{2}}} - \frac{hS+cpq}{ScpV} \left(y - \beta \frac{hST_c+cpqT_B}{hS+cpq} \right), \quad (176)$$

Заменим согласно формулам: $u = \frac{Eu\beta}{R}$; $\lambda = \frac{q}{dV}$.

$$x_0 = \alpha C_{I0} \text{ где } \frac{k_0}{\gamma\delta} = 1 \Rightarrow \gamma = \frac{k_{0и}}{\delta} \mid \frac{\beta H k_{0p}}{\alpha^{\frac{1}{2}} \gamma^{\frac{3}{2}} \delta} \left(\frac{k_{0и}}{k_{006}} \right)^{\frac{1}{2}} = 1, \quad (177)$$

$$\gamma^{\frac{3}{2}} = \frac{\beta H k_{0p}}{\alpha^{\frac{1}{2}} \delta c p} \left(\frac{k_{0и}}{k_{006}} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (178)$$

$$\gamma \cdot \gamma^{\frac{1}{2}} = \frac{\beta H k_{0p}}{\alpha^{\frac{1}{2}} \delta c p} \left(\frac{k_{0и}}{k_{006}} \right)^{\frac{1}{2}} \mid \Rightarrow \frac{k_{0и}}{\delta} \gamma^{\frac{1}{2}} = \frac{\beta H k_{0p}}{\alpha^{\frac{1}{2}} \delta c p} \left(\frac{k_{0и}}{k_{006}} \right)^{\frac{1}{2}} \mid, \quad (179)$$

$$\gamma^{\frac{1}{2}} = \frac{\beta H k_{0p}}{\alpha^{\frac{1}{2}} k_{0и}^{\frac{1}{2}} k_{006}^{\frac{1}{2}} c p} \mid \Rightarrow \gamma = \frac{(\beta H k_{0p})^2}{\alpha \cdot k_{0и}^{\frac{1}{2}} k_{006} c p^2}, \quad (180)$$

$$\frac{k_{0p}}{(\alpha \gamma)^{\frac{1}{2}} \delta} \left(\frac{k_{0и}}{k_{006}} \right)^{\frac{1}{2}} = 1 \Rightarrow \alpha^{\frac{1}{2}} = \frac{k_{0p}}{\alpha^{\frac{1}{2}} \delta} \left(\frac{k_{0и}}{k_{006}} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (181)$$

$$\frac{\beta H k_{0p}}{\alpha^{1/2} \gamma^{3/2} \delta} \left(\frac{k_{0и}}{k_{006}} \right)^{\frac{1}{2}} = 1 \Rightarrow \alpha^{1/2} = \frac{\beta H k_{0p}}{\gamma^{3/2} \delta c p} \left(\frac{k_{0и}}{k_{006}} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (182)$$

Поделим () на ()

$$\gamma = \frac{\beta H}{c p},$$

Уравнение () приравниваем к ():

$$\frac{\beta H}{c p} = \frac{(\beta H k_{0и})^2}{\alpha k_{0и}^{\frac{1}{2}} k_{006} c p^2} \mid \Rightarrow \frac{\beta H k_{0p}^2}{\alpha \cdot k_{0и}^{\frac{1}{2}} k_{006} c p} = 1 \mid, \quad (183)$$

$$\alpha = \frac{\beta H k_{0p}^2}{k_{0и}^{\frac{1}{2}} k_{006} c p} \mid, \quad (184)$$

$$\alpha = \frac{R H k_{0p}^2}{E k_{0и}^{\frac{1}{2}} k_{006} c p}, \quad (185)$$

$$\chi = \frac{R H k_{0p}^2}{E k_{0и}^{\frac{1}{2}} k_{006} c p} C_I, \quad (186)$$

$$z = \gamma C_{M0}, \text{ где } \frac{k_{0и}}{\gamma\delta} = 1 \mid \Rightarrow \delta = \frac{k_{0и}}{\gamma} \mid \alpha = \frac{k_{0p}^2 k_{0и}}{\gamma \delta^2 k_{006}} \mid, \quad (187)$$

$$\alpha = \frac{k_{0p}^2 \gamma}{k_{0и} k_{006}}, \quad (188)$$

$$\frac{k_{0p}^2 \gamma}{k_{0и} k_{006}} = \frac{\beta H k_{0p}^2}{k_{0и}^{\frac{1}{2}} k_{006} c p} \mid \Rightarrow \gamma = \frac{R H k_{0и}^{\frac{1}{2}}}{c p}, \quad (189)$$

$$z = \frac{RH}{Ecp} k_{0и}^{\frac{1}{2}} C_M, \quad (190)$$

$$y = \beta T = \frac{RT}{E}, \quad (191)$$

$$\tau = \delta t, \text{ где } \delta = \frac{k_{0и}}{\gamma} = \frac{Ecp}{RH} k_{0и}^{\frac{1}{2}} \mid \Rightarrow \tau = \frac{Ecp}{RH} k_{0и}^{\frac{1}{2}} t, \quad (192)$$

$$u = \frac{E_u \beta}{R} = \frac{E_u \cdot R}{R \cdot E} = \frac{E_u}{E}, \quad (193)$$

$$\mu = \frac{hS+cpq}{\delta cpV}, \quad (194)$$

$$y_0 = \beta \frac{hST_c+cpqT_B}{hS+cpq}, \quad (195)$$

система уравнений (174, 175, 176) запишется так:

$$\frac{dx}{d\tau} = -xze^{-u/y} + \lambda(x_0 - x), \quad (196)$$

$$\frac{dz}{d\tau} = -x^{1/2} z^{3/2} e^{-1/y} + \lambda(z_0 - z), \quad (197)$$

$$\frac{dy}{d\tau} = -x^{1/2} z^{3/2} e^{-u/y} + \mu(y_0 - y), \quad (198)$$

Смысл безмерных переменных:

Решим условия относительно $\alpha, \gamma, \delta, \beta$ и подставим в безразмерные переменные и формулы замены выше.

$$\frac{\beta}{\alpha^{\frac{1}{2}} \gamma^{\frac{1}{2}} \delta} \cdot \frac{Hk_{0p}}{cp} \left(\frac{k_{0и}}{k_{0об}} \right)^{\frac{1}{2}} = 1 \Rightarrow \alpha^{\frac{1}{2}} = \frac{\beta Hk_{0p} k_{0и}^{\frac{1}{2}}}{\gamma^{\frac{1}{2}} \delta k_{0об}^{\frac{1}{2}}}, \quad (199)$$

$$\alpha = \frac{\beta^2 H^2 k_{0p}^2 k_{0и}}{\gamma \delta^2 k_{0об}}, \quad (200)$$

$$\gamma^{1/2} = \frac{\beta Hk_{0p} k_{0и}^{1/2}}{\alpha^{1/2} \delta cp k_{0об}^{1/2}}, \quad (201)$$

$$\frac{E\beta}{R} = 1 \Rightarrow \beta = \frac{R}{E}; \quad \frac{k_{0и}}{\gamma \delta} = 1 \Rightarrow \gamma = \frac{k_{0и}}{\delta}, \quad (202)$$

Подставим: $x = \alpha C_I$

$$x = \frac{\beta^2 H^2 k_{0p} k_{0и}}{\gamma \delta^2 k_{0об}} C_I \Rightarrow \frac{RH}{E} \frac{\beta Hk_{0p}^2 k_{0и}}{\gamma \delta^2 k_{0об}} C_I \Rightarrow \frac{RHk_{0p}^2}{k_{0об}} C_I \cdot \frac{k_{0и} \gamma^2}{x k_{0и}^2}, \quad (203)$$

$$x = \frac{RH}{Ecp} \cdot \frac{k_{0p}^2}{k_{0об} k_{0и}^{1/2}} C_I, \quad (204)$$

$$z = \gamma C_M \Rightarrow z = \frac{RH k_{0и}^{\frac{1}{2}}}{Escp} \cdot \frac{k_{0p}^2}{\alpha \delta^2 cp k_{0об}} C_M = \frac{RH}{Escp} k_{0и}^{\frac{1}{2}} C_M, \quad (205)$$

$$y = \beta T = \frac{RT}{E}, \quad (206)$$

$$\tau = \delta t \Rightarrow \tau = \frac{R}{Escp} \frac{H k_{0p} k_{0и}^{\frac{1}{2}}}{\alpha^{\frac{1}{2}} \gamma^{\frac{1}{2}} k_{0об}^{\frac{1}{2}}} t \Rightarrow \tau = \frac{Escp}{RH} k_{0и}^{\frac{1}{2}} t, \quad (207)$$

$$u = \frac{E_{и} \beta}{R} \Rightarrow u = \frac{E_{и}}{E}, \quad (208)$$

$$\lambda = \frac{q}{\delta V} \Rightarrow \lambda = \frac{qRH k_{0p} k_{0и}^{1/2}}{Escp \alpha^{1/2} \gamma^{1/2} k_{0об}} \Rightarrow \lambda = \frac{qRH}{VEscp k_{0и}^{1/2}}, \quad (209)$$

$$\mu = \frac{hS+cpq}{\delta cpV} \Rightarrow \mu = \frac{RH(hS+cpq)}{EV(cp)^2 k_{0и}^{1/2}}, \quad (210)$$

$$x_0 = \alpha C_{I0} \Rightarrow x_0 \frac{\beta^2 H^2 k_{0p}^2 k_{0и}}{\gamma \delta^2 k_{0об} cp^2} C_{I0} \Rightarrow x_0 = \frac{RH k_{0p}^2}{Escp k_{0об}} \cdot \frac{k_{0и}}{\delta^2 cp}, \quad (211)$$

$$x_0 = \frac{RH}{Escp} \cdot \frac{k_{0p}^2}{k_{0об} k_{0и}^{\frac{1}{2}}} C_I, \quad (212)$$

$$z = \gamma C_{M0} \Rightarrow \frac{RH k_{0p}^2 k_{0и} H}{Escp \alpha \gamma \delta cp k_{0об}} \Rightarrow z_0 = \frac{RH}{Escp} k_{0и}^{1/2} C_{M0}, \quad (213)$$

«Полученная модель полимеризации реактора может быть упрощена, если полимеризация характеризуется незначительной степенью превращения мономера в конечный продукт.

Такой случай имеет место, например, для полимеризации этилена при высоком давлении.

Для упрощения модели примем, что концентрация мономера не изменяется, т.е. $C_M = C_{M0}$, и, следовательно, $z = z_0$. Тогда из (196, 197, 198) получается система двух уравнений» [13].

$$\frac{dx}{d\tau} = -z_0 x e^{-u/y} + \lambda(x_0 - x), \quad (214)$$

$$\frac{dy}{d\tau} = z_0^2 x^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{1}{y}} + \mu(y_0 - y), \quad (215)$$

«Для уменьшения числа параметров преобразуем эту систему к новым безразмерным переменным

$$x' = a' x, \quad (216)$$

$$y' = \beta' y, \quad (217)$$

$$\tau' = \gamma' \tau, \quad (218)$$

В которых она будет иметь такой вид

$$\frac{dx'}{d\tau'} = -\frac{z_0}{\gamma'} x' e^{-u\beta'/y'} + \frac{\lambda}{\gamma'} (a' x_0 - x'), \quad (219)$$

$$\frac{dy'}{d\tau'} = \frac{\beta' z_0^{\frac{3}{2}}}{(a')^{\frac{1}{2}} \gamma'} (x')^{\frac{1}{2}} e^{-\beta'/y'} + \frac{\mu}{\gamma'} (\beta' y_0 - y'), \quad (220)$$

При выполнении соотношений

$$\frac{z_0}{\gamma'} = 1, \quad (221)$$

$$\frac{\beta' z_0^{\frac{3}{2}}}{(a')^{\frac{1}{2}} \gamma'} = 1, \quad (222)$$

$$\beta' = 1. \quad (223)$$

систему (218-219) можно переписать следующим образом

$$\frac{dx'}{d\tau'} = -x' e^{-\frac{u}{y'}} + \lambda' (x'_0 - x'), \quad (224)$$

$$\frac{dy'}{d\tau'} = (x')^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{1}{y'}} + \mu' (y_0 - y'), \quad (225)$$

Где $x' = z_0 x$; $y' = y$; $\tau' = z_0 \tau$, $\lambda' = \frac{\lambda}{z_0}$, $x'_0 = z_0 x_0$, $\mu' = \frac{\mu}{z_0}$.

Для удобства переобозначим величины, фигурирующие в уравнениях (223-224), заменив все штрихованные буквы такими же, но не штрихованными» [13]. Тогда уравнения запишутся:

$$\frac{dx}{d\tau} = x e^{-u/y} + \lambda (x_0 - x), \quad (226)$$

$$\frac{dy}{d\tau} = x^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{1}{y}} + \mu (y_0 - y), \quad (227)$$

Переменные и параметры этой системы имеют следующий смысл:

$$x = \left(\frac{RH}{E c \rho} k_{op} \right)^2 \frac{C_{M0}}{k_{0\text{ о6}}} C_I; y = \frac{RT}{E}; \tau = k_{0и} C_{M0}^t, \quad (228)$$

$$u = \frac{E_u}{E}; \lambda = \frac{q}{k_{0и} C_{M0} V}; \mu = \frac{hS + c \rho q}{k_{0и} C_{M0} c \rho V}, \quad (229)$$

$$x_0 = \left(\frac{RH}{E c \rho} k_{op} \right)^2 \frac{C_{M0}}{k_{0\text{ о6}}} C_{I0}; y_0 = \frac{R(hS T_c + c \rho q T_B)}{E(hS + c \rho q)}. \quad (230)$$

«Система двух дифференциальных уравнений, описывающая поведение полимеризационного реактора, была впервые составлена Хофтайзером и Цвитерингом. Отличие полученных ими уравнений от (225-226) заключается в выборе безразмерной температуры.

$$y = \frac{RT}{E_{\text{и}} - E}, \quad (231)$$

и поэтому в первом уравнении фигурирует $e^{-(1+g)/y}$, а во втором, где $e^{-g/y}$

$$g = \frac{E}{E_{\text{и}} - E}, \quad (232)$$

нетрудно показать, что можно так преобразовать уравнения (225-226), что параметр при экспоненциальном члене из 1-го уравнения перейдет во 2-е. для этого нужно ввести новые зависимые переменные» [13]

$$\tilde{x} = v^2 x, \quad (233)$$

$$\tilde{y} = vy, \quad (234)$$

где $v = \frac{1}{u} = \frac{E}{E_{\text{и}}}$

после чего уравнения принимают вид

$$\frac{d\tilde{x}}{d\tau} = -\tilde{x}e^{-\frac{1}{\tilde{y}}} + \lambda(\tilde{x}_0 - \tilde{x}), \quad (235)$$

$$\frac{d\tilde{y}}{d\tau} = \tilde{x}^{\frac{1}{2}}e^{-\frac{v}{\tilde{y}}} + \mu(\tilde{y}_0 - \tilde{y}), \quad (236)$$

Здесь $\tilde{x}_0 = v^2 x_0$, $\tilde{y}_0 = vy_0$.

Таким образом, мы свели систему к двум переменным.

3.4 Практическое занятие № 4. Стационарные состояния химических реакторов и их устойчивость «в малом»

Цель работы: Изучить математические модели химических реакторов при малых отклонениях от стационарного состояния (устойчивость «в малом»).

Задание: Пусть в реакции участвует промежуточный продукт X , который не является активным и не вызывает ускорение реакции. Химические уравнения имеют вид:



где Q – тепловой эффект реакции.

Будем считать, что выделение тепла происходит только во второй стадии. Примем, что концентрация промежуточного продукта мала по сравнению с концентрацией исходного вещества, а, следовательно, в процессе расходованием исходного вещества можно пренебречь. Изменение со временем концентрации промежуточного продукта x и температуры описывается уравнениями:

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = k_1 C - k_2 x \equiv \Phi(x; T); \\ \frac{dT}{dt} = \frac{Q}{c_p \rho} k_2 x - \frac{\alpha S}{c_p \rho \omega} (T - T_0) \equiv \Psi(x; T) \end{cases} \quad (239)$$

где $k_1 C$ – скорость первой стадии реакции, зависящая только от температуры и от концентрации исходного вещества C , которая полагается постоянной;

α – коэффициент теплоотдачи в окружающую среду;

S и ω – соответственно поверхности и объем реакционного сосуда.

Исследовать математическую модель (239) методом линейного анализа устойчивости по способу, разработанному Д.А. Франк-Каменецким [39].

Решение: «Если в изотермических системах механизм обратной связи, необходимый для возникновения колебаний, может создаваться только химическим автокатализом, то для экзотермических реакций ту же роль может играть выделяющие при реакции тепло. Тепло образуется в результате реакции и в то же время через повышение температуры ускоряет её.

Таким образом, тепло может выполнять функцию, совершенно аналогичную автокатализу. Отсюда следует, что сложные экзотермические реакции, могут протекать периодически даже тогда, когда их кинетика и не имеет автокаталического характера» [39].

Из условия равновесия можно найти стационарную концентрацию промежуточного продукта:

$$k_1 C - k_2 x_s = 0 \Rightarrow k_2 x_s = k_1 C \Rightarrow x_s = \frac{k_1}{k_2} C, \quad (240)$$

$$x_s = \frac{k_1}{k_2} C, \quad (241)$$

и выразить коэффициент теплоотдачи через разность температур:

$$\frac{\alpha S}{c_p \rho \omega} (T_s - T_0) = \frac{Q}{c_p \rho} k_2 x_s \Rightarrow \frac{dS}{\omega} = \frac{Q k_2 x_s}{T_s - T_0} = \frac{Q k_1 C}{T_s - T_0}, \quad (242)$$

$$\frac{\alpha S}{\omega} = \frac{Q k_2 x_s}{T_s - T_0} = \frac{Q k_1 C}{T_s - T_0}, \quad (243)$$

Индекс «s» относится к стационарному режиму. Производные входящие в характеристическое уравнение выразить следующим образом:

$$\Phi_X = \frac{\partial \Phi}{\partial x} \Big|_{X_s; T_s} = -k_e; \quad \Phi_T = \frac{\partial \Phi}{\partial T} \Big|_{X_s; T_s} = C \frac{dk_1}{dT} - x \frac{dk_2}{dT}, \quad (244)$$

$$\Psi_X = \frac{\partial \Psi}{\partial x} \Big|_{X_s; T_s} = \frac{Q}{c_p \rho} k_2; \quad \Psi_T = \frac{\partial \Psi}{\partial T} \Big|_{X_s; T_s} = \frac{1}{c_p \rho} \left(Q_x \frac{dk_2}{dT} - \frac{dS}{\omega} \right), \quad (245)$$

$$\Psi_T = \frac{\partial \Psi}{\partial T} \Big|_{X_s; T_s} = \frac{Q}{c_p \rho} x \frac{dk_2}{dT} - \frac{dS}{c_p \rho \omega} = \frac{1}{c_p \rho} \left(Q_x \frac{dk_2}{dT} - \frac{dS}{\omega} \right), \quad (246)$$

причем все величины относятся к состоянию равновесия.

Используя соотношение (241) и (243) получаем:

$$c \frac{dk_1}{dT} - x \frac{dk_2}{dT} = k_2 x_s \frac{d \ln k_1}{dT} - k_1 C \frac{dk_2}{dT} = k_1 C \left(\frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_2}{dT} \right), \quad (247)$$

$$\text{где } C = \frac{k_2}{k_1} x_s;$$

$$x_s = \frac{k_1}{k_2} C;$$

$$k_2 x_s = \frac{k_2 k_1}{k_2} C$$

$$\Phi_T = k_1 C \left(\frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_2}{dT} \right), \quad (248)$$

$$\Psi_T = \frac{1}{c_p \rho} \left(Q k_1 C \frac{d \ln k_2}{dT} - \frac{Q k_1 C}{T_s - T_0} \right) = \frac{Q k_1 C}{c_p \rho} \left(\frac{d \ln k_2}{dT} - \frac{1}{T_s - T_0} \right), \quad (249)$$

$$\Psi_T = \frac{Q k_1}{c_p \rho} \left(\frac{d \ln k_2}{dT} - \frac{1}{T_s - T_0} \right), \quad (250)$$

Положение равновесия типа седла получается, если выполнить условие

$$\Phi_Y \Psi_X > \Phi_X \Psi_Y, \quad (251)$$

$$\Phi_T \Psi_X > \Phi_X \Psi_T, \quad (252)$$

которое для системы принимает вид, исходя из уравнений (4.8), (4.9), (250), (252):

$$\frac{Q}{c_p \rho} = k_2 k_1 C \left(\frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_2}{dT} \right) > -k_2 k_1 C \frac{Q}{c_p \rho} \left(\frac{d \ln k_2}{dT} - \frac{1}{T_s - T_0} \right), \quad (253)$$

$$\frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_2}{dT} > -\frac{d \ln k_2}{dT} + \frac{1}{T_s - T_0} \Rightarrow \frac{d \ln k_1}{dT} > \frac{1}{T_s - T_0}, \quad (254)$$

$$\frac{d \ln k_1}{dT} > \frac{1}{T_s - T_0}, \quad (255)$$

Мы видим, что неустойчивость типа седла определяется первой стадией реакции. Если скорость этой стадии зависит от температуры, по закону Аррениуса, с энергией активации E_1 , то

$$\frac{d \ln K_1}{dT} = \frac{E_1}{RT^2}, \quad (256)$$

то условие (256) принимает вид

$$T_s - T_0 > \frac{RT_s^2}{E_1}, \quad (257)$$

Если от разности температур $T_s - T_0$ вернуться обратно к коэффициенту теплоотдачи α , согласно формуле (242), то условие неустойчивости типа седла примет вид:

$$T_s - T_0 = \frac{QK_1C}{\alpha S} \omega \Rightarrow \frac{QK_1C}{\alpha S} \omega > \frac{RT_s^2}{E_1} \Rightarrow \frac{E_1}{RT_s^2} \frac{Q}{\alpha} K_1 C > 1, \quad (258)$$

$$\frac{E_1}{RT_s^2} \frac{Q}{\alpha} K_1 C \frac{\omega}{S} > 1, \quad (259)$$

«Выразив коэффициент теплопроводности, через критерий Нуссельта, легко убедиться, что левая часть этого неравенства отличается от критерия теплового взрыва только численными множителями порядка единицы, зависящими от распределения температур в реакционном сосуде. Условие (4.23) можно рассматривать как условие теплового взрыва, выраженное через максимальный предвзрывной разогрев в стационарном режиме.

Исходя из выведенных уравнений можно сделать выводы:

- Седлообразная неустойчивость – тепловой взрыв, определяемый кинетикой первой стадии реакции;
- Тепло выделяется во второй стадии, но кинетика суммарного процесса при квазистационарной концентрации промежуточного продукта всецело определяется первой стадией.

От кинетики второй стадии может зависеть только неустойчивость фокуса или узла, возникающая при выполнении условия» [37]:

$$\Phi_X + \Psi_Y > 0, \quad (260)$$

которое для данного случая принимает вид:

$$\frac{Qk_1C}{c_p\rho} \left(\frac{d \ln k_2}{dT} - \frac{1}{T_s - T_0} \right) > k_2, \quad (261)$$

Если кинетика второй стадии удовлетворяет закону Аррениуса с энергией активации E_2 , то это условие принимает вид:

$$\Phi_X + \Psi_T > 0, \quad (262)$$

$$-k_2 + \frac{Qk_1C}{c_p\rho} \left(\frac{d \ln k_2}{dT} - \frac{1}{T_s - T_0} \right) > 0, \quad (263)$$

где $\Phi_X = -k_2$;

$$\Psi_T = \frac{Qk_1C}{c_p\rho} \left(\frac{d \ln k_2}{dT} - \frac{1}{T_s - T_0} \right)$$

или

$$\frac{Qk_1C}{c_p\rho} \left(\frac{d \ln k_a}{dT} - \frac{1}{T_s - T_0} \right) > k_2, \quad (264)$$

если

$$\frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{E_2}{RT^2} \Rightarrow \frac{k_1}{k_2} \frac{QC}{c_p\rho} \left(\frac{E^2}{RT_s^2} - \frac{1}{T_s - T_0} \right) >$$

1,

$$(265)$$

$$\frac{k_1}{k_2} \frac{QC}{c_p\rho} \left(\frac{E_2}{RT_s^2} - \frac{1}{T_s - T_0} \right) > 1, \quad (266)$$

Условие (266) невыполнимо, если

$$\frac{d \ln k_2}{dT} < \frac{1}{T_s - T_0}, \quad (267)$$

«Выводы:

- Изменяя интенсивность теплоотвода в окружающую среду, можно изменять величину разогрева $T_s - T_0$;
- Если условие теплового взрыва (257) будет достигнуто раньше (или нарушится неравенство (267), то не наблюдается никакой неустойчивости кроме теплового взрыва;
- Неустойчивость узла или фокуса проявляется при меньших разогревах, чем тепловой взрыв;
- Для проявления неустойчивости узла или фокуса необходимо, чтобы $E_2 > E_1$ » [39].

$$E_2 > E_1, \quad (268)$$

Так как к задаче фигурируют две энергии активации, то можно ввести две безразмерные величины:

$$\begin{cases} \theta(E_1) = \frac{E_1}{RT_s^2} (T - T_0) \\ \theta(E_2) = \frac{E_2}{RT_s^2} (T - T_0) \end{cases} \quad (269)$$

Тогда условие неустойчивости седла (258) примет простой вид:

$$\theta_2(E_1) > 1, \quad (270)$$

а условие неустойчивости узла или фокуса (266) запишется как

$$\frac{k_1}{k_2} \left[\theta_m(E_2) - \frac{\theta_m}{\theta_s} \right] > 1, \quad (271)$$

θ_s и θ_m получается подстановкой в формулы (269) соответственно $T = T_s$ и $T = T_m$,

$$T_m = \frac{QC}{c_p \rho} + T_0, \quad (272)$$

- максимальная температура адиабатической реакции.

Отношение θ_m/θ_s не зависит от того, какая из энергий активации входит в определение θ . Если особая точка является фокусом, то частота малых колебаний вокруг неё находится из формулы:

$$\nu = \frac{1}{2\sqrt{1}} = \sqrt{4k_1 k_2 [\theta_m(E_2) - \theta_m(E_1)] - \left\{ k_2 + k_1 \left[\theta_m(E_2) - \frac{\theta_m}{\theta_s} \right] \right\}^2}, \quad (273)$$

При выводе формулы (273) было использовано то обстоятельство, что частота малых колебаний вокруг особой точки типа фокуса выражается как» [39]:

$$\nu = \frac{1}{2\sqrt{1}} = \sqrt{-4\Phi_Y \Psi_x - (\Phi_x - \Psi_x)^2}, \quad (274)$$

«Положение равновесия является фокусом, если выражение, стоящее перед корнем положительно, и узлом, если оно отрицательно. В первом случае неустойчивость колебательная. Во втором случае вопрос о характере нелинейной неустойчивости требует специального исследования нелинейными методами, так как неустойчивый узел может быть окружен предельным циклом. Мы видим, что если энергия активации второй стадии и адиабатический разогрев достаточно велики, то вполне возможно возникновение термокинетических колебаний в области температур, где скорости первой и второй стадий не слишком сильно различаются.

Кинетическая схема Франк-Каменецкого (237) и (238), на основе которой была создана первая термокинетическая автоколебательная модель, имеет прямое отношение к истолкованию механизма термокинетических колебаний в проточных реакторах. В самом деле, если реакция состоит из двух этапов, для первого из которых характерна более слабая зависимость скорости реакции от температуры и меньший тепловой эффект, то роль первого этапа может выполнить, струя реагирующего вещества, подаваемого с постоянной скоростью. Это подробно рассмотрел акад. Я.Б. Зельдович, а позднее Д.А. Франк-Каменецкий подробно рассмотрел этот вопрос во втором издании своей книги. Таким образом, простейшее истолкование механизма колебаний в проточных реакторах совпадает с истолкованием, которое он дал, введя понятие о термокинетических колебаниях» [39]. Подробно этот случай рассматривается в приложении Б и в работах [1, 2, 3].

3.5 Практическое занятие № 5. Исследование устойчивости химических реакторов «в большом»

Цель работы: Изучить алгоритм исследования устойчивости режимов работы химических реакторов «в большом», посредством выяснения качественной структуры расположения фазовых траекторий (построение фазового портрета).

Задание: Исследовать поведение фазовых траекторий математической модели реактора в удаленных частях фазовой плоскости.

Указания: Для исследования поведения фазовых траекторий при неограниченно возрастающих значениях x и y (на « ∞ ») использовать отображение на сферу Пуанкаре [12].

Пример 1.

«Математическая модель реактора полунепрерывного действия, в которой протекает реакция типа $A \rightarrow X \rightarrow B$ (при автокаталитическом протекании 1-ой стадии), имеет вид (смотри практическую работу 3):

$$\frac{dx}{d\tau} = x \left(p e^{-\frac{v}{y}} - e^{-\frac{1}{y}} \right) = P(x, y), \quad (275)$$

$$\frac{dy}{d\tau} = x e^{-\frac{1}{y}} - \mu(y - y_0) = Q(x, y), \quad (276)$$

Мы будем рассматривать 1-ю четверть фазовой плоскости без точек, принадлежащих оси x , т.е. область G , представляемая неравенствами

$$x \geq 0; \quad y \gg \varepsilon$$

где ε – сколь угодно малая положительная величина ($0 < \varepsilon < y_0$).

Отобразим область G на сферу Пуанкаре при помощи преобразований $x = \frac{p}{z}; y = \frac{1}{z}$. Обозначаем через G' область нижнего полушария сферы Пуанкаре, являющуюся отображением области G .

После перехода к новым переменным функции P и Q , стоящие в правых частях уравнений, примут следующий вид:

$$P\left(\frac{p}{z}, \frac{1}{z}\right) = \frac{p}{z}(pe^{-vz} - e^{-z}), \quad (277)$$

$$Q\left(\frac{p}{z}, \frac{1}{z}\right) = \frac{pe^{-z} - \mu(1 - y_0 z)}{z}, \quad (278)$$

Очевидно, что тождество $P \equiv \rho Q$ не имеет места, и, следовательно, экватор сферы Пуанкаре (координатная линия $z = 0$) есть интегральная кривая.

Для нахождения особых точек на экваторе и определения их типа и устойчивости запишем систему уравнений, которая получится из уравнений (275) и (276) в результате применения преобразования $x = \frac{p}{z}; y = \frac{1}{z}$:

$$\frac{dp}{d\tau} = p(\mu + pe^{-vz} - e^{-z} - \mu y_0 z), \quad (279)$$

$$\frac{dp}{d\tau} = z(\mu - pe^{-z} - \mu y_0 z), \quad (280)$$

Координаты p особых точек на экваторе определяются уравнением

$$p(p + \mu - 1 - p) = 0, \quad (281)$$

Отсюда видно, что при выполнении неравенства

$$p + \mu > 1, \quad (282)$$

по дуге экватора, ограничивающей область G' , расположены две особые точки: $\rho = \rho_1 = 0$ («конец» оси y) и $\rho = \rho_2 = p + \mu - 1$. Если же $p + \mu < 1$, то эта дуга экватора содержит лишь одну особую точку ρ_1 .

Коэффициенты линейных членов разложения правых частей уравнений (279) и (280) в окрестности координат особой точки на экваторе выражаются следующим образом» [12]:

$$a_{11} = p + \mu - 1 - 2p; \quad a_{12} = p(1 + p - pv - \mu y_0), \quad (283)$$

$$a_{21} = 0; \quad a_{22} = \mu - p, \quad (284)$$

Для «конца» оси y :

$$a_{11} = p + \mu - 1; \quad a_{22} = \mu, \quad (285)$$

Исходя из уравнения (285)

$$\Delta = a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21} = (p + \mu - 1)\mu, \quad (286)$$

Если $p + \mu < 1$, то $\Delta < 0$, т.е. когда «конец» оси y является единственной особой точкой на экваторе, то эта особая точка представляет собой седло. Если же $p + \mu > 1$, то $\Delta > 0$,

$$\sigma = -(a_{11} + a_{22}) = -(p + 2\mu - 1) < 0, \quad (287)$$

т.е. при существовании двух особых точек на экваторе «конец» оси y является неустойчивым узлом.

Для второй особой точки

$$a_{11} = p + \mu - 1 - 2p_2 = -p_2; \quad a_{22} = \mu - p_2 = 1, \quad (288)$$

откуда

$$\Delta = -p_2(1 - p); \quad \sigma = p_2 + p - 1, \quad (289)$$

«При выполнении условия $p > 0, \Delta > 0, \sigma > 0$ (область I плоскости параметров $y_0, p, 3 - 8$) $\Delta = 0, \sigma = 0$, и вторая особая точка представляет собой седло.

Полученные сведения позволяют составить представление о фазовом портрете исследуемой системы; в дополнение к ним следует ещё учесть, что прямая $y = \varepsilon$ является прямой без контакта, которую все фазовые траектории пересекают, входя в область G . Отображением прямой $y = \varepsilon$ в области $\hat{G}$ будет дуга большого круга, проходящая через точку A диаметра AB .

На рис. 7 изображена картина, которая получается в первой четверти круга Пуанкаре. Сепаратрисы седел проведены жирными линиями» [12].

Рис. 7 представляет собой фазовый портрет реактора для области I плоскости параметров y_0, p , т.е. при $p > 1$. Он показывает, что фазовые траектории, соответствующие любым начальным условиям, уходят в бесконечность; реактор абсолютно неустойчив, и все происходящие в нем процессы заканчиваются тепловым взрывом. Таким образом, прямая $p = 1$ в плоскости параметров y_0, p является границей теплового взрыва.

На рис. 7 показан вариант фазового портрета реактора для области 3 плоскости y_0, p , соответствующей выполнению неравенства $p < \exp[(v - 1)/y_0]$.

Из этого рисунка видно, что все фазовая траектория стремятся к положению равновесия $(0, y_0)$. Отсюда следует, что это положение равновесия абсолютно устойчиво» [12].

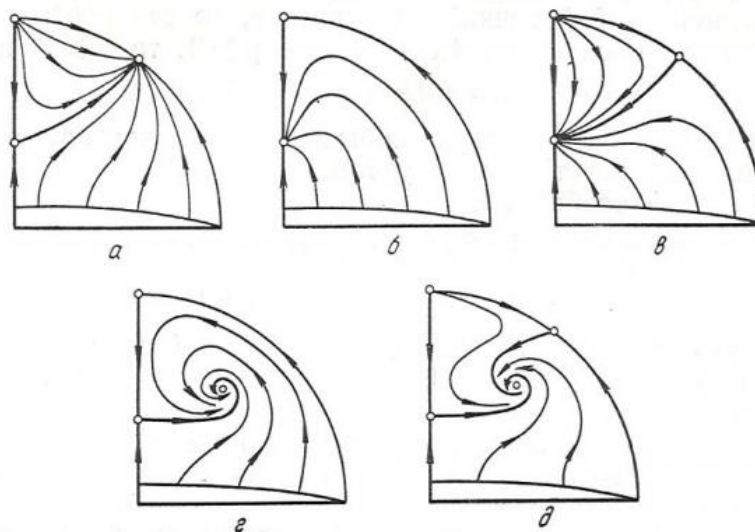


Рисунок 7 – Фазовый портрет реактора полунепрерывного действия (реакция типа $A \rightarrow X \rightarrow B$)

Пример 2.

«Математическая модель реактора полунепрерывного действия, в которой протекает реакция типа $A \rightarrow X \rightarrow B$ (при неавтокаталитическом протекании 1-ой стадии), имеет вид:

$$\frac{dx}{d\tau} = r e^{-\frac{v}{y}} - x e^{-\frac{1}{y}} = P(x, y), \quad (290)$$

$$\frac{dy}{d\tau} = x e^{-\frac{1}{y}} + \mu(y_0 - y) = Q(x, y), \quad (291)$$

Для нее поведение фазовых траекторий вдали от положения равновесия можно выяснить, не прибегая к отображению на сферу Пуанкаре, так как на фазовой плоскости этой системы можно построить прямоугольник без контакта, охватывающий все положения равновесия. Его сторонами являются отрезки прямых $y = y_0$ и $x = r$ (рис.8)» [12].

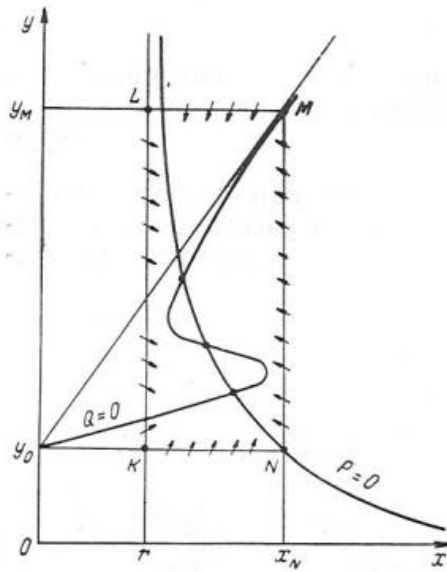


Рисунок 8 – Главные изоклины реактора полунепрерывного действия

В самом деле, при $y = y_0$ из уравнения (291) следует, что

$$\frac{dy}{d\tau} = r(e^{-v/y} - e^{-1/y}) > 0, \quad (292)$$

При $x = r$ из уравнения (291) следует, что

$$\frac{dx}{d\tau} = r(e^{-v/y} - e^{-1/y}) > 0, \quad (293)$$

так как $v < 1$

Третьей стороной прямоугольника $KLMN$ является отрезок прямой $x = x_N$, где x_N – абсцисса точки пересечения прямой $y = y_0$ и изоклины $P = 0$.

Можно заметить, что прямая $x = r$ и рассматриваемый отрезок лежат по разные стороны изоклины $P = 0$. Следовательно, на этом отрезке $\frac{dx}{d\tau} < 0$.

Четвертой стороной прямоугольника $KLMN$ является отрезок прямой $y = y_M$, где y_M – наибольший из корней уравнения

$$x_N e^{-1/y} + \mu(y_0 - y) = 0, \quad (294)$$

определяющего координату точек пересечения прямой $x = x_N$ и изоклины $Q = 0$. Отрезки LM и KN находятся по разные стороны изоклины $Q = 0$; значит, на отрезке LM $dx/d\tau < 0$.

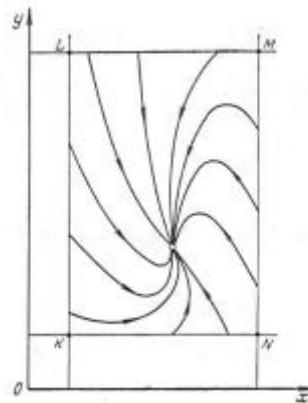


Рисунок 9 – Фазовый портрет реактора, обладающего единственным устойчивым положением равновесия

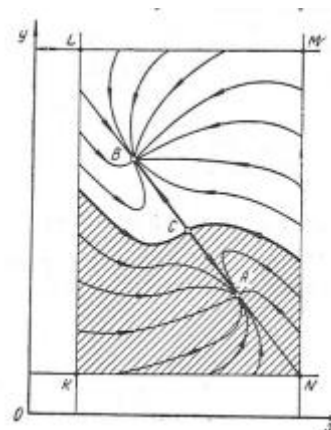


Рисунок 10 – Фазовый портрет реактора при наличии седла и двух устойчивых положений равновесия

«Таким образом, стороны прямоугольника $KLMN$ пересекаются фазовыми траекториями снаружи внутрь, как это показано стрелками на рис. 8. Отсюда следует, что если система обладает единственным устойчивым положением равновесия, то в простейшем случае вид фазового портрета будет таким, как на рис. 9. Если же система обладает двумя устойчивыми положениями равновесия, разделенными седлом, то её фазовый портрет может иметь вид, показанный на рис. 10. Седло здесь обозначено буквой C , устойчивые положения равновесия – буквами A и B . Изображенное на рис. 9 и 10 расположение фазовых траекторий в окрестности устойчивых положений равновесия соответствует случаю, когда эти положения равновесия являются узлами.

Штриховкой на рис. 10 показана часть области притяжения положения равновесия A , содержащаяся в прямоугольнике без контакта. Если возмущения привели к уходу системы из стационарного режима, соответствующего точке A , но изображающая точка осталась в области, расположенной под сепаратрисами, входящими в седло (сепаратрисы проведены на рисунке жирными линиями), то все фазовые траектории стремятся к положению равновесия A . Часть же фазовой плоскости, расположенная выше сепаратрис, входящих в седло, является областью притяжения положения равновесия B » [12].

3.6 Практическое занятие № 6. Исследование устойчивости химических реакторов вторым методом Ляпунова

Цель: Освоить применение второго метода Ляпунова для анализа устойчивости химических реакторов, включая построение функций Ляпунова и определение областей асимптотической устойчивости.

Задание: Рассмотреть и изучить решение математической модели реактора непрерывного действия вторым методом Ляпунова.

Пример 1.

«Рассмотреть и изучить обратимую реакцию типа $2X \leftrightarrow Y$, протекающую в изотермическом реакторе непрерывного действия.

Математическая модель такого реактора:

$$\frac{dx}{d\tau} = -x^2 + y + \lambda(x_0 - x), \quad (295)$$

$$\frac{dy}{d\tau} = x^2 - y + \lambda(y_0 - y), \quad (296)$$

Эта система обладает двумя положениями равновесия, одно из которых не имеет физического смысла, т.к. соответствует отрицательным концентрациям. Далее отклонения системы будем рассматривать относительно единственного имеющего смысл положения равновесия» [12].

Для системы введем новые переменные

$$\xi = x - x_s; \quad \eta = y - y_s, \quad (297)$$

где x_s, y_s – координаты положения равновесия.

Тогда уравнения модели примут вид

$$\frac{d\xi}{d\tau} = -\xi^2 - (a + \lambda)\xi + \eta, \quad (298)$$

$$\frac{d\eta}{d\tau} = \xi^2 + a\xi - (1 + \lambda)\eta, \quad (299)$$

где $a = 2x_s$.

Примем, что $\alpha = 2$, $\lambda = 1$. Отбросив в уравнении (298), (299) нелинейный член ξ^2 , получим линейное приближение системы:

$$\frac{d\xi}{d\tau} = a_{11}\xi + a_{12}\eta, \quad (300)$$

$$\frac{d\eta}{d\tau} = a_{21}\xi + a_{22}\eta, \quad (301)$$

где $a_{11} = -3$;

$a_{12} = 1$;

$a_{21} = 2$;

$a_{22} = -2$.

Для построения функции Ляпунова необходимо прежде всего задаться симметрической положительно определенной матрицей C , чтобы затем из уравнения $A^T B + B A = -C$ найти матрицу B . Пусть C будет единичной матрицей

$$C = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (302)$$

Определяя элементы матрицы B , получаем:

$$b_{11} = \frac{6}{20}; \quad b_{12} = \frac{4}{20}; \quad b_{21} = \frac{7}{20}, \quad (303)$$

Таким образом, матрицу B можно записать так:

$$B = \frac{1}{20} \begin{pmatrix} 6 & 4 \\ 4 & 7 \end{pmatrix}, \quad (304)$$

Квадратичная форма $\dot{V} = -x^T C x$, которую используем в качестве функции Ляпунова, будет иметь вид:

$$V = \frac{1}{20}(\xi\eta) \begin{pmatrix} 6 & 4 \\ 4 & 7 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \xi \\ \eta \end{pmatrix}, \quad (305)$$

или

$$V = (\xi, \eta) = \frac{1}{20}(6\xi^2 + 8\xi\eta + 7\eta^2), \quad (306)$$

Эта функция является положительно определенной, в чем можно убедиться по критерию Сильвестра, а ее производная по времени в силу уравнения (298), (299):

$$\dot{V}(\xi, \eta) = -(\xi^2 + \eta^2) - \frac{1}{10}\xi^2(2\xi - 3\eta), \quad (307)$$

будет отрицательно определенной функцией в некоторой окрестности начала координат. Таким образом, квадратичная форма является функцией Ляпунова.

«Чтобы найти границы области асимптотической устойчивости положения равновесия, соответствующие найденной функции Ляпунова, определим условия смены знака V . Для этого приравняем (307) нулю и найдём пересечение кривой $\dot{V} = 0$ с осью ξ , т.е. с прямой $\eta = 0$

$$-\xi^2 - \frac{2}{10}\xi^3 = 0, \quad (308)$$

$$\xi = -5, \quad (309)$$

Подставляя $\xi = -5, \eta = 0$ в функцию Ляпунова, найдём ее значение в этой точке, которое мы обозначим через V_M

$$V_M = \frac{15}{2}, \quad (310)$$

Замкнутый контур, определяемый уравнением

$$V = (\xi, \eta) = \frac{15}{2}, \quad (311)$$

т.е.

$$6\xi^2 + 8\xi\eta + 7\eta^2 = 150, \quad (312)$$

ограничивает область существования функции Ляпунова (306) и тем самым ограничивает область асимптотической устойчивости.

Следует заметить, что область гарантированной асимптотической устойчивости зависит от выбора матрицы C .

Метод определения величины r для матрицы $C = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & r \end{pmatrix}$, обеспечивающей максимально большую область асимптотической устойчивости, разработал И.А. Кунин» [12]. Более сложные примеры рассмотрены в математическом приложении В.

3.7 Практическое занятие № 7. Построение и анализ базовых математических моделей теплового режима гетерогенных экзотермических реакций

Цель: Построить и изучить простейшие математические модели теплового режима гетерогенных экзотермических реакций на равнодоступной поверхности.

Решение: Математическая модель гетерогенно-экзотермической реакции на равнодоступной поверхности описывает тепловой режим реакции на поверхности, где происходят два процесса:

- Диффузия вещества к поверхности (концентрация C в объёме и $\hat{C}$ на поверхности);
- Химическая реакция с выделением тепла (экзотермический эффект).

$$\begin{cases} \frac{dc}{dt} = \beta(C - \hat{C}) - kf(\hat{C}) \\ C_p \rho \frac{dT}{dt} = Qkf(\hat{C}) - \alpha(T - T_0) \end{cases} \quad (313)$$

где $\hat{C}$ – поверхностная концентрация,

C – концентрация вещества в объёме,

β — коэффициент массопереноса (скорость диффузии),

k — константа скорости реакции,

Q — тепловой эффект реакции,

α — коэффициент теплоотдачи,

T_0 — температура окружающей среды.

Для реакции первого порядка вида $f(\hat{C}) = \hat{C}$ в стационарном режиме производная будет $\frac{d\hat{C}}{dt} = 0$. Тогда уравнение баланса концентрации упрощается:

$$\beta(C - \dot{C}) - kf(\dot{C}) = 0. \quad (314)$$

Переносим часть уравнения в правую часть:

$$\beta(C - \dot{C}) = k\dot{C}. \quad (315)$$

Раскрываем скобки:

$$\beta C - \beta\dot{C} = k\dot{C}. \quad (316)$$

Переносим в одну сторону множители с $\dot{C}$:

$$\beta C = \beta\dot{C} + k\dot{C}. \quad (317)$$

Выносим общий множитель за скобки, тем самым преобразуя уравнение:

$$\beta C = \dot{C}(k + \beta). \quad (318)$$

Выражаем $\dot{C}$ из уравнения (318):

$$\dot{C} = \frac{\beta}{k + \beta} C. \quad (319)$$

Подставляем уравнение (319) во 2-е уравнение системы (313):

$$C_p \rho \frac{dT}{dt} = \frac{Qk\beta}{k + \beta} C - \alpha(T - T_0). \quad (320)$$

Преобразуем, используя замену переменных $q_1 T = \frac{Qk\beta}{k + \beta}$, $q_2 T = \alpha(T - T_0)$:

$$C_p \rho \frac{dT}{dt} = q_1(T) - q_2(T). \quad (321)$$

где $q_1(T)$ – тепловыделение,

$q_2(T)$ – теплоотвод.

Используем условие неустойчивости поверхности:

$$\frac{dq_1}{dT} > \frac{dq_2}{dT}. \quad (322)$$

где $\frac{dq_2}{dT} = \alpha$ – теплоотвод, линейно зависит от T ,

$\frac{dq_1}{dT}$ вычисляется через производную $\frac{dk}{dT}$ (по правилу дифференцирования дроби).

Критическое условие воспламенения:

$$\frac{dq_1}{dT} = \frac{dq_2}{dT}. \quad (323)$$

Исходя из этих условий, получаем уравнение:

$$QC \frac{d}{dT} \left(\frac{k\beta}{k+\beta} \right) = \frac{dq_1}{dT}. \quad (324)$$

Дифференцируем дробь $\frac{k\beta}{k+\beta}$ и подставляем в формулу (324):

$$\frac{dq_1}{dT} = \frac{QC \left(\beta \frac{dk}{dt} (k+\beta) - \frac{dk}{dt} k\beta \right)}{(k+\beta)^2}. \quad (325)$$

Раскрываем скобки и приводим подобные:

$$\frac{dq_1}{dT} = \frac{QC \left(k\beta \frac{dk}{dt} + \beta^2 \frac{dk}{dt} - k\beta \frac{dk}{dt} \right)}{(k+\beta)^2}. \quad (326)$$

Сокращаем одинаковые члены уравнения:

$$\frac{dq_1}{dT} = QC \cdot \frac{\beta^2}{(k+\beta)^2} \cdot \frac{dk}{dt}. \quad (327)$$

Исходя из преобразований, получаем условия:

$$\frac{dq_1}{dT} = QC \cdot \frac{\beta^2}{(k+\beta)^2} \cdot \frac{dk}{dt}. \quad (328)$$

$$\frac{dq_2}{dT} = \alpha. \quad (329)$$

Из условия $\frac{dT}{dt} = 0$ уравнение (320) примет вид:

$$\frac{Qk\beta C}{k+\beta} = \alpha(T_s - T_0). \quad (330)$$

Это уравнение описывает равенство между тепловыделением и теплоотводом.

Разделим обе части уравнения (330) на $(T_s - T_0)$:

$$\alpha = \frac{QC}{T_s - T_0} \cdot \frac{k\beta}{k+\beta}. \quad (331)$$

Подставим в уравнение (331) условие для возникновения теплового взрыва $\frac{dq_1}{dT} > \frac{dq_2}{dT}$, для этого используем производные полученные ранее:

$$QC \cdot \frac{\beta^2}{(k+\beta)^2} \cdot \frac{dk}{dt} > \frac{QC}{(T_s - T_0)} \cdot \frac{k\beta}{k+\beta}. \quad (332)$$

Сокращаем обе части уравнения на Q , умножаем на $(k + \beta)^2$ и делим на β :

$$(T_s - T_0) \frac{d \ln k}{dt} > \frac{k+\beta}{\beta}. \quad (333)$$

Используем уравнение Аррениуса:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2}. \quad (334)$$

Заменяем соответственный член уравнения (333) на (334):

$$\frac{E}{RT_3^2}(T_s - T_0) > \frac{k+\beta}{\beta}. \quad (335)$$

Уравнение (335) представляет собой условие неустойчивости поверхности.

I. Для кинетической области используем условие Семёнова [27] для теплового взрыва:

$$k \ll \beta \text{ и } \frac{k+\beta}{k} \approx 1. \quad (336)$$

Подставляем это условие в уравнение (7.23):

$$T_3 - T_0 > \frac{RT_s^2}{E}. \quad (337)$$

II. Для диффузионной области используем другое условие:

$$k \gg \beta \text{ и } \frac{k+\beta}{\beta} \approx \frac{k}{\beta} \gg 1. \quad (338)$$

Подставляя это условие в уравнение (335):

$$T_3 - T_0 > \frac{k}{\beta} \cdot \frac{RT_3^2}{E} \gg 1. \quad (339)$$

Исходя из полученных уравнений, можем сделать вывод, что стационарный разогрев поверхности может быть большим.

Отметим, что разработанный Д.А. Франк-Каменецким анализ лег в основу целого ряда выполненных по указанной тематике работ [1, 2, 7].

Заключение

В ходе выполнения дипломной работы были разработаны методические указания для учебного пособия по дисциплине «Моделирование и оптимизация химико-технологических процессов», предназначенного для студентов направления «Химическая технология». Проведенный анализ учебной литературы и нормативных документов позволил подобрать и структурировать практические задания, направленные на формирование у студентов компетенций в области математического моделирования химико-технологических процессов.

Разработанные методические материалы включают в себя практические работы, позволяющие учащимся освоить методы построения математических моделей, их анализа и оптимизации. Особое внимание уделено применению современных математических методов решения нелинейных систем, что способствует более глубокому и обдуманному погружению в рассматриваемые темы учебного процесса. Апробация материалов подтвердила, что благодаря рассмотренным работам, студенты успешно справляются с поставленными задачами в области моделирования химико-технологических процессов.

Практическая значимость работы заключается в том, что созданные методические указания могут быть непосредственно внедрены в образовательный процесс, способствуя повышению качества подготовки будущих специалистов химической технологии. Таким образом, выполненная работа вносит существенный вклад в совершенствование методического обеспечения подготовки специалистов в области химической технологии.

Список используемых источников

1. Bassett M.R., Imbihl R. Mathematical modeling of kinetic oscillations in the catalytic CO oxidation on Pd(110): The subsurface oxygen model // J. Chem. Phys. 1990. V. 93. P. 811. (Дата обращения: 15.11.2024).
2. Doedel E., Keller H.B., Kernevez J.P. Numerical analysis and control of bifurcation problems (I) Bifurcation in finite dimensions // Intern. J. of Bifurcation and Chaos, V.1, N.3. 1991. P. 493-520. (Дата обращения: 20.12.2024).
3. Fink T., Dath J.-P., Imbihl R., Ertl G. Kinetic oscillations in the NO+CO reaction on Pt(100): experiments and mathematical modeling // J. Chem. Phys. 1991. V. 95. P. 2109-2118. (Дата обращения: 05.01.2025).
4. Frame J.S. // J. Theor. Biol. 1974. (Дата обращения: 05.03.2025).
5. Imbihl R., Ertl G. Oscillatory kinetics in heterogeneous catalysis // J. Chem. Rev. 1995. V. 95. P. 697-733. (Дата обращения: 10.02.2025).
6. Sales B.C., Turner J.E., Maple M.B. Oscillatory oxidation of CO over Pt, Pd and Ir catalysts: theory // Surf. Sci. 1982. V. 114. P. 381-394. (Дата обращения: 25.03.2025).
7. Turner J.E., Sales B.C., Maple M.B. Oscillatory instabilities in the CO over Pd and Ir catalysts // Surf. Sci. 1981. V. 109. P. 591-604. (Дата обращения: 01.04.2025).
8. Slinko M.M., Kurkina E.S., Liauw M.A., Jaeger N.I. Mathematical modelling of complex oscillatory phenomena during CO oxidation over Pd zeolite catalysts // J. Chem. Phys. 1999. V. 111, № 17. P. 8105-8114. (Дата обращения: 15.04.2025).
9. Башкирцева, И. А. Компьютерное моделирование нелинейной динамики: Непрерывные модели : учеб. пособие / И. А. Башкирцева, Т. В. Рязанова, Л. Б. Ряшко ; М-во образования и науки Рос. Федерации, Урал. федер. ун-т. — Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2017. — 84 с. (Дата обращения: 12.10.2024).

10. Бейли И. Математика в биологии и медицине / Пер. с англ. Е. Г. Коваленко. — М.: Мир, 1970. — 328 с. (Дата обращения: 18.10.2024).
11. Болотин А.В., Мага И.М., Нечипорук В.В., Ткач В.И. Математическое моделирование в микробиологии и химической технологии пищевых добавок. — Ужгород: Изд-во В. Падяка, 2014. — 368 с. (Дата обращения: 22.10.2024).
12. Вольтер Б.В., Сальников И.Е. Устойчивость режимов работы химических реакторов. — 2-е изд. — М.: Химия, 1981. — 198 с. (Дата обращения: 28.10.2024).
13. Вольтер Б.В., Сальников И.Е., Софиев А.Э. Исследование математической модели реактора полимеризации этилена при высоком давлении. Труды Всесоюзной конференции по химическим реакторам. — Новосибирск: Наука, 1965. С. 5-11. (Дата обращения: 01.05.2025).
14. Ганичева Е.Н., Софиев А.Э., Вольтер Б.В. // Пласт. массы. 1977. № 3. С. 28. (Дата обращения: 05.11.2024).
15. Гленсдорф П., Пригожин И. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуации / Пер. с англ. — М.: Мир, 1973. — 280 с. (Дата обращения: 10.11.2024).
16. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. — 4-е изд. — М.: Высш. шк., 1984. — 463 с. (Дата обращения: 20.11.2024).
17. Зорич В.А. Математический анализ. Ч. I. — 6-е изд. — М.: МЦНМО, 2012. — 702 с. (Дата обращения: 25.11.2024).
18. Кафаров Н.Н. Системный анализ процессов химической технологии: Процессы массовой кристаллизации из растворов и газовой фазы / В. В. Кафаров, И. Н. Дорохов, Э. М. Кольцова. - Москва: Наука, 1983. Корольков И.И. Перколяционный гидролиз растительного сырья. — 3-е изд. — М.: Лесн. пром-сть, 1990. — 272 с. (Дата обращения: 30.11.2024).
19. Лапин А.А., Заев А.В., Софиев А.Э. // ТОХТ, 1974. Т. VIII. № 3. С. 387-393. (Дата обращения: 05.12.2024).

20. Мызникова Т.А. Модели социально-эколого-экономических систем. — Омск: СибАДИ, 2008. — 62 с. (Дата обращения: 15.12.2024).
21. Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах / Пер. с англ. — М.: Мир, 1979. — 512 с. (Дата обращения: 20.12.2024).
22. Питак И.В., Шапоров В.П., Грубник А.О. и др. Основы теории химических процессов и реакторов. — Харьков: Технолог. центр, 2017. — 192 с. (Дата обращения: 25.12.2024).
23. Пригожин И., Дефей Р. Химическая термодинамика. — Новосибирск: Наука, 1966. — 510 с. (Дата обращения: 30.12.2024).
24. Самарский А.А., Михайлов А.П. Математическое моделирование. — 2-е изд. — М.: Физматлит, 2005. — 320 с. (Дата обращения: 05.01.2025).
25. Савотченко С.Е., Кузьмичева Т.Г. Методы решения математических задач в Maple. — Белгород: Белаудит, 2001. — 116 с. (Дата обращения: 10.01.2025).
26. Свирежев Ю. М., Логофет Д. О. Устойчивость биологических сообществ. Москва: Наука, 1978 г. - 352 с.
27. Семёнов Н. Н. Тепловая теория горения и взрывов / Н. Н. Семёнов. — Москва ; Ленинград : Изд-во АН СССР, 1940. — 240 с. (Дата обращения: 03.02.2025).
28. Семиохин И.А., Страхов Б.В., Осипов А.И. Кинетика химических реакций. — М.: МГУ, 1995. — 351 с. (Дата обращения: 15.01.2025).
29. Смирнов В.И. Курс высшей математики. Т. I. — 24-е изд. — СПб.: БХВ-Петербург, 2008. — 624 с. (Дата обращения: 20.01.2025).
30. Софиев А.Э. // Вопросы пром. кибернетики. 1978. № 55. С. 15-17. (Дата обращения: 25.01.2025).
31. Софиев А.Э., Заев А.В., Кирик А.Ф., Цирлин А.М. // Вопросы пром. кибернетики. 1979. № 60. С. 16-20. (Дата обращения: 01.02.2025).
32. Степановских Е.И. и др. Химическая кинетика: решение задач. — Екатеринбург: Урал. ун-т, 2019. — 176 с. (Дата обращения: 05.02.2025).

33. Тарасевич Ю.Ю. Математическое и компьютерное моделирование. — 4-е изд. — М.: Едиториал УРСС, 2004. — 152 с. (Дата обращения: 10.02.2025).
34. Технология гидролизных производств / Шарков В.И., Сапотницкий С.А., Дмитриева О.А., Туманов И.Ф. — М.: Лесн. пром-сть, 1973. — 408 с. (Дата обращения: 15.02.2025).
35. Холохонова Л.И., Короткая Е.В. Кинетика химических реакций. — Кемерово: КемТИПП, 2004. — 80 с. (Дата обращения: 20.02.2025).
36. Холькин Ю.И. Технология гидролизных производств. — М.: Лесн. пром-сть, 1989. — 495 с. (Дата обращения: 25.02.2025).
37. Черепанов В.А., Аксенова Т.В. Химическая кинетика. — Екатеринбург: Урал. ун-т, 2016. — 132 с. (Дата обращения: 01.03.2025).
38. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. - М.: Наука, 1987. - 502 с. (Дата обращения: 17.04.2025)
39. Wolfram Mathematica // Электронный ресурс [URL]: <https://rsload.net/soft/editor/24997-wolfram-mathematica.html> (Дата обращения: 10.04.2025).

Приложение А

Решение модели Лотки-Вольтерра с использованием пакетов прикладных программ

«Пакет Mathematica является наиболее популярным в научных кругах, особенно среди теоретиков. Пакет предоставляет широкие возможности в проведении символических (аналитических) преобразований [39].

Для исследования динамических систем может быть использована функция численного интегрирования дифференциальных уравнений NDSolve и функция для вычерчивания графиков функций, заданных в параметрическом виде, ParametricPlot.

Определяем параметры задачи:

$$\alpha = 0.1; \quad \beta = 0.05; \quad \gamma = 0.03; \quad \delta = 0.2; \quad \varepsilon = 0.15.$$

Решаем системы дифференциальных уравнений численно с помощью функции NDSolve. Первые две строки задают систему дифференциальных уравнений, в третьей строке указаны начальные условия, список переменных и диапазон изменения независимой переменной, последняя строка указывает, каким именно численным методом должна быть решена система.

```
Solution = NDSolve [{x'[t] == x[t] (α-β y[t] - γ x[t]),  
                    y'[t] == -y[t] (δ - εx[t]),  
                    x[0] == 2, y[0] == 0.01},  
                    {x,y}, {t, 0, 164}, Method > RungeKutta];
```

Повторяем вычисления для других начальных условий.

```
Solution 1 = NDSolve[{x'[t] == x[t] (α - β y[t] - γ x[t]),  
                    y'[t] == -y[t] (δ - ε x[t]), x[0] == 3.7, y[0] == 0.1},  
                    {x,y}, {t, 0, 164}, Method > RungeKutta];
```


С помощью функции ParametricPlot строим фазовый портрет системы. В первой строке задан список переменных и правил подстановки, следующие строки задают формат рисунка» [34].

```
ParametricPlot [{x[t], y[t] /. solution,
                {x[t], y[t] /. solution1}, {t, 0, 164},
                Axes > False,      PlotRange > All,
                Frame > True,      DefaultFont > 12,
                PlotStyle > {RGBColor [0, 0, 1], RGBColor [1, 0, 0]}];
```

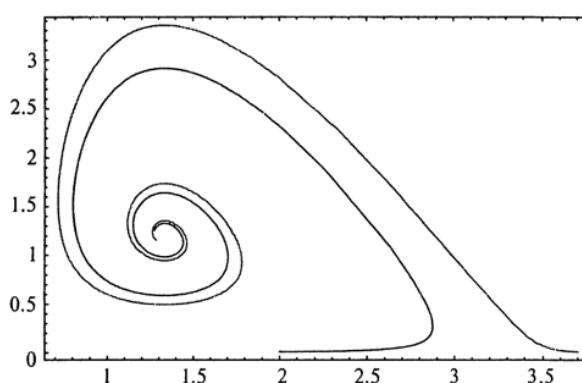


Рисунок А.1 - Фазовый портрет модифицированной модели Лотка-Вольтерра, построенный с использованием пакета прикладных программ Mathematica

«Пакет Maple также весьма популярен в научных кругах. Кроме аналитических преобразований пакет в состоянии решать задачи численно. Характерной особенностью пакета является то, что он позволяет конвертировать документы в формат LATEX – стандартный формат подавляющего большинства научных издательств мирового уровня. Кроме того, ряд других программных продуктов используют интегрированный символический процессор Maple. Пакет подготовки научных публикаций Scientific WorkPlace позволяет обращаться к символическому Maple, производить аналитические преобразования и встраивать полученные результаты в документ. Пакет Mathcad использует встроенный процессор

Maple. В пакете Matlab имеются расширения для выполнения символических операций Symbolic Math Toolbox. Основанное на Maple» [32].

«Для примера строится фазовый портрет системы двух дифференциальных уравнений с помощью Maple.

Задаем значение параметров системы:

- alpha: = 0.1;
- beta: = 0.05;
- Xi: = 0.03;
- delta: = 0.2;
- epsilon: = 0.15;
- with (DEtools).

Команда with (DEtools) означает, что Maple должен использовать функции из библиотеки DEtools.

Задаем первое дифференциальное уравнение

- First: =diff (x(t), t)=x(t)*(alpha-beta*y(t)-xi*x(t));
$$\text{first} := \frac{\partial}{\partial t} x(t) = x(t) (.1 - .05y(t) - .03 x(t))$$

и второе дифференциальное уравнение

- Second: =diff (y(t), t) = -y(t)*(delta-epsilon*x(t));
$$\text{Second} := \frac{\partial}{\partial y} y(t) = -y(t) (.2 - .15x(t))$$

Объединяем их систему

- deqns := [first, second].

Задаем список функций

- vars := [x(t), y(t)]:

Задаем начальные условия. Планируем нарисовать две фазовые траектории, поэтому создаем список из двух условий.

- itins: = [[x(0) = 3.7, y(0) = 0.01], [x(0) = 2, y(0) = 0.01]]:

Задаем диапазон изменения независимой переменной

- trange: =t = 0.. 164.

Функция `phaseportrait` рисует фазовый портрет автономной системы дифференциальных уравнений первого порядка. Параметры: первый параметр (`deqns`) задаем систему дифференциальных уравнений, второе (`vars`) – список переменных, третий (`trange`) – диапазон изменения независимой переменной, четвертый параметр (`itns`) определяет начальные значения величин x и y , последний (`optns`) – необязательный список опций для построения фазового портрета» [38].

`phaseportrait (deqns, vars, trange, inits, optns);`

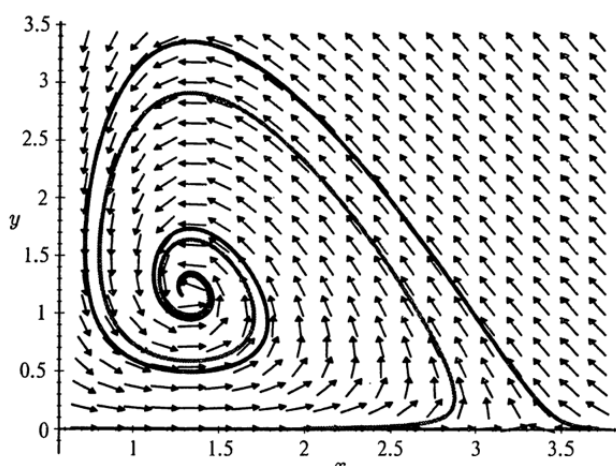


Рисунок А.2 - Фазовый портрет модифицированной модели Лотка-Вольтерра, построенный с использованием пакета прикладных программ Maple

«Пакет Matlab фактически представляет собой своеобразный язык программирования высокого уровня, ориентированный на решение научных задач. Характерной особенностью пакета является то, что он позволяет сохранять документы в формате языка программирования C» [32].

«Для построения фазового портрета сначала следует создать М-файл с системой дифференциальных уравнений:

```
function dy=vlm(t,y)
dy=zeros (2,1);
dy (1)=y(1)*(0.1-0.05*y(2)-0.03*y(1));
dy (2)= -y(2)*(0.2-0.15*y(1)).
```

Для решения системы можно использовать функцию ode45. Первый параметр – имя М-файл, второй – диапазон изменения независимой переменной, третий – начальные значения. Ниже система решается для двух различных наборов начальных значений» [10].

– [T,Y]=ode45 (vlm, [0 164] , [2 0. 01]);

– [T,Y1]=ode45 (vlm, [0 164], [3.7 0. 01]);

Для построения фазового портрета можно использоваться функцией plot

– plot (Y(:,1), Y(:,2), Y1(: ,1), Y1(: ,2));

– axis ([0 4 0 4])» [18].

Simulink является одним из расширений пакета Matlab и предназначен для имитационного моделирования. Модели собираются из стандартных блоков, свойства которых можно менять.

Для построения модели модифицированную систему уравнений Вольтерра- Лотки перепишем в ином виде.

$$\begin{aligned}x &= \int_0^t x(\alpha - \beta y - \beta'x)dt + x(o) \\ y &= \int_0^t -y(\gamma - \beta\delta x)dt + y(o),\end{aligned}\tag{116}$$

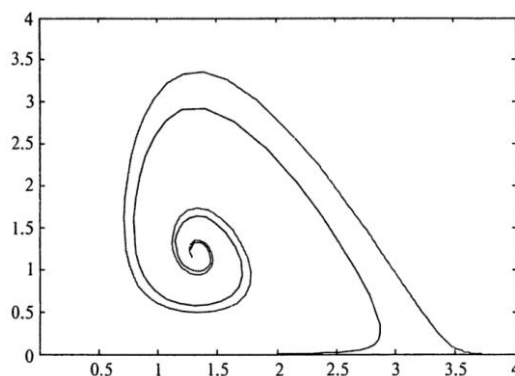


Рисунок А.3 - Фазовый портрет модифицированной модели Лотка-Вольтерра, построенный с использованием пакета прикладных программ Simulink

«Рассмотрим подробно, как составляется модель для первого уравнения. Видно, что переменная x получается в результате интегрирования некоторого выражения. Следовательно, модель должна содержать интегратор, постоянная интегрирования которого должна соответствовать $x(0)$ (блок Intrgrator1, см.

рис. А.3) На выходе интегратора мы получим $x(t)$, а на вход должен поступать сигнал, соответствующий подынтегральному выражению.

Подынтегральное выражение представляет произведение двух сомножителей, значит, сигнал на интегратор пойдет с блока произведения. В данном случае не имеет значение, какой из блоков Dot Product или Cross Product мы будем пользоваться. На один из входов блока произведения (Dot Product) идет величина $x(t)$. Эту величину мы получаем на выходе интегратора. На второй вход блока произведения подается сумма трех величин, следовательно, необходимо использовать сумматор с 3 входами, причем знаки входов нужно заменить на + - -. Одно из слагаемых представляет собой константу, следовательно, используется блок Constant. Два других слагаемых сходны и равны произведению функции на константу.

Чтобы определить эти слагаемые удобно воспользоваться блоками усилителей (Gain и Gain2), которые увеличивают входной сигнал. На один из блоков пойдет сигнал x с выхода интегратора Integrator, а на другой – y с Integrator2. Для отображения результата воспользуемся осциллографом XY Graph» [32].

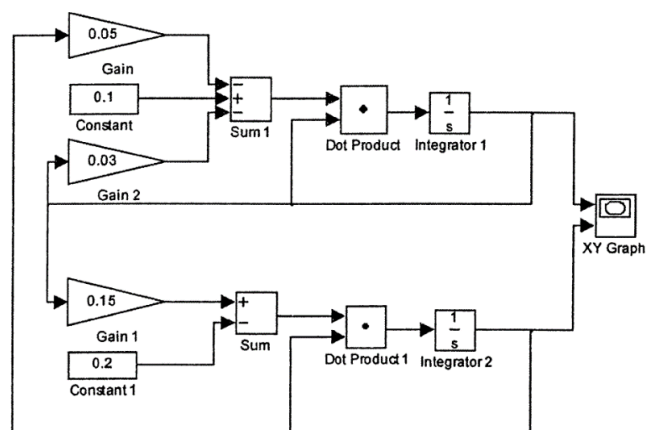


Рисунок А.4 - Блок-Схема Simulink для модифицированной модели Лотка-Вольтерра

Приложение Б

Анализ устойчивости химического реактора на основе уравнений нестационарной динамики

Проанализируем устойчивость химического реактора, используя уравнения нестационарного режима работы:

$$\begin{aligned} V_r \frac{dc_A}{d\tau} &= V_c(c_{A0} - c_A) - V_r k_0(T) c_A^n; \\ pgV_r c_p \frac{dT}{d\tau} &= V_c pgc_p(T_0 - T) - K_V F(T - T_x) + V_r k_0(T) c_A^n (-\Delta H), \end{aligned} \quad (\text{Б.1})$$

линеаризованных в малой окрестности исследуемого режима.

Линеаризация уравнений для реакции первого порядка ($n = 1$) дает:

$$\begin{cases} \frac{d\Delta c_A}{d\tau} = - \left[\frac{1}{\tau} + k_0(T_s) \right] \Delta c_A - \frac{E}{RT_s^2} k_0(T_s) c_{A_s} \Delta T \\ \frac{d\Delta T_A}{d\tau} = \frac{\Delta H}{c_p pg} k_0(T_s) c_A - \\ - \left[\frac{1}{\tau} + \frac{K_V F}{V_c c_p pg} - \frac{\Delta H}{c_p pg} \cdot \frac{E}{RT_s^2} k_0(T_s) c_{A_s} \right] \Delta T \end{cases}; \quad (\text{Б.2})$$

где Δc_A – отклонение концентрации от ее значения в исследуемом режиме (c_{A_s}); ΔT_A – отклонение температуры от её значения в исследуемом режиме (T_s).

Значение c_A и T определяются из уравнений, описывающих исследуемый режим в стационарном состоянии или в статике:

$$\begin{cases} V_c(c_{A0} - c_A) - V_r k_0(T) c_A = 0 \\ V_c pgc_p(T_0 - T) - K_V F(T - T_x) + V_r k_0(T) c_A \Delta H = 0; \end{cases} \quad (\text{Б.3})$$

Систему можно записать в виде

$$\begin{cases} \frac{d\Delta c_A}{d\tau} = \alpha_{11}\Delta c_A + \alpha_{12}\Delta T; \\ \frac{d\Delta T_A}{d\tau} = \alpha_{21}\Delta c_A + \alpha_{22}\Delta T; \end{cases} \quad (\text{Б.4})$$

где α_{ik} – соответствующие коэффициенты системы

Система будет устойчивой, и, следовательно, исследуемый режим будет устойчивым, если корни « λ » характеристического уравнения системы

$$\begin{vmatrix} \alpha_{11} - \lambda & \alpha_{12} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} - \lambda \end{vmatrix} = \lambda^2 - (\alpha_{11} + \alpha_{22})\lambda + \alpha_{11}\alpha_{22} - \alpha_{21}\alpha_{12} = 0, \quad (\text{Б.5})$$

являются отрицательными действительными числами или имеют отрицательные действительные части в случае комплексных корней.

Это возможно, если выполняются условия

$$\begin{aligned} (-\alpha_{11} + \alpha_{22}) &> 0; \\ \alpha_{11}\alpha_{22} - \alpha_{21}\alpha_{12} &> 0, \end{aligned} \quad (\text{Б.6})$$

которые с учетом значения α_{ik} из уравнений системы имеют вид

$$\begin{aligned} \frac{2}{\tau} + \frac{K_V F}{V_c c_p p g} + k_0(T_s) - \frac{(\Delta H) \cdot E}{c_p p g \cdot R T^2} k_0(T_s) c_A &> 0 \\ [1 + k_0(T_s)\tau] \left(1 + \frac{K_V F}{V_c c_p p g} \right) - \frac{(\Delta H) \cdot E}{c_p p g \cdot R T^2} k_0(T_s) c_A &> 0 \end{aligned} \quad (\text{Б.7})$$

«Физический смысл условия можно установить, если представить его так:

$$V_c p g c_p + K_V F > V_r (-\Delta H) \frac{E}{R T^2} \cdot \frac{k_0(T_s) c_0}{\left[1 + \frac{V_r}{V_c} k_0(T_s) \right]^2}, \quad (\text{Б.8})$$

Левая часть неравенства представляет собой производную по температуре от величины теплоотвода из реактора:

$$Q_{\text{отв}} = V_c p g c_p T + K_V F (T - T_x), \quad (\text{Б.9})$$

откуда

$$\frac{dQ_{\text{отв}}}{dT} = V_c p g c_p T + K_V F, \quad (\text{Б.10})$$

Можно также показать, что правая часть неравенства является производной от количества тепла, выделяющегося в реактор, так как» [24]

$$Q_{\text{выд}} = V_r (-\Delta H) \frac{k_0(T_s) c_{A0}}{\left[1 + \frac{V_r}{V_c} k_0(T_s)\right]} + V_c T_0, \quad (\text{Б.11})$$

и, следовательно

$$\frac{dQ_{\text{выд}}}{dT} = V_r (-\Delta H) \frac{E}{RT^2} \frac{k_0(T_s) c_{A0}}{\left[1 + \frac{V_r}{V_c} k_0(T_s)\right]^2}, \quad (\text{Б.12})$$

Таким образом, условия, приведенные выше эквивалентны следующему

$$\frac{dQ_{\text{отв}}}{dT} > \frac{dQ_{\text{выд}}}{dT}, \quad (\text{Б.13})$$

т.е. наклон линии расхода тепла в координатах Q-T должен быть больше наклона линии прихода тепла.

«Таким образом, как показано выше, для того, чтобы режим работы реактора был устойчивым в общем случае, необходимо выполнение условий приведенных выше. Однако иногда об устойчивости режима работы реактора можно судить по выполнению лишь одного из условий. Комбинируя условия, можно показать, что если выполняется неравенство

$$r < \frac{V_c p g c_p}{K_V F} \cdot \frac{1-x}{x}, \quad (\text{Б.14})$$

следовательно, неравенства являются необходимыми и достаточными условиями устойчивости режима работы реактора. При нарушении

неравенства необходимым и достаточным условием устойчивости режима служит выполнение данного неравенства.

Соотношение может быть наглядно истолковано с помощью S-образной диаграммы. На рисунке Б.1 представлен температурный профиль реактора идеального смешения, характеризующийся, как обычно, S-образной кривой с быстрым подъемом температуры при малой степени превращения и резким замедлением подъема при больших значениях « x » (быстрое выделение тепла в начальный момент и затухание при достижении большой степени превращения)» [24].

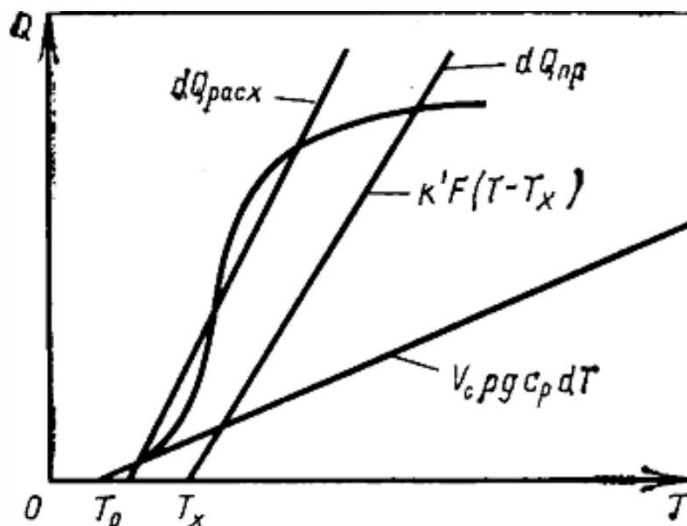


Рисунок Б.1 - Температурный профиль реактора идеального смешения

«Количество тепла, отводимого в адиабатических условиях, целиком определяется разностью теплот в потоке на входе в реактор и выходе из него. Это можно изобразить в виде прямой, пересекающей абсциссу в точке T_0 (температура на входе). Для политропических условий линия теплоотвода проходит при более низкой температуре, отвечающей температуре охлаждающего агента.

Из рисунка Б.1 следует, что может быть несколько точек пересечения линий прихода тепла и теплоотвода, или состояний, в которых расход тепла равен приходу, т.е. несколько стационарных состояний. Вообще же положение

точек пересечения зависит от выбора рабочих условий процесса (температуры на входе, степени превращения, времени пребывания) и кинетики процесса.

Если линия теплоотвода проходит над линией прихода тепла, то выше точек пересечения существует устойчивое состояние работы реактора. Если же линия теплоотвода проходит ниже линий прихода тепла, то работа реактора неустойчива» [39].

«Реактор идеального смешения. Количество тепла, отводимого из системы, в политропическом реакторе идеального смешения составляет:

$$V_c p g c_p (T_k - T_0) + K_V F_V (T_k - T_x), \quad (\text{Б.15})$$

где F_V — площадь охлаждения, $\text{м}^2/\text{м}^3$.

Вводя адиабатическую температуру, представим количество отводимого тепла в безразмерном виде:

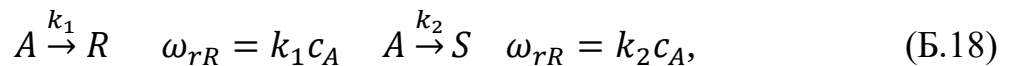
$$Q_{\text{расх}} = \frac{1 + K_V \frac{F_V \tau_n}{p g c_p}}{T_a} (T_k - T_0), \quad (\text{Б.16})$$

где T_0 — кажущаяся температура реакционной смеси на входе в реактор:

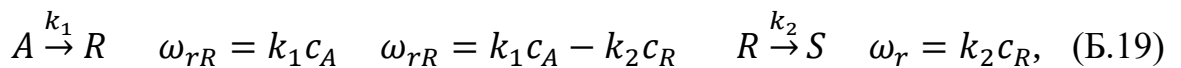
$$\frac{T_0 - T_0}{T_x - T_0} = \frac{\frac{K_V F_V \tau_n}{p g c_p}}{1 + K_V \frac{F_V \tau_n}{p g c_p}}, \quad (\text{Б.17})$$

Из уравнений следует, что теплоотвод и температура на входе в реактор зависят от времени пребывания или скорости питания.

Рассмотрим параллельные реакции типа:



И последовательные реакции типа



Предположим, что R – целевой продукт, а S – побочный продукт. Для параллельной реакции тепловыделения составит:

$$-[\Delta H_1 k_1 + \Delta H_2 k_2] c_A V_r, \quad (\text{Б.20})$$

где c_A – концентрация A в реакторе идеального смешения равная.

$$c_A = \frac{c_{A0}}{1 + (k_1 + k_2) \tau_n}, \quad (\text{Б.21})$$

Чтобы найти количество выделяемого тепла в безмерном виде, действительно выделяемое тепло разделим на максимально возможное, выражаемое соотношениями:

$$\begin{cases} -\Delta H_2 c_{A0} V_c & \text{при } \Delta H_1 < \Delta H_2 \\ -\Delta H_1 c_{A0} V_c & \text{при } \Delta H_1 > \Delta H_2 \end{cases}, \quad (\text{Б.22})$$

Тогда, вводя отношение $H = \Delta H_2 / \Delta H_1$ получим при $H > 1$:

$$\dot{Q}_r = \frac{(k_1 + k_2 H) \tau_n}{[1 + (k_1 + k_2) \tau_n] \cdot H}, \quad (\text{Б.23})$$

при $H < 1$:

$$\dot{Q}_r = \frac{(k_1 + k_2 H) \tau_n}{[1 + (k_1 + k_2) \tau_n] \cdot \tau_n}, \quad (\text{Б.24})$$

где $\dot{Q}_r$ – тепло, подводимое за счёт реакции.

Для последовательных реакций тепловыделение составит:

$$-V_r [\Delta H_1 k_1 c_A + \Delta H_2 k_2 c_R], \quad (\text{Б.25})$$

При установившемся состоянии имеем» [24]:

$$c_A = \frac{c_{A0}}{1+k_1 \cdot \tau_n},$$

$$c_R = \frac{k_1 \cdot \tau_n \cdot c_{A0}}{(1+k_1 \cdot \tau_n) \cdot (1+k_2 \cdot \tau_n)}, \quad (\text{Б.26})$$

«Максимальное тепловыделение составит:

$$-(\Delta H_1 + \Delta H_2) \cdot c_{A0} \cdot V_c, \quad (\text{Б.27})$$

Откуда

$$\dot{Q}_r = \frac{k_1 \cdot \tau_n \cdot [1 + (1+H) \cdot k_2 \cdot \tau_n]}{(1+k_1 \tau_n) \cdot (1+k_2 \tau_n) \cdot (1+H)}, \quad (\text{Б.28})$$

Для последовательной реакции найдём:

$$T_A = \frac{-\Delta H_1 c_{A0} \cdot (1+H)}{p \cdot g \cdot c_p}, \quad (\text{Б.29})$$

Для сравнения характера осуществления двух рассматриваемых типов реакции введем температуру T_R , при которой константы скорости желаемой (k_1) и не желаемой (k_2) реакций становятся равными величинами R_R :

$$k_1 \exp\left(\frac{-E_1}{RT_R}\right) = k_2 \exp\left(\frac{-E_2}{RT_R}\right) = k_R$$

$$T_R = \frac{E_1 \cdot (b-1)}{R \ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right)} \quad k_R = \left(\frac{k_2}{k_1}\right)^{\frac{1}{b-1}}, \quad (\text{Б.30})$$

где $b = E_2/E_1$ » [24].

«Отношение энергий активаций b является мерой изменения селективности с температурой. При этом под селективностью понимается отношение $c_R/(c_R + c_S)$. Чем больше b отличается от единицы, тем больше селективность изменяется с температурой: при $b > 1$ селективность увеличивается с уменьшением температуры, при $b < 1$ возрастает с ее повышением» [20].

Введем теперь безразмерные отношения. Пусть $k = k_1/k_R$ – константа скорости первой реакции; $k_b = k_2/k_R$ – константа скорости второй реакции; $T = T_k/T_R$ – температура в реакторе; $\Theta = k_R \cdot \frac{V_R}{V_c}$ – время пребывания.

Если $b > 1$, реактор работает при температурном уровне $T < 1$; если $b < 1$ – при температурном уровне $T > 1$ и высокой селективности» [39]. При выбранных значениях параметров $b, RT_R/E_1, H$ и τ_n для расчёта $Q_{\text{расх}}$ и Q_r можно использовать следующие безмерные уравнения:

$$Q_{\text{расх}} = \frac{1 + \frac{K_V F_V \Theta}{p g c_p k_R}}{T_a} (T_k - T_0), \quad (\text{Б.31})$$

Для параллельных реакций имеем:

при $H > 1$

$$\begin{aligned} T_a &= - \frac{c_{A0} H_1 H}{p g c_p T_R} \\ Q_r &= \frac{(K + K_b \cdot H) \Theta}{[1 + (K + K_b) \Theta] \cdot H}, \end{aligned} \quad (\text{Б.32})$$

при $H < 1$

$$\begin{aligned} T_a &= - \frac{c_{A0} \Delta H_1}{p g c_p T_R} \\ Q_r &= \frac{(K + K_b \cdot H) \Theta}{1 + (K + K_b) \Theta} \end{aligned} \quad (\text{Б.33})$$

Для последовательных реакций находим:

$$\begin{aligned} T_a &= - \frac{c_{A0} \Delta H_1 (1 + H)}{p g c_p T_R} \\ Q_r &= \frac{K \Theta [1 + (1 + H) K_b \Theta]}{(1 + K \Theta)(1 + K_b)(1 + H)} \end{aligned} \quad (\text{Б.34})$$

Из приведённых выше уравнений безмерная температура в реакторе определяется соотношением:

$$T = \frac{1}{1 - \left(\frac{RT_R}{E_1}\right) \ln K} = \frac{1}{1 - \frac{b-1}{\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) \ln K}}, \quad (\text{Б.35})$$

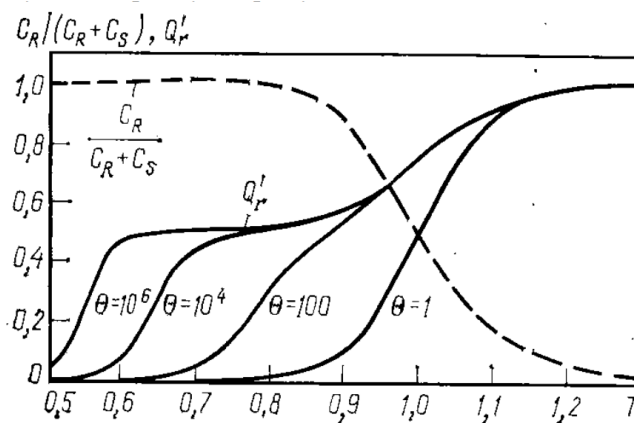


Рисунок Б.2 - Зависимость тепловыделения и выхода от времени пребывания и температуры в реакторе для параллельных реакций ($N = 2$; $b = 2$; $\frac{E_1}{RT_R} = 16,7$).

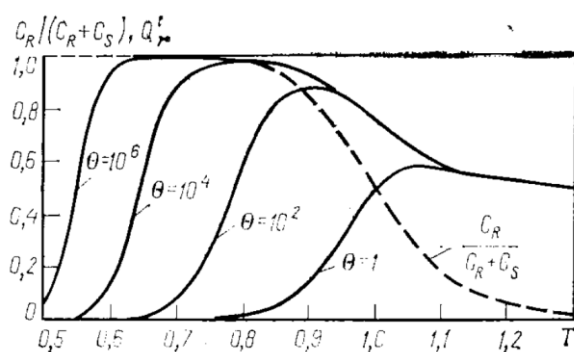


Рисунок Б.3 - Зависимость тепловыделения и выхода от времени пребывания и температуры в реакторе для параллельных реакций ($N = 0,5$; $b = 2$; $\frac{E_1}{RT_R} = 16,7$)

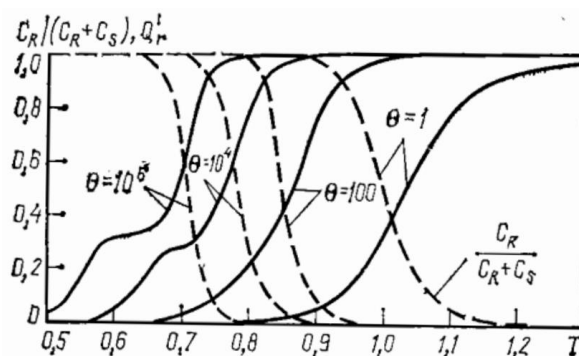


Рисунок Б.4 - Зависимость тепловыделения и выхода от времени пребывания и температуры в реакторе для последовательных реакций ($N = 2$; $b = 2$; $\frac{E_1}{RT_R} = 16,7$)

«На рис. Б.2 и Б.3 (для параллельных реакций), а также на рис. Б.4 (для последовательных реакций) представлен общий вид зависимостей $\dot{Q}_r$ и $c_R/(c_R + c_S)$ от безразмерной температуры в реакторе « T » и безразмерного времени пребывания « θ ». Как следует из указанных рисунков, с увеличением времени пребывания температурный уровень, при котором проходит реакция, уменьшается и селективность возрастает. Если $b < 1$, то для достижения высокой селективности температурный уровень необходимо увеличить, а время пребывания уменьшить. Для высоких степеней превращения возникают два экстремума: один при низкой селективности ($Q < 1000$, рис. Б.2, Б.3), дающий одну S-образную кривую, и другой – при высокой селективности ($Q > 1000$ рис. Б.4), дающий двойную S-образную кривую» [39].

Приложение В

Исследование устойчивости в целом

«В некоторых случаях функцию Ляпунова удастся найти, не прибегая к линеаризованным уравнениям. Если при этом окажется, что функция Ляпунова удовлетворяет требованиям асимптотической устойчивости во всей имеющей смысл области фазового пространства, то это будет означать, что система устойчива в целом.

Рассмотрим пример, соответствующий этому случаю. Математическая модель изотермического реактора непрерывного действия, в котором протекает реакция типа $A + B \rightarrow D$, представляется уравнениями

$$\frac{dx}{d\tau} = -xy - x + m, \quad (\text{B.1})$$

$$\frac{dy}{d\tau} = -xy - y + p, \quad (\text{B.2})$$

Методом линейного анализа устойчивости можно показать, что эта система обладает в первой четверти фазовой плоскости единственным устойчивым стационарным состоянием. Пусть x_s, y_s – координаты стационарного состояния. Переходя в уравнениях (B.1, B.2) от x, y к отклонениям от стационарного состояния $\xi = x - x_s$, $\eta = y - y_s$, придадим системе (B.1, B.2) вид» [12]:

$$\frac{d\xi}{d\tau} = a_{11}\xi + a_{12}\eta - \xi\eta, \quad (\text{B.3})$$

$$\frac{d\eta}{d\tau} = a_{21}\xi + a_{22}\eta - \xi\eta, \quad (\text{B.4})$$

где $a_{11} = -1 - y_s$;

$a_{12} = -x_s$;

$a_{21} = -y_s$;

$a_{22} = -1 - x_s$

Зададимся численными значениями координат стационарного состояния $x_s = y_s = 1$; тогда систему (B.3, B.4) можно переписать так:

$$\frac{d\xi}{d\tau} = -2\xi - \eta - \xi\eta, \quad (\text{B.5})$$

$$\frac{d\eta}{d\tau} = -\xi - 2\eta - \xi\eta, \quad (\text{B.6})$$

Возьмем в качестве предполагаемой функции Ляпунова простейшую квадратичную форму

$$V = (\xi, \eta) = \frac{1}{2}\xi^2 + \frac{1}{2}\eta^2, \quad (\text{B.7})$$

производная от которой в силу уравнений (B.5, B.6) может быть записана так:

$$\begin{aligned} \dot{V}(\xi, \eta) &= \xi(-2\xi^2 - \eta - \xi\eta) + \eta(-\xi - 2\eta - \xi\eta) = \\ &= -\xi^2(\eta + 1) - \eta^2(\xi + 1) - (\xi + \eta)^2, \end{aligned} \quad (\text{B.8})$$

«Эта производная является знакоотрицательной в области фазовой плоскости, соответствующей $\xi > -1$ и $\eta > -1$. Следовательно, квадратичная форма (B.7) является функцией Ляпунова для системы (B.5, B.6), которая обладает асимптотической устойчивостью в указанной выше области. Но, так как мы условились, что $x_s = y_s = 1$, а концентрации не могут быть отрицательными, то значения ξ и η , меньшие, чем -1, не имеют физического смысла. Значит, асимптотическая устойчивость имеет место во всей имеющей смысл части фазовой плоскости. Таким образом, мы переходим к выводу о том, что система (B.5, B.6), а следовательно и исходная система (B.1, B.2) (при коэффициентах, соответствующих $x_s = y_s = 1$), обладает устойчивостью в целом» [6].

Реактор непрерывного действия с регулятором температуры

Пусть поведение химического реактора описывается системой дифференциальных уравнений:

$$\frac{dx}{d\tau} = -1 - x - W(x, y), \quad (\text{B.9})$$

$$\frac{dy}{d\tau} = y_s - y + W(x, y) - U(y), \quad (\text{B.10})$$

где функция $U(y)$, определяющая отвод тепла хладагентом, зависит от разности температур реагирующей смеси и хладагента и от положения регулирующего органа, управляемого статистическим регулятором.

Запишем $U(y)$ в следующем виде:

$$U(y) = [U_s + k(y - y_s)](y - y_{\text{хл}}), \quad (\text{B.11})$$

где U_s - коэффициент теплопередачи в стационарном состоянии;

k – коэффициент усиления регулятора;

y_s – значения y для стационарного состояния;

$y_{\text{хл}}$ – безмерная температура хладагента.

«На функцию $U(y)$ необходимо наложить ограничения, соответствующие крайним положениям регулирующего органа. Для этого введем некоторую величину y_r , которая будет определять так называемые пределы пропорциональности регулятора. Если абсолютное значение $|y - y_s|$ будет превышать y_r , то регулятор будет увеличиваться до максимума теплоотвод с хладагентом или уменьшать его до нуля. С учетом этого можно так записать функцию $U(y)$ » [12]:

$$U(y) = \begin{cases} (U_s + ky_r)(y - y_s) & \text{при } y - y_s > y_r \\ [U_s + k(y - y_s)](y - y_{\text{хл}}) & \text{при } |y - y_s| \ll y_r, \\ [U_s + k(y - y_s)](y - y_{\text{хл}}) & \text{при } y - y_s < -y_r \end{cases} \quad (\text{B.12})$$

Для дальнейших численных расчётов примем

$$W(x, y) = x \exp \left[50 \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{y} \right) \right]; \quad (\text{B.13})$$

$$y_{\text{хл}} = 1,75; \quad y_B = 2; \quad U_s = 1, \quad (\text{B.14})$$

Остальные параметры выберем так, чтобы одна единица переменной y соответствовала 200 К.

При этих условиях система (B.9), (B.10) будет иметь три стационарных состояния, координаты которых имеют следующие значения:

$$x_s = \frac{1}{2}, \quad y_s = 2$$

$$x_s = 0,964; \quad y_s = 1,768$$

$$x_s = 0,0855; \quad y_s = 2,206$$

Перейдём теперь к отклонениям от первого стационарного состояния

$$\xi = -(x - x_s), \quad (\text{B.15})$$

$$\eta = y - y_s, \quad (\text{B.16})$$

После несложных преобразований системе (B.9), (B.10) можно придать следующий вид:

$$\frac{d\xi}{d\tau} = -[1 + \beta(\eta)]\xi + \alpha(\eta), \quad (\text{B.17})$$

$$\frac{d\eta}{d\tau} = -\beta(\eta)\xi + \alpha(\eta) - \eta - \gamma(\eta), \quad (\text{B.18})$$

$$\text{где } \beta(\eta) = \exp \left(\frac{25\eta}{2+\eta} \right);$$

$$\alpha(\eta) = \frac{1}{2} [\beta(\eta) - 1];$$

$$\gamma(\eta) = \eta + \frac{1}{4} k\eta + k\eta^2 - \frac{1}{4} \quad \text{при } |\eta| \ll y_r.$$

При анализе принимается, что $y_r = 1/k$.

Исследование положения равновесия, соответствующего стационарному состоянию, показывает, что в зависимости от коэффициента

усиления регулятора оно может менять свою устойчивость и топологический характер.

Линеаризуя систему в окрестности стационарного состояния, получим

$$\frac{d\xi}{d\tau} = a_{11}\xi + a_{12}\eta, \quad (\text{B.19})$$

$$\frac{d\eta}{d\tau} = a_{21}\xi + a_{22}\eta, \quad (\text{B.20})$$

где $a_{11} = -2$;

$a_{12} = 6,25$;

$a_{21} = -1$;

$a_{22} = 4,25 - 0,25k$.

Примем, что коэффициент усиления $k = 8$; тогда коэффициенты характеристического уравнения будут иметь следующие значения:

$$\sigma = -(a_{11} + a_{22}) = -\frac{1}{4}; \quad \Delta = a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21} = \frac{7}{4}, \quad (\text{B.21})$$

Определим знак выражения $\sigma^2 - 4\Delta$

$$\sigma^2 - 4\Delta = \frac{1}{16} - 7 < 0. \quad (\text{B.22})$$

Отсюда следует, что положения равновесия является неустойчивым фокусом. Найдём с помощью подходящей функции Ляпунова область неустойчивости, охватывающую это положение равновесия.

В качестве предполагаемой функции Ляпунова выберем квадратичную форму

$$V(\xi, \eta) = b_{11}\xi^2 + 2b_{12}\xi\eta + b_{22}\eta^2, \quad (\text{B.23})$$

коэффициенты которой найдем, пользуясь методом, изложенным выше. Для этого обозначим $\xi = x_1$; $\eta = x_2$, и запишем линеаризованную систему (B.19), (B.20) в виде $\dot{x} = Ax$.

Формулу (B.26) для V теперь можно записать так:

$$V(x) = x^T B x, \quad (\text{B.24})$$

а её производную по времени в силу уравнения (B.19, B.20)

$$\dot{V} = -x^T C x, \quad (\text{B.25})$$

или после перехода от x_1, x_2 снова к ξ и η и при учёте того, что матрица C – симметрическая

$$\dot{V}(\xi, \eta) = -c_{11}\xi^2 - 2c_{12}\xi\eta - c_{22}\eta^2, \quad (\text{B.26})$$

Выберем такую матрицу C

$$C = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad (\text{B.27})$$

При этом, если элементы матрицы B определяются формулами, то функция $\dot{V} = (\xi, \eta)$ будет положительно определенной.

Вычисления приводят к следующему результату:

$$b_{11} = 8,93; \quad b_{12} = b_{21} = -18,4; \quad b_{22} = 51,2, \quad (\text{B.28})$$

Из критерия Сильвестра следует, что квадратичная форма (B.26) является положительно определенной, если выполняется неравенства $b_{11} > 0$ и $b_{11}b_{22} - b_{12}^2 > 0$.

Нетрудно убедиться, что эти неравенства справедливы. Следовательно, квадратичная форма

$$V(\xi, \eta) = 8,93\xi^2 - 36,8\xi\eta + 51,2\eta^2, \quad (\text{B.29})$$

является функцией Ляпунова для неустойчивой линейной системы (B.19), (B.20) и одновременно функцией Ляпунова для исходной нелинейной

системы (В.17), (В.18) в некоторой окрестности рассматриваемого стационарного состояния.

Найдём производную по времени от функции V в силу нелинейных уравнений (В.17), (В.18):

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}\dot{V} = & (8,93\xi - 18,4\eta)\{-[1 + \beta(\eta)]\xi + \alpha(\eta)\} + \\ & + (-18,4\xi + 51,2\eta)[- \beta(\eta)\xi + \alpha(\eta) - \eta - \gamma(\eta)], \end{aligned} \quad (\text{В.30})$$

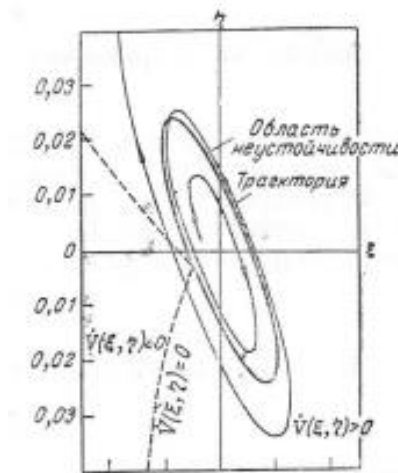


Рисунок В.1 – Область неустойчивости реактора непрерывного действия с регулятором температуры

«Эта функция не является положительно определенной на всей фазовой плоскости, Если $V_{\min}$ – минимальная величина $V(\xi, \eta)$ на кривой $\dot{V}(\xi, \eta) = 0$, то замкнутый контур $V(\xi, \eta) = V_{\min}$ будет ограничивать наибольшую область неустойчивости, соответствующую данной функции Ляпунова. Эта область изображена на рис. В.1 вместе с кривой $\dot{V}(\xi, \eta) = 0$ и одной из фазовых траекторий» [24].