АНАЛИЗ УСТОЙЧИВОСТИ КИНЕТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПИРОЛИЗА ПРОПАНА ПО ЧАСТИ ПЕРЕМЕННЫХ

О.С. Язовцева [1], Т.Ф. Мамедова [1], И.М. Губайдуллин [2,3]

[1] Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва, г. Саранск, Россия
[2] Уфимский государственный нефтяной технический университет, г. Уфа, Россия
[3] Институт нефтехимии и катализа РАН, г. Уфа, Россия

В работе для анализа устойчивости исследуемой системы дифференциальных уравнений по части переменных используется метод покомпонентной асимптотической эквивалентности Е.В. Воскресенского. Для исследуемой нелинейной системы уравнений подбирается эквивалентная система уравнений, поведение решений которой известно. Затем посредством эталонных функций сравнения покомпонентно сравниваются решения этих двух систем и на этой основе делаются выводы об устойчивости решений исходной системы по части переменных.

Ключевые слова: обыкновенные дифференциальные уравнения, кинетическая модель химической реакции, устойчивость по части переменных, метод сравнения.

Введение

Пиролиз пропана как метод получения низших олефинов является важной промышленной реакцией. Он осуществляется при достаточно высоких температурах. Существующие технологии не обладают достаточной экономической эффективностью, поэтому в настоящее время рассматриваются более эффективные процессы, в частности, создание в реакторе зон высоких температур. Вследствие этого возникает вопрос об устойчивости работы реактора, включающий в себя анализ устойчивости кинетической модели пиролиза пропана [1, 2].

Исследование устойчивости нелинейных систем обыкновенных дифференциальных уравнений по части переменных на основе метода сравнения

В данной работе для анализа устойчивости системы дифференциальных уравнений используется метод Воскресенского, основанный на методе сравнения.

Данный метод получается по следующей схеме: для исследуемого уравнения строится уравнение сравнения, поведение решения которого известно. Затем через эталонную функцию сравнения сравниваются решения этих двух уравнений[3].

Пусть дано уравнение

$$\frac{dy}{dt} = A(t)y \qquad (1)$$

$$\frac{dx}{dt} = A(t)x + f(t,x) \qquad (2)$$

где $A:[T,+\infty) \to Hom(R^n, R^n)$ – непрерывное отображение.

Еще предположим, что

$$|f_j(t,x_1,x_2,...,x_n)| \le \lambda_j(t,|x_{j_1}|,...,|x_{j_q}|), \forall j \in N, \quad \begin{aligned} f(t,x) &= f(t,x_1,...,x_n) = \\ &= colon(f_1(t,x_1,...,x_n),...,f_n(t,x_1,...,x_n)), \end{aligned}$$

здесь

$$\lambda_j(t,r_1,...,r_i,...,r_q) \le \lambda_j(t,\overline{r_1},...,\overline{r_i},...,\overline{r_q}), r_i \le \overline{r_i}, i=\overline{1,q} \text{ при всех } t \in [T,+\infty).$$

Пусть непрерывные функции

$\mu_i : [T,+\infty) \to R_+^1, m_i : [T,+\infty) \to R_+^1$ удовлетворяют при $t \in [T,+\infty)$ неравенствам:

$$\mu_i(t) \ge \max_{j \in N_0} |y_{ij}(t)|, \; m_i(t) \ge \max\{\max_{j \in M_0} |y_{ij}(t)|, \mu_i(t)\},$$

где $T \le t < +\infty, i \in M_0$.

Таким образом, функции $\mu_i(t)$ будем называть эталонными функциями сравнения.

Будем считать $i_1 = 1, i_2 = 2, ..., i_q = q.$

Пусть при любом $c \ge 0$ функции

$$P_i = c\sum_{k \in M_0} |y_{ik}(t)| + \int_{t_0}^{t} \left| \sum_{j \in N, k \in B} y_{ik}(t) y^{jk}(s) \right| \lambda_j(s, cm(s)) ds +$$
$$+ \int_{t}^{+\infty} \left| \sum_{j \in N, k \in M} y_{ik}(t) y^{jk}(s) \right| \lambda_j(s, cm(s)) ds$$

где $i = \overline{q+1,n}$ существуют при всех

$$t \ge t_0 \ge T, B = N \setminus M.$$

Рассмотрим множество

$$\Omega = \{\phi : \phi \in C^{(p)}([T,+\infty), R^n), |\phi_i(t)| \le c_1 m_i(t), i = \overline{1,q}, \; |\phi_i(t)| \le c_2 p_i(t), i = \overline{q+1,n}, c_1, c_2 \in R_1^+, p \ge 0\}.$$

Здесь c_1, c_2 –фиксированные положительные числа.

Допустим,

$$\begin{aligned} I_i(t,\phi) &= \int_{t_0}^{t} \sum_{j \in N, k \in B} y_{ik}(t) y^{jk}(s) f_j(s,\phi(s)) ds - \\ &- \int_{t}^{+\infty} \sum_{j \in N, k \in M} y_{ik}(t) y^{jk}(s) f_j(s,\phi(s)) ds, B = N \setminus M \end{aligned} \tag{3}$$

существует при любых $i \in N, c \in R_+^1, \phi \in \Omega$.

Кроме того, несобственные интегралы в (3) сходятся равномерно по t при $t \in [T,+\infty)$. [3]

Теорема 1 [3]. Пусть для уравнений (1) и (2) выполняется условие (3). Тогда при достаточно большом t_0 для решения $y(t:t_0 y_0), y_0 \in R_0, R_0 = \{x : x \in R^n\}$ существует решение $x(t:t_0, x_0), x_0 \in R_0$, для которого следует выполнение асимптотического равенства:

$$x_i(t) = \sum_{j \in M_0} y_{ij}(t)\gamma_j + o(\mu_i(t)) \text{ при } t \to +\infty, \forall i \in M_0. \quad (4)$$

Теорема 2 [3]. Пусть при условиях (3) для каждого решения уравнения (2) $x(t:t_0, x_0), x_0 \in R_0$ справедливо асимптотическое равенство: $x_i(t:t_0, x_0) = o(m_i(t))$, где $t \to +\infty$ и $\forall\ i \in M_0$.

Следовательно, для каждого решения $x(t:t_0, x_0), x_0 \in R_0$ (2) существует решение $y(t:t_0, y_0), y_0 \in R_0$ (1) такое, что справедливо асимптотическое равенство (4).

Теорема 3 [3]. Если выполняются условия теоремы 2 и условие (3) имеет место равномерно относительно $0 < c \le c_0$ и $\frac{I_i(t,c)}{\mu_i(t)} \to 0,\ \mu_i(t) \le k,\ k > 0,\ \forall i \in M_0$ при $c \to 0,$ то, если уравнение (1) устойчиво по части переменных $\forall i \in M_0,$ то тривиальное решение уравнения (2) также устойчиво по части переменных и, если уравнение (1) неустойчиво по части переменных $i, i \in M_0,$ то тривиальное решение уравнения (2) также неустойчиво по части переменных.

Применение метода Е.В. Воскресенского к анализу устойчивости кинетической модели реакции пиролиза пропана по части переменных

Рассмотрим применение данного метода анализа устойчивости систем дифференциальных уравнений к кинетической модели пиролиза пропана.

В качестве объекта исследования была взята часть компактной модели реакции пиролиза пропана, которая описывает расход пропана и образование этилена [2]:

C3H8 → C2H5• + CH3•

C3H8 + CH3• →CH4 + n-C3H7•

C3H8 + CH3• →CH4 + iso-C3H7•

C3H8 + H• →H2 + iso-C3H7•

C2H5• → C2H4 + H•

n-C3H7•→ C2H4 + CH3•

CH4+C2H3• →C2H4 + CH3•

C3H8+ C2H3• → C2H4+ iso-C3H7•

C4H7 •→ C2H4 + C2H3•

Математическая модель данной части реакции имеет вид (4) [4]:

$$\begin{cases}
\dfrac{d}{dt}x_1(t) = -k_1x_1 - k_2x_1x_3 - k_3x_1x_3 - k_4x_1x_7 - k_8x_1x_{10} \\
\dfrac{d}{dt}x_2(t) = k_1x_1 - k_5x_2 \\
\dfrac{d}{dt}x_3(t) = -k_1x_1 - k_2x_1x_3 - k_3x_1x_3 + k_6x_5 + k_7x_4x_{10} \\
\dfrac{d}{dt}x_4(t) = k_2x_1x_3 + k_3x_1x_3 - k_7x_4x_{10} \\
\dfrac{d}{dt}x_5(t) = k_2x_1x_3 - k_5x_2 \\
\dfrac{d}{dt}x_6(t) = k_3x_1x_3 + k_4x_1x_7 + x_1x_{10} \\
\dfrac{d}{dt}x_7(t) = -k_4x_1x_7 + k_5x_2 \\
\dfrac{d}{dt}x_8(t) = k_4x_1x_7 \\
\dfrac{d}{dt}x_9(t) = k_5x_2 + k_6x_5 + k_7x_4x_{10} + k_8x_1x_{10} + k_9x_{11} \\
\dfrac{d}{dt}x_{10}(t) = -k_7x_4x_{10} - k_8x_1x_{10} - k_9x_{11} \\
\dfrac{d}{dt}x_{11}(t) = -k_9x_{11}
\end{cases}$$

$x_i(t) \ge 0$ при $t \ge 0$,

где $x_i, i = \overline{1,11}$ –концентрации соответствующих веществ, $k_i, i = \overline{1,11}$ – константы скоростей химических реакций, $k_1 = 4,6 \cdot 10^{14}, k_5 = 1,4 \cdot 10^{10}, k_6 = 1,2 \cdot 10^{10}, k_9 = 2,1 \cdot 10^{10}$

Рассмотрим линейную систему однородных дифференциальных уравнений, которая будет являться системой уравнений сравнения для системы (4) [5]:

$$\frac{d}{dt}z(t) = Az(t) \qquad (5)$$

где

$$A = \begin{pmatrix}
-k_1-1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
k_1 & -k_5-1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
k_1 & 0 & -1 & 0 & k_6 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & -k_6-1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & k_5 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\
0 & k_5 & 0 & 0 & k_6 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & k_9 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & k_9 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -k_9-1
\end{pmatrix}$$

Данная система дифференциальных уравнений будет устойчива по первому признаку Ляпунова.

Фундаментальная матрица $Y(t)$ будет иметь вид:

$$\begin{pmatrix}
y_{11} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
y_{21} & y_{22} & 0 & 0 & 0 & 0 & y_{27} & 0 & y_{29} & 0 & 0 \\
y_{31} & 0 & y_{33} & 0 & y_{35} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & y_{44} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & y_{55} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & y_{66} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
y_{71} & y_{72} & 0 & 0 & 0 & 0 & y_{77} & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & y_{88} & 0 & 0 & 0 \\
y_{91} & y_{92} & 0 & 0 & y_{95} & 0 & 0 & 0 & y_{99} & 0 & y_{9\,11} \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & y_{10\,10} & y_{10\,11} \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & y_{11\,11}
\end{pmatrix}.$$

$$y_{11} = (k_1\text{-}k_5)/k_5 \cdot \mathrm{e}^{(-k_1-1)\mathrm{t}}; y_{21} = -k_1/k_5 \cdot \mathrm{e}^{(-k_1-1)\mathrm{t}};$$
$$y_{31} = -(k_1\text{-}k_5)/k_5 \cdot \mathrm{e}^{(-k_1-1)\mathrm{t}}; y_{71} = y_{91} = \mathrm{e}^{(-k_1-1)\mathrm{t}};$$
$$y_{22} = -\mathrm{e}^{(-k_5-1)\mathrm{t}}; y_{72} = y_{92} = \mathrm{e}^{(-k_5-1)\mathrm{t}};$$
$$y_{33} = y_{44} = y_{77} = y_{88} = y_{99} = y_{1010} = \mathrm{e}^{-\mathrm{t}}; y_{36} = y_{39} = \mathrm{e}^{(-k_6-1)\mathrm{t}};$$
$$y_{66} = -\mathrm{e}^{(-k_6-1)\mathrm{t}}; y_{27} = y_{29} = \mathrm{e}^{(-k_5-1)\mathrm{t}}; y_{911} = y_{1011} = -\mathrm{e}^{(-k_9-1)\mathrm{t}};$$
$$y_{1111} = \mathrm{e}^{(-k_9-1)\mathrm{t}}.$$

Матрица, обратная к фундаментальной $Y^{-1}(t)$:

$$\begin{pmatrix}
y^{11} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
y^{21} & y^{22} & 0 & 0 & y^{25} & 0 & y^{27} & 0 & y^{29} & 0 & y^{2\,11} \\
y^{31} & 0 & y_{33} & 0 & y^{35} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & y_{44} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & y^{55} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & y^{66} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
y^{71} & y^{72} & 0 & 0 & y^{75} & 0 & y^{77} & 0 & y^{79} & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & y^{88} & 0 & 0 & 0 \\
y^{91} & y^{92} & 0 & 0 & y^{95} & 0 & y^{97} & 0 & y^{99} & 0 & y^{9\,11} \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & y^{10\,10} & y^{10\,11} \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & y^{11\,11}
\end{pmatrix}.$$

$$y^{11} = k_5 / (k_1\text{-}k_5) \cdot \mathrm{e}^{(k_1+1)\mathrm{t}}; y^{21} = -k_1 / (k_1\text{-}k_5) \cdot \mathrm{e}^{(k_1+1)\mathrm{t}};$$
$$y^{31} = y^{71} = y^{91} = y^{72} = y^{92} = y^{33} = y^{44} = y^{35} = y^{95} = \mathrm{e}^{\mathrm{t}};$$
$$y^{66} = y^{77} = y^{88} = y^{99} = y^{119} = y^{1010} = y^{1110} = \mathrm{e}^{\mathrm{t}};$$
$$y^{22} = -\mathrm{e}^{(k_5+1)\mathrm{t}}; y^{55} = -\mathrm{e}^{(k_6+1)\mathrm{t}}; y^{1111} = -\mathrm{e}^{(k_9+1)\mathrm{t}}.$$

При условии $x_i(t) \geq 0, i = \overline{1,11},$ при $t \geq 0$ справедливо неравенство $\left\| f_i(t) \right\| \leq b_i, i = \overline{1,11}$, где $b_i, i = \overline{1,11}$ - сумма концентраций веществ, участвующих в реакции, входящих нелинейную часть уравнения (5).

Неубывающими функциями, ограничивающими нелинейные части системы (5) при $t \geq 0$, будут являться $\lambda_j(x_j) = b_i + x_j, i, j = \overline{1,11}$, при $t \geq 0$, где j – индекс переменной, по которой будет проводиться анализ устойчивости.

Построим и исследуем интегралы, сходимость которых позволит сделать вывод об устойчивости системы (4) по части переменных на основании известной устойчивости системы (5).

$$I_i(t,\phi)=\int_{t_0}^{t}\sum_{j\in N,k\in B} y_{ik}(t)y^{jk}(s)f_j(s,\phi(s))ds-$$
$$-\int_{t}^{+\infty}\sum_{j\in N,k\in M} y_{ik}(t)y^{jk}(s)f_j(s,\phi(s))ds$$

Несобственные интегралы существуют и исследование их сходимости сводится к исследованию сходимости несобственных интегралов

$$J_i(t,\phi)=\int_{t}^{+\infty}\sum_{j\in N,k\in M} y_{ik}(t)y^{jk}(s)\lambda_j(s,\phi(s))ds$$
.

Подставив элементы фундаментальной матрицы, получим, что $J_i(t,\phi)=0$ при $i=\{1,4,5,6,8,11\}$. Следовательно, по теореме 3 исследуемая система асимптотически устойчива по переменным $x_1,x_4,x_5,x_6,x_8,x_{11}$.

Интегралы $J_i(t,\phi)$ при $i=\{2,3,7,9,10\}$ являются расходящимися, следовательно, система (1) неустойчива по переменным x_2,x_3,x_7,x_9,x_{10} .

Полученные результаты исследования согласуются с проведенным в [2] анализом чувствительности. Так как исследовалась часть компактной модели пиролиза пропана, в рассматриваемой системе не учтена обратимость некоторых реакций, входящих в компактную модель. По переменным, соответствующим концентрациям этих веществ, рассматриваемая система является неустойчивой. Стоит отметить, что некоторые реакции, входящие в компактную модель пиролиза пропана [2], также являются обратимыми в рамках полной схемы [2], однако, согласно анализу чувствительности, эти реакции не влияют на общее течение пиролиза пропана, следовательно, изменение их начальных концентраций не влияет на ход реакции в целом, что подтверждается устойчивостью рассматриваемой схемы по части переменных.
Метод сравнения Е.В. Воскресенского позволяет проводить анализ устойчивости по части переменных нелинейных систем в условиях неприменимости первого метода Ляпунова (ввиду критического случая) и сложности применения второго метода Ляпунова (ввиду практической сложности построения функции Ляпунова для многомерных систем).

Так как данный метод позволяет определить поведение решений нелинейной системы при наличии возмущений, то анализ устойчивости по части переменных может служить универсальным качественным аналогом анализа чувствительности математических моделей химической кинетики, проводимого численными методами, требующими для своего применения предварительных исследований некоторых условий.

Анализ устойчивости построенной кинетической модели позволяет перейти к анализу устойчивости математической модели химического реактора для пиролиза пропана даже при критических условиях проведения реакции, необходимость которого продиктована технологическими нуждами и требованиями, предъявляемыми для возможности эксплуатации химико-технологического оборудования.

Литература

1. Мухина, Т.Н. Пиролиз углеводородного сырья / Т.Н. Мухина, Н.Л. Барабанов, С.Е. Бабаш и др. – Москва: Химия, 1987. – 240 с.
2. Нурисламова Л.Ф. Кинетическая модель реакции газофазного пиролиза пропана на основе компактной схемы/Губайдуллин И.М., Нурисламова Л.Ф. // Информационные и математические технологии в науке и управлении. – 2015. – Т. 1. – С. 185-193.
3. Мамедова Т.Ф. Анализ устойчивости математической модели Лукаса по части переменных / Мамедова Т.Ф., Егорова Д.К., Десяев Е.В. // Журнал Средневолжского математического общества. – 2015. – Т. 17, № 3. – С. 30-36.
4. Информационно-аналитическая система обратных задач химической кинетики. Учебное пособие. Уфа РИО БашГУ, 2011, 17 п.л., Сайфуллина Л.Ф., Губайдуллин И.М., Еникеев М.Р., Спивак С.И.
5. Воскресенский Е.В. Интегрирование дифференциальных уравнений методом сравнения // Соросовский образовательный журнал. – 1999. – №1. – С. 113-116.