

УДК 517.9

## О свойствах решений задач моделирования каталитических процессов с переменным реакционным объемом

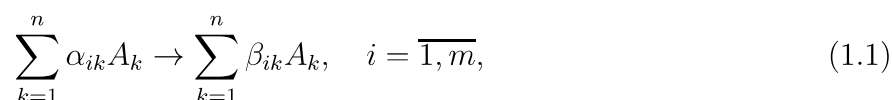
© Е. В. Степашина<sup>1</sup>, А. И. Байтимерова<sup>2</sup>, С. А. Мустафина<sup>3</sup>

**Аннотация.** В работе получена математическая модель химического процесса в РИС на двудольном графе. На основе теории графов показано существование решения кинетической модели процесса димеризации  $\alpha$ -метилстирола.

**Ключевые слова:** дифференциальные уравнения на графах, двудольные графы реакций.

### 1. Двудольные графы реакций

В химической кинетике для описания реакций оказывается удобной геометрическая трактовка схемы реакций. Если реакция протекает в  $m$  стадий, в которых участвует  $n$  веществ  $A_1, \dots, A_n$ , то схема реакций имеет вид



где  $\alpha_{ik}, \beta_{ik}$  – стехиометрические коэффициенты. Если  $C_k$  – концентрация вещества  $A_k$  ( $k = \overline{1, n}$ ), то закон изменения во времени функций  $C_1(t), \dots, C_n(t)$  записывают в виде дифференциальных уравнений

$$\frac{dC_k}{dt} = \sum_{i=1}^m \gamma_{ik} \omega_i, \quad \gamma_{ik} = \beta_{ik} - \alpha_{ik}, \quad k = \overline{1, n}. \quad (1.2)$$

Здесь  $\omega_i$  – скорость  $i$ -й реакции. Обычно считается

$$\omega_i = k_i \prod_{k=1}^n C_k^{\alpha_{ik}}, \quad i = \overline{1, m}, \quad (1.3)$$

где  $k_i$  – константа скорости реакции.

В схеме (1.1) участвуют два конечных множества: множество  $A = \{A_1, \dots, A_n\}$  – веществ, и множество  $B = \{b_1, \dots, b_m\}$  – самих реакций. Тот факт, что  $\alpha_{ik}$  единиц вещества  $A_k$  вступает в реакцию  $b_i$ , обозначим стрелкой, идущей от вершины  $A_k$  к вершине  $b_i$  с весовым коэффициентом  $\alpha_{ik}$ . Аналогично с помощью стрелок, идущих от вершины  $b_i$  к вершине  $A_k$ , будем отображать, что  $\beta_{ik}$  единиц вещества  $A_k$  является продуктом реакции  $b_i$ . В результате получаем конечный ориентированный двудольный граф  $\Gamma$ . Каждой вершине  $A_k$  поставим в соответствие функцию концентрации  $C_k(t)$ , вершине  $b_i$  – функцию скорости  $\omega_i(t, C)$ . Тогда кинетическая модель (1.2) представляется системой дифференциальных уравнений на графе  $\Gamma$  [1]:

<sup>1</sup>Аспирант кафедры математического моделирования, Стерлитамакская государственная педагогическая академия, г. Стерлитамак; zhenja05@rambler.ru.

<sup>2</sup>Старший преподаватель кафедры математического моделирования, Стерлитамакская государственная педагогическая академия, г. Стерлитамак; alb-bai@rambler.ru.

<sup>3</sup>Заведующая кафедрой математического моделирования, Стерлитамакская государственная педагогическая академия, г. Стерлитамак; mustafina\_SA@rambler.ru

$$\frac{dC_k}{dt} = \sum_{i=1}^m \gamma_{ik} \omega_i(t, C), \quad k = \overline{1, n}. \quad (1.4)$$

При этом функции  $\omega_i(t, C)$  непрерывны по  $t$  и  $C$  ( $t \geq 0$ ) и непрерывно дифференцируемы по  $C$ , причем

$$\omega_i(t, C) \geq 0 \quad \text{при} \quad t \geq 0, C_k \geq 0, \quad k = \overline{1, n}. \quad (1.5)$$

## 2. Свойства решений уравнений на графах

Основываясь на свойствах из теории двудольных графов, сформулируем и обоснуем некоторые утверждения для полученной системы (1.4).

$A$ -вершину  $A_k$  графа  $\Gamma$  будем называть непосредственно предшествующей  $B$ -вершине  $b_i$ , если  $\alpha_{ik} > 0$ . Аналогично вершина  $b_i$  называется непосредственно предшествующей вершине  $A_k$ , если  $\beta_{ik} > 0$ .

Функция  $\omega_i(t, C)$  подчинена вершине  $A_k$ , если  $\omega_i(t, C) = 0$  при  $C_k = 0$ . Таким образом, все функции  $\omega_i(t, C)$  подчинены всем  $A$ -вершинам непосредственно предшествующим вершине  $b_i$ .

Уравнения (1.4) будем рассматривать при неотрицательных начальных значениях искомых функций

$$C_k(0) = C_k^0 \geq 0, \quad k = \overline{1, n}. \quad (2.1)$$

**Т е о р е м а 2.1.** Если  $C_k^0 > 0$ ,  $g_k(t) \geq 0$  ( $k = \overline{1, n}$ ), то гладкое решение задачи (1.4), (2.1) положительно:

$$C_k(t) > 0 \quad (t \geq 0; k = \overline{1, n}) \quad (2.2)$$

на интервале, где это решение существует.

**Д о к а з а т е л ь с т в о.** Докажем методом от противного. Предположим, что решение существует на интервале  $[0, T]$  и утверждение (2.2) не имеет места. Тогда компонента  $C_k(t)$  обращается в нуль при некотором  $k$ . Пусть  $t_0 \in (0, T)$  – наименьшее  $t$ , при котором  $C_k(t) = 0$ , так что

$$C_s(t) > 0 \quad (0 \leq t < t_0; s = \overline{1, n}), \quad C_k(t_0) = 0.$$

Выделим в системе (1.4) уравнение с номером  $k$  и перепишем его в виде

$$\frac{dC_k}{dt} = a_k(t)C_k + b_k(t), \quad (2.3)$$

где обозначено

$$a_k(t) = \frac{1}{C_k} \sum_i \gamma_{ik} \omega_i(t, C); \quad (2.4)$$

$$b_k(t) = \sum_i \gamma_{ik} \omega_i(t, C), \quad (2.5)$$

причем суммирование в (2.4) проводится по всем  $i$ , для которых  $\gamma_{ik} < 0$ , а в (2.5) по всем  $i$ , для которых  $\gamma_{ik} \geq 0$ . Функция  $a_k(t)$  непрерывна и ограничена в интервале  $[0, T]$ .

Действительно, из  $\gamma_{ik} < 0$  вытекает  $\alpha_{ik} > 0$  и, следовательно,  $\omega_i$  подчинена вершине  $A_k$ , т.е.

$$\omega_i(t, C(t)) = \varphi_{ik}(t)C_k(t) \quad (2.6)$$

в каждом из слагаемом (2.4). Далее, в интервале  $[0, t_0]$ , очевидно,  $b_k(t) \geq 0$ . Из (2.3) имеем

$$C_k(t) = C_k(0)\exp \int_0^t a_k(s)ds + \int_0^t b_k(s)\exp \int_s^t a_k(\tau)d\tau ds \quad (2.7)$$

и, следовательно,  $C_k(t_0) > 0$ , что противоречит предположению. Теорема доказана.

**С л е д с т в и е 2.1.** Если  $C_k^0 \geq 0$   $k = \overline{1, n}$ , то гладкое решение задачи (1.4), (2.1) неотрицательно:  $C_k(t) \geq 0$  ( $t \geq 0; k = \overline{1, n}$ ) на интервале, где это решение существует.

Для дальнейших исследований свойств решения введем в рассмотрение линейные формы

$$L_i(\lambda) = \sum_{k=1}^n \gamma_{ik} \lambda_k \quad i = \overline{1, m},$$

связанные с графом  $\Gamma$ :  $\gamma_{ik} = \beta_{ik} - \alpha_{ik}$ .

**Л е м м а 2.1.** Пусть  $C(t)$  – решение задачи (1.4), (2.1). Тогда если  $\lambda = (\lambda_1, \dots, \lambda_n)$  является решением системы неравенств

$$L_i(\lambda) \leq 0 \quad i = \overline{1, m}, \quad (2.8)$$

то функция

$$\vartheta(t) = \sum_{k=1}^n \lambda_k C_k(t) \quad (2.9)$$

является невозрастающей функцией  $t$ .

**Д о к а з а т е л ь с т в о.** Из (2.9), (1.4), (2.8) следует

$$\frac{d\vartheta}{dt} = \sum_{k=1}^n \lambda_k \frac{dC_k}{dt} = \sum_{i=1}^m L_i(\lambda) \omega_i(t, C) \leq 0,$$

так как  $\omega_i(t, C) \geq 0$  ввиду  $C_k \geq 0$  ( $i = \overline{1, m}, k = \overline{1, n}$ ).

Очевидно, если вместо (2.8)  $\lambda = (\lambda_1, \dots, \lambda_n)$  удовлетворяет неравенствам противоположного смысла ( $L_i(\lambda) \geq 0$ ), то функция (2.9) будет неубывающей функцией  $t$ . Если  $\lambda = (\lambda_1, \dots, \lambda_n)$  является решением системы уравнений

$$L_i(\lambda) = 0, \quad i = \overline{1, m}, \quad (2.10)$$

то  $\vartheta(t) = \text{const}$ .

**Т е о р е м а 2.2. (Априорная оценка.)** Пусть существует неотрицательное решение системы неравенств (2.8):

$$\lambda_k \geq 0, \quad k = \overline{1, n},$$

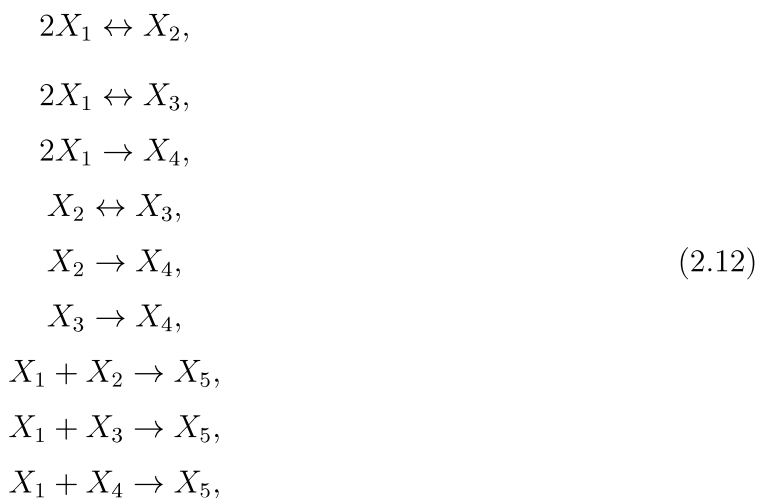
причем  $\lambda_l \geq 1$ . Пусть  $C(t)$  – решение системы (1.4), (2.1). Тогда имеет место оценка

$$0 \leq C_l(t) \leq \sum_{k=1}^n \lambda_k C_k^0. \quad (2.11)$$

**Т е о р е м а 2.3. (Теорема существования.)** Если существует положительное решение:  $\lambda_k > 0$  ( $k = \overline{1, n}$ ) системы неравенств (2.8) (или уравнений (2.9)), то решение задачи (1.4), (2.1) с произвольными неотрицательными начальными данными существует на полуоси  $t > 0$ .

**Д о к а з а т е л ь с т в о.** Умножив положительное решение системы (2.8) на достаточно большую константу, всегда можно получить решение, удовлетворяющее условиям  $\lambda_k \geq 1$ ,  $k = \overline{1, n}$ . Тогда для любого  $l$  ( $l = \overline{1, n}$ ) имеет место оценка (2.11). Таким образом решение существует во всей области  $t > 0$ . Теорема доказана.

**П р и м е р 2.1.** Совокупность химических превращений, описывающих реакцию димеризации  $\alpha$ -метилстирола представляется следующей схемой стадий



где  $X_1$  –  $\alpha$ -метилстирол,  $X_2$  –  $\alpha$ -димер,  $X_3$  –  $\beta$ -димер,  $X_4$  – циклический димер,  $X_5$  – тримеры.

Согласно закону действующих масс кинетические уравнения, соответствующие схеме химических превращений, для процесса димеризации  $\alpha$ -метилстирола (2.12) можно выразить уравнениями:

$$\begin{aligned} \omega_1(C, T) &= k_1(T)C_1^2 - k_{10}(T)C_2, \\ \omega_2(C, T) &= k_2(T)C_1^2 - k_{11}(T)C_3, \\ \omega_3(C, T) &= k_3(T)C_1^2, \\ \omega_4(C, T) &= k_4(T)C_2 - k_{12}(T)C_3, \\ \omega_5(C, T) &= k_5(T)C_2, \\ \omega_6(C, T) &= k_6(T)C_3, \\ \omega_7(C, T) &= k_7(T)C_1C_2, \\ \omega_8(C, T) &= k_8(T)C_1C_3, \\ \omega_9(C, T) &= k_9(T)C_1C_4, \end{aligned} \quad (2.13)$$

где константы скоростей  $k_s(T)$ ,  $s = \overline{1, 12}$ , зависят от температуры  $T$ , исходя из уравнения Аррениуса:

$$k_s(T) = k_s^0 \exp\left(-\frac{E_s}{RT}\right).$$

Кинетическая модель процесса димеризации  $\alpha$ -метилстирола представляется системой:

$$\frac{dx_i}{dt} = \frac{F_i(x, T) - x_i F_n(x, T)}{N}, \quad \text{где } F_i = \sum_{k=1}^9 \gamma_{ik} \varpi_k, \quad \varpi_k = \frac{\omega_k}{C_0}, \quad i = \overline{1, 5}; \quad (2.14)$$

$$\frac{dN}{dt} = F_n(x, T), \quad \text{где } N = \frac{C}{C_0},$$

с начальными условиями:

$$x_i(0) = x_i^0, \quad i = \overline{1, 5}; \quad N(0) = 1. \quad (2.15)$$

Решение кинетической модели (1.2) существует (теорема 2.3.), в силу теоремы 2.1. переменная  $N > 0$  на полуоси  $t > 0$ . Учитывая, что кинетическая модель (2.14) получена из (1.2) равносильными преобразованиями, можно сделать вывод, что решение кинетической модели (2.14) существует.

### 3. Математическая модель процесса в РИС на двудольном графе

Система (1.2) представляет кинетическую модель реакции. При составлении математического описания реактора идеального смешения (РИС) она дополняется уравнением теплового баланса:

$$C_p C_0 \frac{dT}{dt} = \sum_{j=1}^m Q_j \omega_j - \alpha S (T - T_0), \quad (3.1)$$

где  $C_p$  – мольная теплоемкость реакционной среды,  $Q_j$  – тепловой эффект  $j$ -й реакции,  $\alpha$  – коэффициент теплоотдачи,  $S$  – удельная поверхность теплообмена,  $T$  – температура в реакторе в момент времени  $t$ ,  $T_0$  – температура хладагента.

Обозначим  $u_i = C_i$ ,  $i = \overline{1, n}$ ,  $u_{n+1} = C_p(T - T_0)$ ,  $\varpi_{m+1} = \frac{\alpha S}{C_0}(T - T_0)$ .

Тогда уравнения (1.2), (3.1) примут вид:

$$\frac{du_k}{dt} = \sum_{i=1}^m \gamma_{ik} \varpi_i, \quad k = \overline{1, n}, \quad \frac{du_{n+1}}{dt} = \sum_{j=1}^m Q_j \varpi_j - \varpi_{m+1}. \quad (3.2)$$

Таким образом, к множеству  $A = \{u_1, \dots, u_n, u_{n+1}\}$  добавляется вершина  $u_{n+1}$ , отвечающая за температуру, и к множеству  $B = \{\varpi_1, \dots, \varpi_m, \varpi_{m+1}\}$  добавляется вершина  $\varpi_{m+1}$ , отвечающая за скорость изменения температуры.

Построим двудольный граф реакций для процесса димеризации  $\alpha$ -метилстирола в РИС. Система (2.14) дополняется уравнением теплового баланса:

$$C_p \frac{dT}{dt} = \sum_{j=1}^9 Q_j \varpi_j + \frac{\alpha S}{C_0} (T_0 - T). \quad (3.3)$$

Обозначим  $u_k = C_k$ ,  $u_{n+1} = -C_p(T_0 - T)$ ,  $\omega_{m+1} = -\frac{\alpha S}{C_0}(T_0 - T)$ . Тогда математическая модель процесса примет вид:

$$\frac{du_k}{dt} = \sum_{i=1}^9 \gamma_{ik} \varpi_i, \quad k = \overline{1, 5}, \quad \frac{du_6}{dt} = \sum_{j=1}^9 Q_j \varpi_j - \varpi_{10}. \quad (3.4)$$

Основная идея описания схемы реакций с помощью двудольных графов состоит в том, чтобы связать свойства решений системы (1.4) с геометрическими свойствами графа. Многие важные свойства решений прямой задачи химической кинетики определяются только геометрией графа и не зависят от частного вида функций уравнений модели.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вольперт А.И., Худяев С.И. Анализ в классах разрывных функций и уравнения математической физики. – М.: Наука, 1975. – 394 с.

# The problem of modelling catalytic processes with varying reaction volume and the properties of solutions

© E. V. Stepashina<sup>4</sup>, A. I. Baitimerova<sup>5</sup>, S. A. Mustafina<sup>6</sup>

**Abstract.** In this paper, the mathematical model of chemical process for IMR bipartite graph is developed. The existence of solutions of a kinetic model of the process dimerization  $\alpha$ -methylstyrene is proved based on the theory Graphs.

**Key Words:** differential equations on graphs, bipartite graphs reactions.

---

<sup>4</sup>Postgraduate student of mathematical modelling, Sterlitamak State Pedagogical Academy, Sterlitamak; zhenja05@rambler.ru.

<sup>5</sup>Lecturer of mathematical modelling, Sterlitamak State Pedagogical Academy, Sterlitamak; albai@rambler.ru.

<sup>6</sup>Head of mathematical modelling chair, Sterlitamak State Pedagogical Academy, Sterlitamak; mustafina\_SA@rambler.ru