

УДК 517.9

## Исследование устойчивости некоторого решения системы кинетических уравнений химической реакции

© О. С. Язовцева<sup>1</sup>, Т. Ф. Мамедова<sup>2</sup>, И. М. Губайдуллин<sup>3</sup>

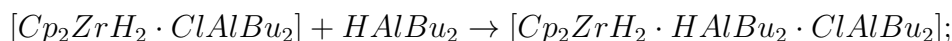
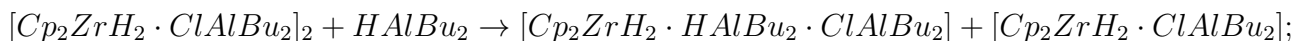
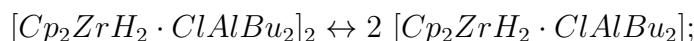
**Аннотация.** В статье рассматривается математическая модель химической реакции гидроалюминирования олефинов. Исследуется асимптотическая устойчивость ненулевого положения равновесия данной системы. Подход основан на использовании метода сравнения Е.В. Воскресенского и покомпонентно асимптотической эквивалентности по Брауеру исследуемой системы и некоторой линейной системы. Показано, что положение равновесия асимптотически неустойчиво по отдельным компонентам.

**Ключевые слова:** математическое моделирование, реакция гидроалюминирования олефинов, покомпонентно асимптотическая эквивалентность по Брауеру, асимптотическая устойчивость по части переменных, метод сравнения

### 1. Постановка задачи

Математическое моделирование в химических технологиях часто приводит к работе с нелинейными обыкновенными дифференциальными уравнениями. Поскольку поиск аналитического решения чаще всего затруднен, актуальность приобретает вопрос о качественном исследовании моделей химическо-технологических процессов.

Рассмотрим систему кинетических уравнений химической реакции гидроалюминирования олефинов, которая протекает по следующей схеме [1]:



Обозначим концентрации веществ  $[Cp_2ZrH_2 \cdot ClAlBu_2]_2$ ,  $[Cp_2ZrH_2 \cdot ClAlBu_2]$ ,  $HAlBu_2$ ,  $[Cp_2ZrH_2 \cdot HAlBu_2 \cdot ClAlBu_2]$  через  $v_1$ ,  $v_2$ ,  $v_3$ ,  $v_4$ , соответственно.

Составим математическую модель, соответствующую выбранной части реакции [2]:

$$\begin{cases} \frac{dv_1}{dt} = -k_1v_1 + k_2v_2^2 - k_3v_1v_3; \\ \frac{dv_2}{dt} = 2k_1v_1 - 2k_2v_2^2 + k_3v_1v_3 - k_4v_2v_3; \\ \frac{dv_3}{dt} = -k_3v_1v_3 - k_4v_2v_3; \\ \frac{dv_4}{dt} = k_3v_1v_3 + k_4v_2v_3. \end{cases} \quad (1.1)$$

Так как концентрации веществ являются неотрицательными и ограниченными величинами, то решения системы (1.1) будем рассматривать на множестве  $0 \leq v_i \leq 1, i = \overline{1,4}$  при всех  $t \geq 0$ .

<sup>1</sup> Аспирант кафедры прикладной математики, дифференциальных уравнений и теоретической механики, ФГБОУ ВО «МГУ им. Н. П. Огарёва», г. Саранск; kurinaos@gmail.com

<sup>2</sup> Профессор кафедры прикладной математики, дифференциальных уравнений и теоретической механики, ФГБОУ ВО «МГУ им. Н. П. Огарёва», г. Саранск; mamedovatf@yandex.ru

<sup>3</sup> Старший научный сотрудник лаборатории математической химии Института нефтехимии и катализа РАН, профессор кафедры технологии нефти и газа Уфимского государственного нефтяного технического университета, г. Уфа; irekmars@mail.ru

Практическое значение имеет исследование асимптотической устойчивости по части переменных некоторого нетривиального положения равновесия  $v^*$ , соответствующего положению химического равновесия системы (1.1).

Математическая модель представляет собой систему нелинейных дифференциальных уравнений вида (1.1), в которой матрица линейного приближения является вырожденной. Следовательно, для исследования подобной системы на устойчивость не подходит первый метод Ляпунова, так как поведение первого линейного приближения системы неизвестно [3]. Для исследования поведения решений системы вида (1.1) применим метод сравнения Е.В. Воскресенского [4]-[7].

## 2. Исследование асимптотической устойчивости положения равновесия по части переменных методом сравнения Е.В. Воскресенского

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).

Запишем систему (1.1) в виде

$$\frac{dv}{dt} = Av + g(v), \quad (2.1)$$

где  $v = \text{colon}(v_1, v_2, v_3, v_4)$ ,

$$A = \begin{pmatrix} -k_1 & 0 & 0 & 0 \\ 2k_1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (2.2)$$

$$g(v) = \begin{cases} k_2 v_2^2 - k_3 v_1 v_3; \\ 2k_2 v_2^2 + k_3 v_1 v_3 - k_4 v_2 v_3; \\ -k_3 v_1 v_3 - k_4 v_2 v_3; \\ k_3 v_1 v_3 + k_4 v_2 v_3. \end{cases} \quad (2.3)$$

Положение химического равновесия  $v^*$  найдем как решение уравнения

$$Av + g(v) = 0. \quad (2.4)$$

Для исследования устойчивости нетривиального положения равновесия  $v^*$ , сделаем в системе (2.1) замену  $v = x + v^*$ , получим:

$$\frac{dx}{dt} = Ax + f(x), \quad (2.5)$$

где

$$f(x) = Av^* + g(x + v^*) = Av^* + \begin{pmatrix} k_2(x_2 + v_2^*)^2 - k_3(x_1 + v_1^*)(x_3 + v_3^*) \\ -2k_2(x_2 + v_2^*)^2 + k_3(x_1 + v_1^*)(x_3 + v_3^*) - k_4(x_2 + v_2^*)(x_3 + v_3^*) \\ -k_3(x_1 + v_1^*)(x_3 + v_3^*) - k_4(x_2 + v_2^*)(x_3 + v_3^*) \\ k_3(x_1 + v_1^*)(x_3 + v_3^*) + k_4(x_2 + v_2^*)(x_3 + v_3^*) \end{pmatrix}. \quad (2.6)$$

Так как  $f(0) \equiv 0$ , то система (2.5) имеет тривиальное решение  $x \equiv 0$ . Исследуем тривиальное решение системы (2.5) на асимптотическую устойчивость по части переменных. Представим систему (2.6) в виде:

$$\frac{dx}{dt} = (A + M)x + h(x), \quad (2.7)$$

где  $h(x) = f(x) - Mx$ ,

$$M = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (2.8)$$

Так как в окрестности положения равновесия  $v^*$  решения системы (2.1) ограничены, то функция  $h(x)$  на решениях системы (2.1) так же является ограниченной.

В качестве системы сравнения выберем систему

$$\frac{dy}{dt} = (A + M)y, \quad (2.9)$$

Для системы (2.7) проверим выполнение условий теоремы 1.6.5 из работы [5].

Фундаментальная матрица  $Y(t)$  и обратная к ней для системы сравнения (2.9) имеют вид

$$Y(t) = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} \frac{e^{-k_1 t}(k_1+1)}{k_1} & 0 & 0 & 0 \\ e^{-k_1 t} & e^t & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e^t & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e^t \end{pmatrix}, \quad Y^{-1}(t) = \begin{pmatrix} -\frac{2e^{-k_1 t} k l}{k_1+1} & 0 & 0 & 0 \\ \frac{2k_1 e^{-t}}{k_1+1} & e^{-t} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e^{-t} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e^{-t} \end{pmatrix}.$$

Определим эталонные функции сравнения  $\mu_i(t)$  и  $m_i(t)$  из неравенств вида

$$\mu_i(t) \geq \max_j |y_{ij}(t)|, \quad m_i(t) \geq \max_{j \in M_0} \{ \max |y_{ij}(t)|, \mu_i(t) \}, \quad t \geq 0, \quad i \in M_0 = \{2, 3, 4\}.$$

Получим

$$\mu_i(t) = c_i e^t, \quad m_i(t) = d_i e^t, \quad i \in M_0,$$

где  $c_i, d_i$  – вещественные константы.

Проверим сходимость интегралов вида

$$I_i = \int_{t_0}^t \sum_{j \in N, k \in B} |y_{ik}(t) y^{jk}(s)| \lambda_j(c_0 m(s)) ds + \int_t^{+\infty} \sum_{j \in N, k \in M} |y_{ik}(t) y^{jk}(s)| \lambda_j(c_0 m(s)) ds, \quad i \in M_0 \quad (2.10)$$

здесь  $B = N \setminus M$ ,  $M = M_0$ .

В качестве мажорант выберем функции

$$\lambda_j(z_2, z_3, z_4) = C + D(z_2^{0,5} + z_3^{0,5} + z_4^{0,5}), \quad j = \overline{1, n},$$

где  $C, D$  – вещественные константы.

Тогда

$$|h_j(x)| \leq \lambda_j(z_2, z_3, z_4) \quad \text{при всех } t \geq 0, \quad z_i = |x_i|, \quad i \in M_0.$$

Следовательно, для интегралов (2.8) справедливы оценки

$$I_i \leq de^{-0.5t} < +\infty, \quad t \geq 0, \quad i \in M_0,$$

где  $d$  – вещественная константа.

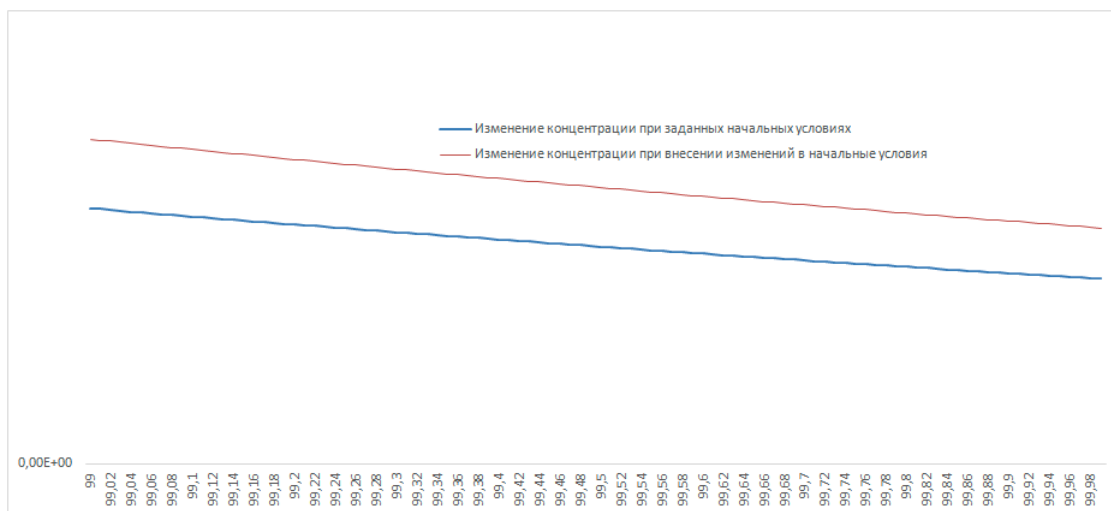
Так как условия теоремы 1.6.5 из работы [5] выполнены и решения системы (2.9) неустойчивы по  $y_2$ ,  $y_3$  и  $y_4$ , то поведение решений системы (2.7) покомпонентно асимптотически эквивалентно по Брауеру поведению решений системы (2.9) и тривиальное решение (2.7) является неустойчивым по переменным  $x_2$ ,  $x_3$  и  $x_4$ . Следовательно, положение равновесия  $v^*$  системы (2.1) асимптотически неустойчиво по переменным  $v_2$ ,  $v_3$ ,  $v_4$ .

### 3. Численное моделирование изменения концентраций веществ

Для численного моделирования концентраций веществ системы (1.1) использована модификация Мерсона метода Рунге-Кутты [8], [9]. Для выбранной реакции константы скоростей химических реакций в системе (1.1) принимают значение:

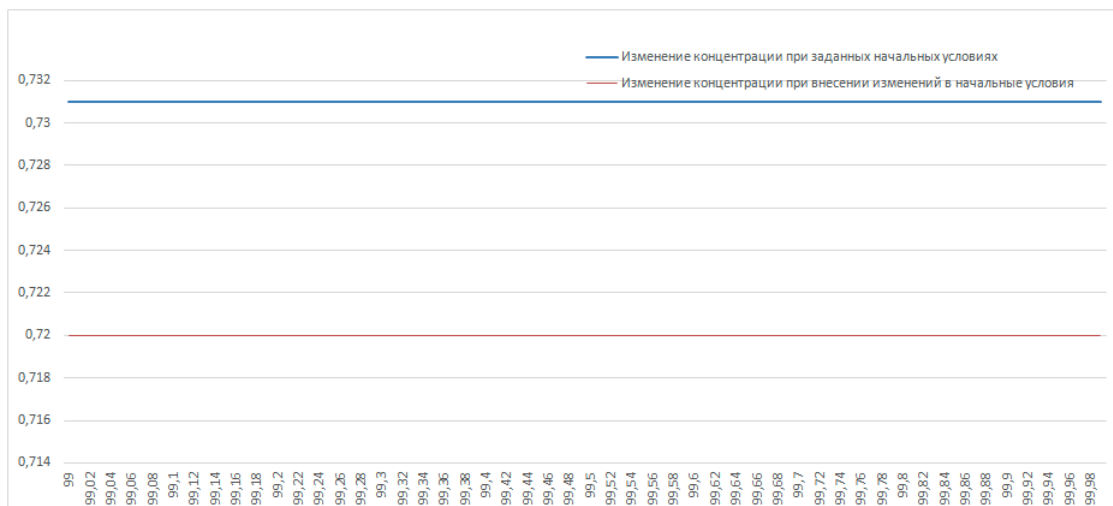
$$k_1 = 0.2, \quad k_2 = 0.17, \quad k_3 = 3.5, \quad k_4 = 0.7.$$

На графике приведены результаты численного моделирования концентраций веществ  $[Cp_2ZrH_2 \cdot ClAlBu_2]$ ,  $[HAlBu_2]$  и  $[Cp_2ZrH_2 \cdot HAlBu_2 \cdot ClAlBu_2]$  при начальных данных  $v(0) = (0.086, 0, 0.903, 0.011)$  и  $\tilde{v}(0) = (0.09, 0, 0.9, 0.01)$ .



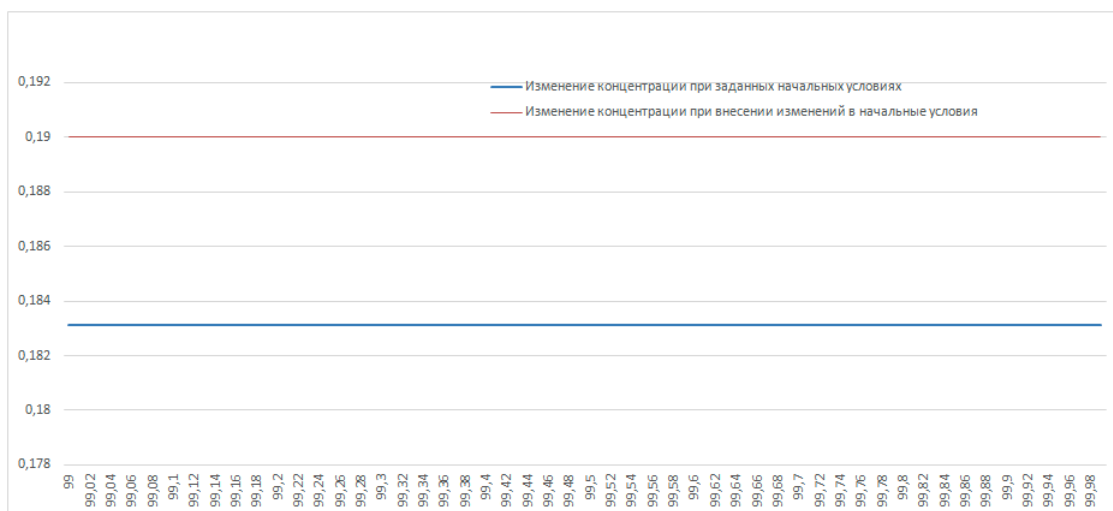
Р и с у н о к 3.1

Численное значение  $v_2$  – концентрации вещества  $[Cp_2ZrH_2 \cdot ClAlBu_2]$



Р и с у н о к 3.2

Численное значение  $v_3$  – концентрации вещества  $[HAlBu_2]$



Р и с у н о к 3.3

Численное значение  $v_4$  – концентрации вещества  $[Cp_2ZrH_2 \cdot HAlBu_2 \cdot ClAlBu_2]$

Как видно из графиков решений  $v_2(t)$ ,  $v_3(t)$ ,  $v_4(t)$  при внесении малых изменений в начальных условиях асимптотически не приближаются друг к другу, то можно сделать вывод о неустойчивости исследуемых решений.

## 4. Заключение

Численный эксперимент подтверждает результаты, полученные с помощью метода Е.В. Воскресенского, об асимптотической неустойчивости положения равновесия системы кинетических уравнений химической реакции.

Качественное исследование на устойчивость нетривиального решения системы кинетических уравнений химической реакции гидроалюминирования олефинов согласуется с полученными практическими результатами.

Из отсутствия асимптотической устойчивости по части переменных, соответствующих определенным продуктам реакции, следует значительное влияние колебаний начальных концентраций реагента на выход целевого продукта. Таким образом, даже незначительный технологический сбой в подаче исходных материалов может привести к значительным отклонениям выхода продукта реакции от ожидаемого.

Дата поступления 30.11.2016

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коледина К. Ф., Губайдуллин И. М., “Определение кинетических параметров частной реакции гидроалюминирования олефинов диизобутилалюминийхлоридом ( $\text{ClAlBu}_2$ ) в каталитических условиях”, *Вестник Башкирск. ун-та.*, 2008, № 3(1).
2. Сайфуллина Л. Ф., Губайдуллин И. М., Еникеев М. Р., *Информационно-аналитическая система обратных задач химической кинетики.*, Учебное пособие, РИО БашГУ, Уфа, 2011.
3. Ляпунов А. М., *Общая задача об устойчивости движения*, М.:Л.5 Гостехиздат, 1950, 471 с.
4. Воскресенский Е. В., *Методы сравнения в нелинейном анализе*, Саранск: Изд-во Сарат. Ун-та, 1990, 224 с.
5. Воскресенский Е. В., *Асимптотические методы: теория и приложения*, Саранск: СВМО, 2000, 300 с.
6. Мамедова Т. Ф., Ляпина А. А., “Алгоритм исследования моделей нелинейной динамики”, *Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Физико-математические науки.*, 2013, № 3(27), 48-57.
7. Мамедова Т. Ф., Егорова Д. К., Десяев Е. В., “Анализ устойчивости математической модели Лукаса по части переменных”, *Журнал Средневолжского математического общества*, **17:3** (2015), 30-36.
8. Augustine S. Chai, “Modified Merson’s integration algorithm which saves two evaluations at each step”, *SIMULATION*, **22:3** (1974), 90-92.
9. Тихонова М. В., Губайдуллин И. М., Спивак С. И., “Численное решение прямой кинетической задачи методами Розенброка и Мишельсена для жестких систем дифференциальных уравнений”, *Журнал Средневолжского математического общества*, **12:2** (2010), 26-33.

# Investigation of the stability of a nontrivial solution of the system of kinetic equations of chemical reaction

© O. S. Yazovtseva<sup>4</sup>, T. F. Mamedova<sup>5</sup>, I. M. Gubaidullin<sup>6</sup>

**Abstract.** The article deals with a mathematical model of olefins' hydroaluminizing chemical reaction. The authors investigate asymptotic stability of non-zero equilibrium position of the system. The approach is based on the comparison method of E.V. Voskresensky and on Brower component-wise asymptotic equivalence of examined system and some linear system. It is shown that the equilibrium position is asymptotically stable in the first component and unstable with respect to the rest of the components.

**Key Words:** mathematical modeling, reaction of hydroaluminizing olefins, Brower component-wise asymptotic equivalence, asymptotic stability with respect to some variables, comparison method

---

<sup>4</sup> Postgraduate student of Applied Mathematics, Differential Equations and Theoretical Mechanics Department, Ogarev Mordovia State University, Saransk; kurinaos@gmail.com

<sup>5</sup> Professor of Applied Mathematics, Differential Equations and Theoretical Mechanics Department, Saransk; mamedovatf@yandex.ru

<sup>6</sup> Senior Researcher of Mathematical Chemistry Laboratory, Institute of Petrochemistry and Catalysis of Russian Academy of Sciences, Ufa; professor of Petroleum and Gas Technology Department, Ufa State Petroleum Technological University, Ufa; irekmars@mail.ru