Введение При анализе сложных моделей химической кинетики часто применяется принцип квазистационарности Боденштейна-Семенова [1], позволяющий упростить динамическую модель реакции за счет предположений о постоянстве концентраций некоторых реагентов. При этом может быть потеряна часть информации о кинетических особенностях исследуемого процесса. В связи с этим представляет интерес исследовать стационарные и нестационарные свойства различных реакций с учетом использования различных вариантов гипотезы квазистационарности в широком диапазоне кинетических параметров. В работах [2, 3] нами введены понятия «полного» и «расширенного» кинетических портретов, основанные на анализе и построении кинетических зависимостей для обратимой реакции не только при положительных, но и при отрицательных значениях ее скорости с учетом различных преобразований координат. Анализ и построение таких кинетических портретов позволяет осуществить более глубокую проверку правильности выбора предполагаемой стадийной схемы реакции. Для многих классических механизмов каталитических реакций основой является двухстадийная схема [1]. Ниже исследованы особенности ее кинетического поведения для всех возможных значений кинетических параметров (полный кинетический портрет). Показано, что при этом возможны необычные кинетические эффекты - особые точки и сложнопериодические и квазихаотические колебания, аналогичные инвариантам динамических моделей типа Лоренца [4], Диксона [5] и Спротта [6, 7], рассмотренных нами в работах [8-11]. Результаты и их обсуждение Динамика классической двухстадийной каталитической реакции 1) A+K=AK, 2) AK=K+B (1) в открытой изотермической системе (реакторе идеального перемешивания) описывается тремя нелинейными обыкновенными дифференциальными уравнениями (ОДУ) A¢=-k1Az+k-1x+q0A0-qA, B¢=k2x-k-2zB+q0B0-qB, x¢= k1Az-k-1x- k2z+k-2zB, (2) где A0, A и B0, B - концентрации основных веществ A и B на входе и выходе реактора, Z и X - концентрации свободных K и занятых промежуточным веществом AK центров на поверхности катализатора z=1-x, q0 и q - объемная скорость подачи реационной смеси на входе и выходе реактора, k1, k2, k-1, k-2 - константы скоростей стадий. Система (2) не интегрируется в квадратурах. Исследуем качественно ее поведение для трех случаев: два возможных варианта квазистационарности по основным или промежуточным веществам (упрощенные, редуцированные модели) и без предположения о квазистационарности (полная модель). Случай 1 (упрощенная одномерная модель) Допустим, что при исследовании модели (2) принимается гипотеза квазистационарности по основным веществам, т.е. считается справедливым приближенное равенство A¢ » B¢ » 0. Как следствие, в таких случаях предполагается, что концентрации основных веществ остаются постоянными в течение всей реакции. Это вносит дополнительную погрешность в свойства модели и ведет к потере информации. При таком подходе модель (2) настолько упрощается, что становится линейной (по промежуточному веществу) x¢ = k1Az-k-1x-k2z+ k-2zB, где A=B=Const. Соответственно она описывает монотонное движение x(t) к единственному и устойчивому стационарному состоянию. При детальных исследованиях следует учитывать, что квазистационарность по основным веществам не означает, что их концентрации строго постоянны, т.к. они связаны с переменными концентрациями промежуточных веществ соотношениями A»(k-1x+q0A0)/(k1z+q), B»(k2x+q0B0)/(k-2z+q). (3) С учетом (3) система ОДУ (2) упрощается до одномерной, но существенно нелинейной x¢» (ax2-bx+c)/(dx2-ex+h) = (ax2-bx+c)/[(x-s1)(x-s2)] º f(x)/g(x), (4) где a= k-2q0A0k1+k-2k-1q+k1q0B0k-2+k1k2q, b= k-2k-1q+ k-1q2+ qq0A0k1+ k2q2+ 2k-2q0A0k1+ k1k2q+ 2k1q0B0k-2+ qq0B0k-2, c= k-2q0A0k1+qq0A0k1+ k1q0B0k-2+ qq0B0k-2, d= k1k-2, e= (k1+q)k-2+ k1(k-2+q), h=(k1+q)(k-2+q), s1=1+q/k1. s2=1+q/k-2, (k-2¹0). Упрощенная модель (4) в отличие от полной модели (2) интегрируется и ее общее решение имеет вид C = t+{(aS -b)lnf-2ax- 2[-abS + 2a(as1s2-c)+ b2] arctg[(2ax-b)/E]/E}/2a2, (5) здесь C - константа интегрирования, S= s1+s2, D º b2-4ac, E º -D1/2. С точки зрения классической теории динамических систем нелинейные одномерные ОДУ допускают более сложные зависимости, характеризующиеся множественностью и неустойчивостью с.с., которые могут обуславливать появление различных кинетических эффектов (гистерезисы, петли и др.). Кроме того, существенной особенностью уравнения (4) является возможность обращения в нуль его знаменателя. Покажем, что это свойство, в сочетании с неустойчивостью, может быть причиной появления новых, неожиданных динамических эффектов. Стационарные состояния (с.с.). Находятся из уравнения f = 0 (кривая кратности [12]) при a¹0, g¹0. Отсюда f(0) = c = q0[A0k1(k-2+q)+B0k-2(k1+q)], f(1) = a-b+c = -(k-1+k2)q2, т.е.: a) при неотрицательных параметрах f(0)>0, f(1)0, D³0 и существует два положительных с.с., мнимых с.с. - нет. Меньший корень физичен 0 x¥,1 = (b-D1/2)/2a 1. При этом концентрации основных веществ тоже физичны (неотрицательны). Больший корень x¥,2 = (b+D1/2)/2a > 1 - нефизичен. b) при отрицательных параметрах могут существовать вещественные с.с. вне отрезка x¥Ï[0,1] или только мнимые с.с. при D0; например, при отрицательной скорости выходного потока q0, a,b,c могут быть отрицательными и могут существовать 2 физичных (a=0, D>=0), нефизичных (a>=0, D>=0) или мнимых (D0) с.с.; при a=0, b¹0 есть только одно с.с. x¥=c/b. При a=0, b=0, c¹0 с.с. нет (даже мнимых) с.с. Особые точки (о.т.). Это точки, в которых правые части ОДУ обращаются в бесконечность, т.е. не существуют. Они находятся из уравнения g = 0, откуда s1=1+q/k1 или s2=1+q/k-2, (k-2¹0). Первая о.т. существует всегда, а вторая только при k-2¹0. При положительной скорости выходного потока q о.т. находятся вне интервала [0,1]. При -k1"0 о.т. s1Î[0,1], а при -k-2"0 о.т. s2Î[0,1] одна или обе о.т. лежат внутри интервала. Классическое понятие динамической системы предполагает, что она не содержит о.т. В модели (4) это свойство не выполняется, поэтому она может демонстрировать необычную динамику [10, 11]. Например, в окрестности о.т., окруженной неустойчивым контуром, может возникать сложная динамика между неустойчивым с.с. и о.т. или двумя о.т. Устойчивость. Критерий неустойчивости (в случае общего положения) имеет вид l(x) = [(2ax-b)g-(2dx-e)f]/g2 > 0. (6) При подстановке в (6) координаты физичного с.с. второе слагаемое зануляется, одинаковые сомножители в числителе и знаменателе g ¹ 0 сокращаются, и критерий неустойчивости принимает простой вид (обращение в нуль дает кривую нейтральности [12]) l(x¥) = (2ax¥-b)/(dx¥2-ex¥+h) > 0. (7) Рассмотрим два подслучая, соответствующих положительным и отрицательным значениям q: a) при q>0 имеем a>0, b>0, c>0, d>0, e>0, h>0 и D>0 и единственное физичное с.с. x¥,1 = [b-D1/2]/2a устойчиво. Действительно после подстановки координат этого с.с. в (7) получим l(x¥,1) = -D1/2/g¥0, т.к. особые точки s1=1+q/k1, s2=1+q/k-2 находятся справа от 1, причем d>0 и g¥>0. Для второго, нефизичного с.с. x¥=(b+D1/2)/2a, l(x¥,2) = D1/2/g¥>0 и оно может быть и устойчивым и неустойчивым. Значит, при q>0 неустойчивость возможна только около нефизичных с.с. и о.т. Пример 1. При k1=5; k2=10; k-1=1; k-2=10; q0=1; q=2; A0=1; B0=0 стационарное уравнение f/g = (60-274x+170x2)/(84-130x+50x2) = 0. Имеются два с.с. x= (1.35, 0.26), A= (9.48, 0.22), B= (-8.98, 0.28) и оба они устойчивы l1=-496.39, l2=-3.46 - первое нефизично, второе - физично. О.т. s1 = 6/5, s2 = 7/5. При численном моделировании для начальных условий (н.у.) на отрезке [0,1] реализуется физичное устойчивое с.с. Для н.у. в интервале (1.2, 1.4), т.е. между двумя о.т. вокруг неустойчивого с.с. x¥ = 1.35 наблюдаются сложные колебания (программа ode113 пакета MatLab), рис. 1. Расчет показателя Ляпунова (программа mathds) дает отрицательное значение L= -27.6 (для ode113), что не подтверждает наличие «истинного» хаоса - поэтому будем называть его квазихаосом. Рис. 1 - Пример 1, зависимость x(t) при н.у. = 1.3 В необратимом случае k-1=k-2=0, a=k1k2q, b=qq0A0k1+k2q2+k1k2q, c=qq0A0k1, d=0, e=k1q, h= (k1+q)q. Итоговое уравнение запишется x¢» f/(h-ex). Остается одна о.т. s1=h/e=1+q/k1. Критерий неустойчивости примет вид l(x¥,1,2) = ±D1/2/(h-ex¥)>0 и выполним при q0. Пример 2. Аналогичная динамика возможна для необратимой реакции при k1=1; k2=2; k-1=0; k-2=0; q0=1; q=1/4; A0=1; B0=0. При этом также существуют два с.с. x = (0.36, 1.39), A= (1.12, -7.12), B= (2.88, 11.12), l1 = -2.32, l2 = -14.68 - оба с.с устойчивы. Первое - физично, второе - нефизично. О.т. s1 = 5/4, s2 - не существует. Колебания возможны около о.т., рис. 2. b) при q0 параметр d=k1k-2³0, но возможны любые знаки a, b, c, e, h, D и два вещественных или мнимых с.с., в т.ч. физичных и неустойчивых. О.т. s1=1+q/k1, s2=1+q/k-2 находятся слева от 1. Для первого с.с. l(x¥,1)=-D1/2/g¥>0 (неустойчиво) при g¥0, т.е. между о.т. Для второго с.с. l(x¥,2)=D1/2/g¥0 (устойчиво) при g¥0, т.е. между о.т. и g¥>0 (неустойчиво) вне о.т. Неустойчивость возможна в физичной области. Рис. 2 - Пример 2, зависимость x(t) при н.у. = 2 Пример 3. При k1=5; k2=10; k-1=1; k-2=10; q0=1; q= -2; A0=1;

B0=0; стационарное уравнение f/g = (40-14x-70x2)/(24-70x+ 50x2). Имеются два с.с. x = (-0.86, 0.66), A = (0.02, -5.32), B = (-0.52, 4.82), l1 = 0.88, l2 = 248.41 - оба с.с. неустойчивы. О.т. s1=3/5, s2 = 4/5. Численное решение показано на рис. 3 (программа ode23). Колебания (квазихаос) небольшой (по x) амплитуды возникают между неустойчивыми областями и о.т. при соответствующих н.у. Расчет показателя Ляпунова дает отрицательное значение L= -3.5 (для ode23), что не подтверждает наличие «истинного» хаоса - только квазихаос. Рис. 3 - Пример 3, зависимость x(t) при н.у. = 0.5 Вывод (для случая 1): реакция (1) в предположении квазистационарности по основным веществам, может описывать нерегулярные колебания небольшой амплитуды вблизи неустойчивых с.с. и о.т. - квазихаос. Рождение такого необычного режима происходит только при соответствующих начальных условиях проведения реакции, при которых кинетические зависимости пытаться «пересекать» непреодолимую (сингулярную) зону влияния о.т. Наличие о.т. на кинетических зависимостях является основной причиной экзотической динамики. Случай 2 (упрощенная двумерная модель) Допустим, что при исследовании модели (2) принимается гипотеза квазистационарности по промежуточному веществу, т.е. считается справедливым приближенное равенство x¢ » 0. Как следствие, в таких случаях предполагается, что концентрации промежуточных веществ остаются постоянными в течение протекания реакции. Это также вносит погрешность в свойства модели (2) и ведет к потере информации. При таком подходе модель (2) упрощается до двумерной линейной, т.к. включает два линейных (по основным веществам) ОДУ A¢= -k1Az+k-1x+q0A0-qA, B¢ = k2x-k-2zB+q0B0-qB, где x=Const, z=Const. Такая упрощенная модель также может демонстрировать только тривиальные свойства единственное и устойчивое с.с. и монотонное и колебательно-затухающее движение к нему. При детальных исследованиях следует учитывать, что квазистационарность по промежуточным веществам означает, что их концентрации связаны с переменными концентрациями основных веществ соотношениями x » (k1A+k-2B)/(k1A+k-2B+k-1+k2) (8) и система ОДУ (2) примет вид A¢=(k-1k-2B-k1k2A)/(k1A+k-2B+k-1+k2)+q0A0-qAºP, B¢=(k1k2A-k-1k-2B)/(k1A+k-2B+k-1+k2)+q0B0-qBºQ, (9) Эта двумерная модель близка к моделям хаоса Диксона [5] с особенностью в знаменателе и не интегрируется (явно) в квадратурах. Для подобных моделей в окрестности о. т. свойство регулярности нарушается и на них не распространяются базовые выводы теории динамических систем на плоскости. Поэтому, в таких системах также возможна экзотическая динамика. Исследуем ее качественно. Стационарные состояния определяются из решения системы двух алгебраических уравнений A¢=0, B¢=0 откуда A¢+B¢=0 и q0A0-qA+q0B0-qB=0, т.е. q0(A0+B0) = q(A +B) или B¥ = q0(A0+B0)/q - A¥. (10) Особые точки A*, B* определяются решениями уравнения R(A,B) = k1A+k-2B+k-1+k2 = 0. (11) Из (10) следует, что (A+B)¢=q0(A0+B0)-q(A+B) и B(t) = (A0+B0)[q0+(q-q0)exp(-qt)]/q -

A(t). (12) Подставляя (12) в (11) получим уравнение для координат особых точек A*= {{k-2{(A0+B0)[q0+(q-q0)exp(-qt)]/q}+k-1+k2}}/ (k-2-k1). (13) Как видно при t®¥, A*®[k-2{(A0+B0)q0/q}+ k-1+k2]/ (k-2-k1) и A* м.б. любого знака. Устойчивость определяется корнями характеристического уравнения l2-sl+D=0, где s = PA+QB 0, D= PAQB -QA PB > 0, PA= [-k1k2(k-2B+ k-1+k2)- k1k-1k-2B]/ (k1A+ k-2B+ k-1+k2)2-q, PB= [k-1k-2(k1A+k-1+k2)+k-2k1k2A]/ (k1A+ k-2B+ k-1+k2)2, QA= [k1k2(k-2B+k-1+k2)+ k1k-1k-2B]/ (k1A+k-2B+k-1+k2)2, QB= -k-1k-2(k1A+k-1+k2)-k-2k1k2A]/ (k1A+k-2B+k-1+k2)2-q. (14) Как видно величина s не меняет знака, что свидетельствует об отсутствии неустойчивости. Вывод (для случая 2): реакция (1) в предположении квазистационарности по промежуточным веществам, не может описывать хаос, т.к. описывающая ее нестационарное поведение система ОДУ (10) устойчива и кинетические зависимости являются монотонными или представляют собой затухающие колебания. Случай 3 (полная трехмерная модель) При отказе от использования гипотезы квазистационарности система (2) рассматривается полностью как трехмерная. В этом случае классическая теория динамических систем допускает любые кинетические зависимости (множественность с.с., автоколебания, хаос). Стационарные состояния. Анализ с.с. для случая 3 полностью аналогичен анализу с.с. для случая 1. С.с. определяются из трех алгебраических уравнений A¢=0, B¢=0, x¢=0, откуда следует q0(A0+B0)=q(A¥+B¥) - стационарный закон сохранения. Выражая из первых двух A и B соответственно и подставляя их в третье получим результирующее уравнение стационарности f(x)/g(x) = (ax2-bx+c)/[(x-s1)(x-s2)]=0, аналогичное стационарному уравнению для случая 1, см. правую часть уравнения (4), и аналогичные выводы, т.е.: a) при неотрицательных параметрах существует только два положительных с.с., меньшее из которых физично; b) при отрицательных параметрах с.с. могут быть любыми (два вещественных или мнимых, одно или нуль). Особые точки. Отсутствуют (основное отличие от предыдущих случаев). Устойчивость. Характеристическое уравнение имеет вид l3+sl2+Dl+g=0. Критерий устойчивости запишется s>0, g>0, sD-g>0, (15) где s= k1(1-x)+2q+k-2 (1-x)+ k1A+k-1+k2 +k-2B > 0, D=(k1z+q)(k-2z+q)+(k-2z+q)(k1A+k-1+k2+k-2B)-k-2z (k2+k-2B)+(k1z+q)(k1A+k-1+k2+k-2B)-k1z(k1A+k-1)>0, g = qk-2k-1-k1xqk-2B -k1xqk2 +k1qk-2B+ qk-2k1A- qk-2xk-1+q2k1A+q2k-1+q2k2+q2k-2B+k1qk2-qk-2xk1A>0, sD-g = (k1z+2q+k-2z+k1A+k-1+k2+k-2B)((k1z+q) (k-2z+q)+(k-2z+q)(k1A+k-1+k2+k-2B)-k-2z(k2+k-2B)+(k1z+q)(k1A+k-1+k2+k-2B) -k1z(k1A+k-1))+ qk-2xk1A - q2k-1-q2k2+ k1xqk2- k1qk-2B- qk-2k1A+ qk-2xk-1+ k1xqk-2B - q2k1A-q2k-2B- k1q-q k-2k-1. Нарушение любого из условий (15) является признаком неустойчивости. Анализ показал, что для любых (физичных и нефизичных) значений параметров неустойчивость реализуется, например, для условий, приведенных в примере 4. Рис. 4 - Пример 4, зависимость x(t) при н.у. = [1,0,0] Пример 4. k1=100; k2=1/100; k-1=1/10; k-2=1/10; q0=1; q= -1/10; A0=1; B0=0; с.с. A=(0.01, -9.9), x = (0.0001, 1.0001), B = (-10.01, -0.1). Оба с.с.

нефизичны и неустойчивы, l1 = (0.87, -100.99, 0.11), l2 = (989.9, 0.1, 0.1). Результаты численного интегрирования полной модели (2) для примера 4 показаны на рис. 4. Вывод (для случая 3): реакция (1) без предположения квазистационарности, т.е. с учетом возможных изменений концентраций основных и промежуточных веществ, может описывать квазихаос, т.к. описывающая ее нестационарное поведение система ОДУ (2) может быть неустойчивой. При этом кинетические зависимости представляют собой незатухающие нерегулярные колебания небольшой амплитуды вокруг неустойчивого нефизичного с.с. Таким образом, применение принципа квазистационарности к кинетической модели двухстадийной каталитической реакции позволило исследовать ее стационарные и нестационарные свойства, совокупность которых представляет полный кинетический портрет данной реакции. Показано, что использование различных вариантов принципа квазистационарности оказывает существенное влияние на динамические характеристики двухстадийной каталитической реакции, которые могут изменяться от привычных устойчивых режимов до необычных, экзотических эффектов, проявляющихся в виде непредсказуемого кинетического поведения. Полученные результаты могут быть полезны при решении обратных задач химической кинетики для каталитических реакций, в основе механизмов которых лежит рассмотренная двухстадийная схема.""