



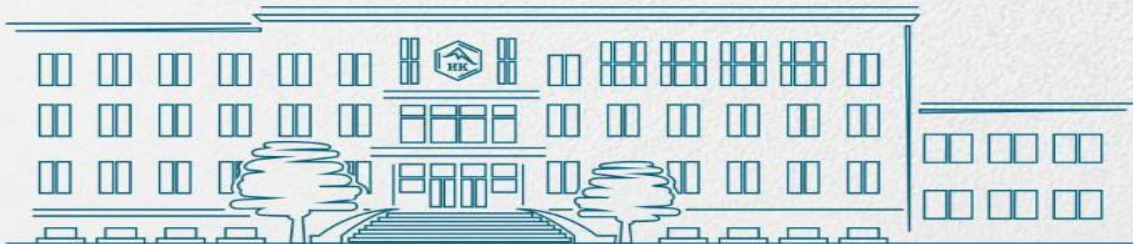
ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА
им. Г.К. БОРЕСКОВА

**О динамической системе, моделирующей
нелинейные явления в гетерогенной
каталитической реакции совместного окисления
монооксида углерода и метана**

Лашина Елена Александровна

Институт катализа СО РАН им. Г.К. Борескова

lashina@catalysis.ru



Гетерогенная каталитическая реакция

Гетерогенная каталитическая реакция (гетерогенный катализ) — это реакция, в которой **катализатор и реагенты находятся в разных фазах**. Наиболее часто катализатор — твёрдое вещество, а реагенты — в газовой или жидкой фазе.

Температура, давление, состав реакционной смеси и степень насыщения поверхности катализатора определяют эффективность катализа.

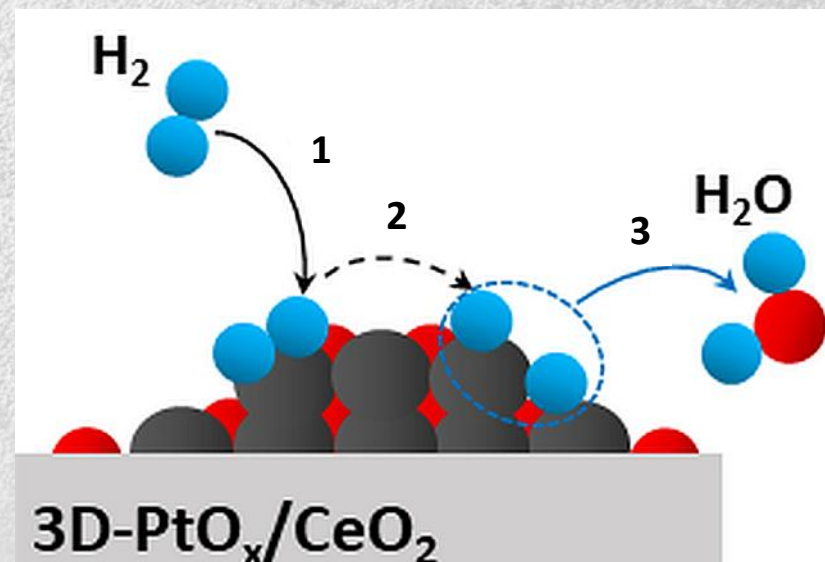
- С повышением температуры увеличивается скорость химической реакции, но возможна деградация катализатора.

- Давление газов влияет на адсорбцию.

Механизм

Гетерогенный катализ включает несколько стадий

1. Адсорбция реагентов
2. Реакция
3. Десорбция продуктов



Закон действующих масс

Скорость элементарной химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагентов в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.

Для реакций с участием твёрдых веществ (гетерогенных систем) скорость реакции зависит не только от концентрации, но и от площади поверхности соприкосновения между реагирующими веществами

Для элементарной реакции типа $\text{H}_2(\text{г}) + \text{PtO}_x \rightarrow \text{PtO}_{x-1} + \text{H}_2\text{O}(\text{г})$ скорость реакции определяется уравнением:

$$v = kC_{\text{H}_2}N_{\text{PtO}_x},$$

где:

- v — скорость реакции;
- k — константа скорости;
- C_{H_2} и N_{PtO_x} — концентрации H_2 и PtO_x , соответственно.

Закон Аррениуса

Закон Аррениуса в химической кинетике описывает зависимость константы скорости химической реакции от температуры

Столкновения молекул будут эффективны (приведут к реакции) только если сталкивающиеся молекулы обладают некоторым запасом энергии — энергией активации. Энергия активации — минимальная энергия, которой должны обладать молекулы, чтобы их столкновение могло привести к химическому взаимодействию.

Уравнение Аррениуса описывает экспоненциальную зависимость константы скорости химической реакции от абсолютной температуры:

$$k = A \cdot \exp(-E_a / RT)$$

Объяснение:

- **A** — предэкспоненциальный множитель (фактор частоты), характеризует частоту столкновений реагирующих молекул.
- **E_a** — энергия активации.
- **R** — универсальная газовая постоянная

Теория функционала плотностей

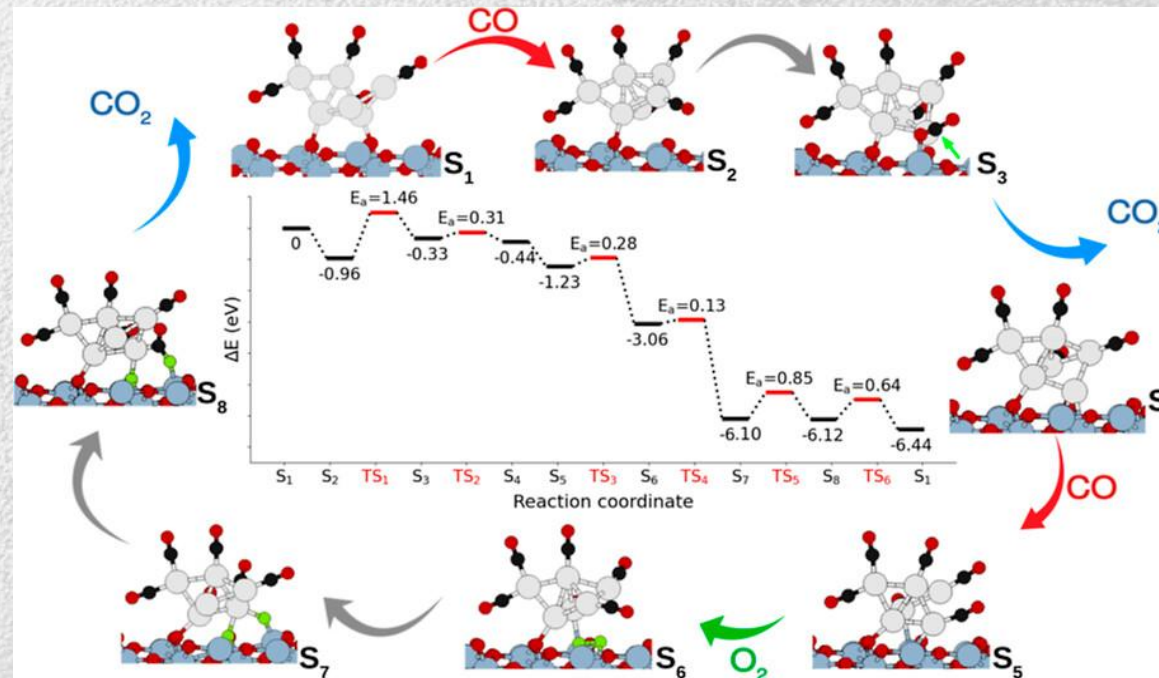
Теория переходного состояния

Теория функционала плотности — метод расчёта электронной структуры систем многих частиц в квантовой химии. Твердое тело рассматривается как система, состоящая из большого числа одинаково взаимодействующих между собой электронов, удерживаемых вместе решёткой из атомных ядер.

Теория переходного состояния (ТПС), или теория активированного комплекса, — это фундаментальная концепция в химической кинетике, объясняющая скорости химических реакций, предполагающая существование высокоэнергетического, нестабильного промежуточного состояния (активированного комплекса) на пути от реагентов к продуктам.

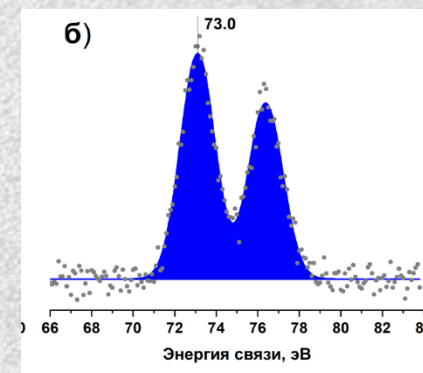
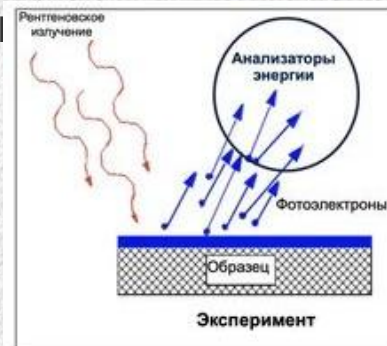


Механизм реакции и оценки для значения константы скорости

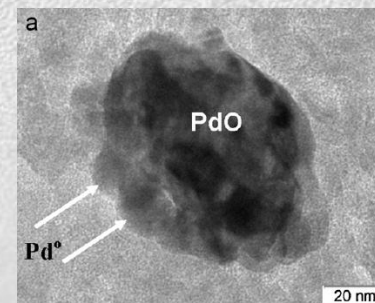


Методы исследования катализаторов

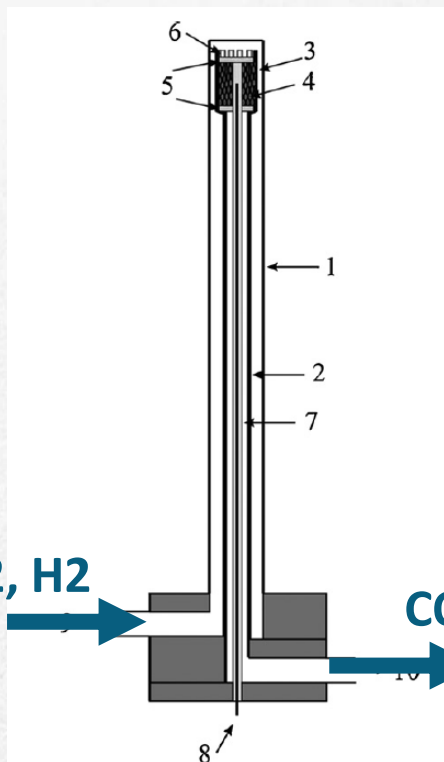
Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС, X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) — метод поверхностного анализа материалов, основанный на явлении фотоэффекта с использованием рентгеновского излучения. Позволяет определять химический состав, электронные состояния атомов и структуру химических связей



Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) — это метод микроскопии, при котором пучок электронов проходит через образец, формируя изображение. Чаще всего образец представляет собой ультратонкий срез толщиной менее 100 нм или суспензию на сетке. Изображение формируется в результате взаимодействия электронов с образцом при прохождении пучка через образец.



Изучение кинетических особенностей в проточной установке



Катализаторы:

Pt/CeO₂,
Pd/CeO₂,
Pt/Al₂O₃,
Pt, Pd, Ni фольга
Pt/МУНТ

CO, CH₄, O₂, H₂

CO₂, CO, H₂O, H₂

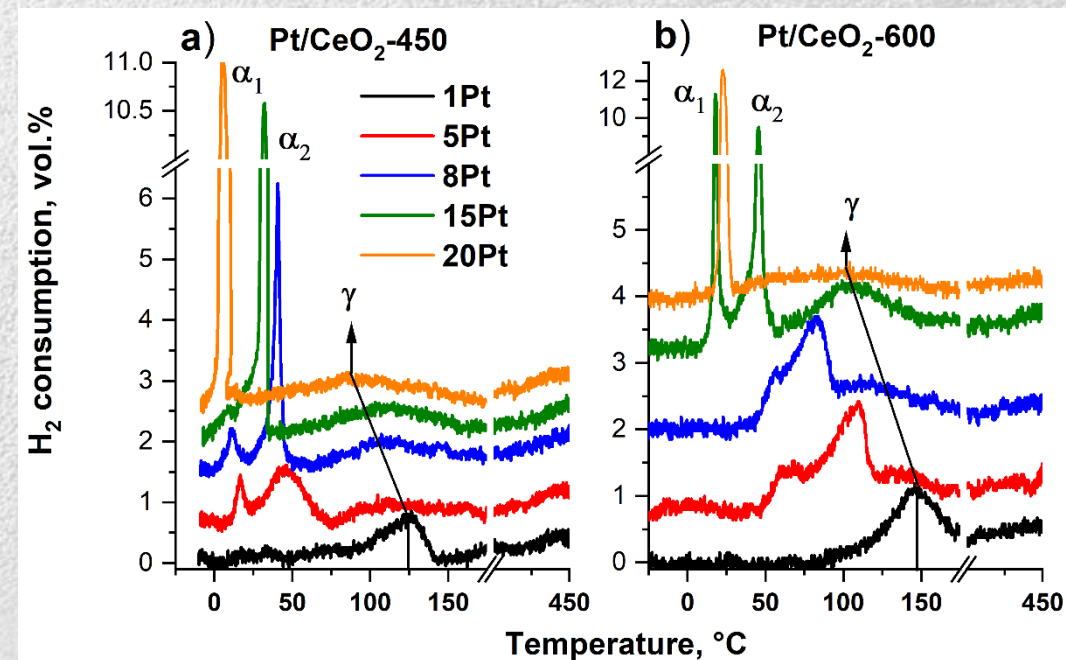
Экспериментальные условия:

Проточный реактор

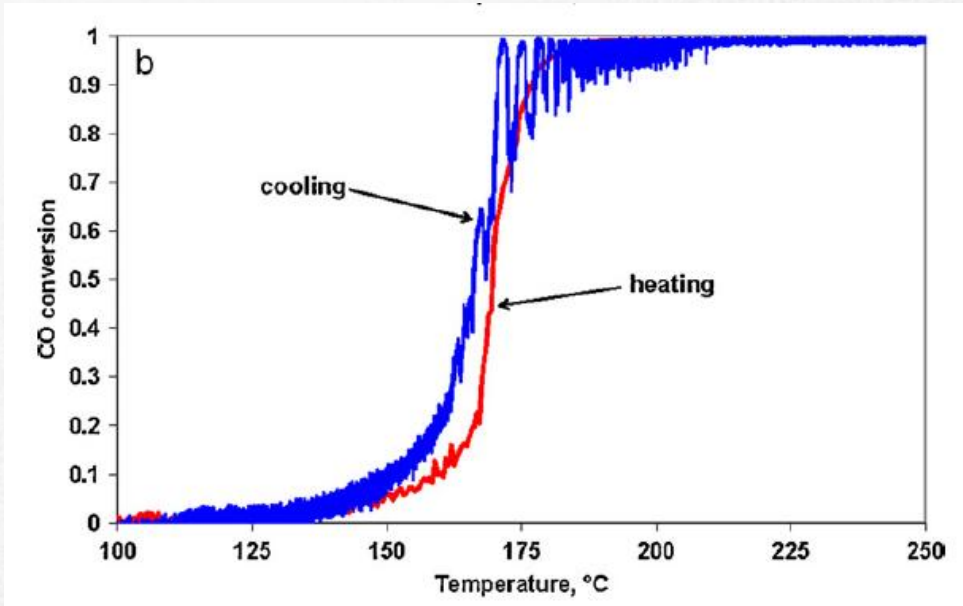
($l=1$ см, $d_{\text{внеш}}=8$ мм, $d_{\text{внутр}}=3$ мм)

Скорость потока: 100-1000 см³/мин

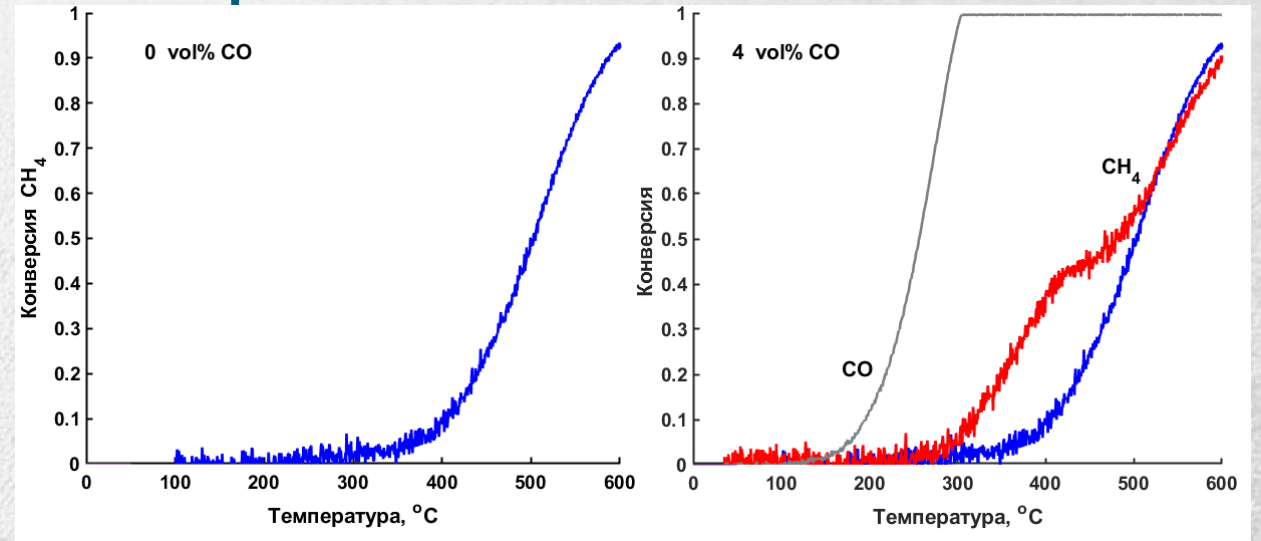
Фракция катализатора 0.25 – 0.5 мм



Нелинейные динамические эффекты. Автоколебания и обратный гистерезис



Зависимости конверсии CO от температуры для катализатора Pd/Al₂O₃. Наличие автоколебаний.



Конверсия метана в условиях избытка кислорода (0.1 vol% CH₄, 4 vol% O₂) на Pt/CeO₂ наблюдается при температурах выше 300 °C.

При добавлении CO наблюдается увеличение конверсии метана при нагреве при температурах 270-500 °C.

Метод квазистационарных концентраций и теорема Тихонова

Метод квазистационарных концентраций (МКК) — это приближенный метод в химической кинетике, который используется для упрощения расчетов скорости сложных реакций: он предполагает, что концентрации короткоживущих промежуточных реагентов (интермедиатов) остаются почти постоянными, так как они образуются и расходятся очень быстро; это позволяет заменить дифференциальные уравнения для интермедиатов на алгебраические (равные нулю), выразить их через концентрации медленных реагентов и получить более простое уравнение для скорости реакции

$$\mu \frac{dz}{dt} = F(z, y, t), \quad \frac{dy}{dt} = f(z, y, t), \quad (2.18)$$

где z и F — M -мерные вектор-функции, y и f — m -мерные вектор-функции, $\mu > 0$ — *малый параметр*.

Метод квазистационарных концентраций и теорема Тихонова

$$\mu \frac{dz}{dt} = F(z, y, t), \quad \frac{dy}{dt} = f(z, y, t), \quad (2.18)$$

где z и F — M -мерные вектор-функции, y и f — m -мерные вектор-функции, $\mu > 0$ — малый параметр.

Теорема 2.3 (теорема Тихонова). При выполнении условий I—V найдется постоянная $\mu_0 > 0$ такая, что при $0 < \mu \leq \mu_0$ решение $z(t, \mu)$, $y(t, \mu)$ задачи (2.18), (2.19) существует на сегменте $0 \leq t \leq T$, единственно и удовлетворяет предельным равенствам

$$\lim_{\mu \rightarrow 0} y(t, \mu) = \bar{y}(t) \quad \text{при} \quad 0 \leq t \leq T, \quad (2.26)$$

$$\lim_{\mu \rightarrow 0} z(t, \mu) = \bar{z}(t) = \varphi(\bar{y}(t), t) \quad \text{при} \quad 0 < t \leq T. \quad (2.27)$$

I. Функции $F(z, y, t)$ и $f(z, y, t)$ непрерывны и удовлетворяют условию Липшица по z и y в некоторой открытой области G пространства переменных (z, y, t) .

II. Уравнение $F(z, y, t) = 0$ относительно z имеет в некоторой ограниченной замкнутой области \bar{D} прост-

ранства переменных (y, t) решение (корень) $z = \varphi(y, t)$ такое, что

1. $\varphi(y, t)$ — непрерывная функция в \bar{D} ,

2. Точки $(\varphi(y, t), y, t) \in G$ при $(y, t) \in \bar{D}$,

3. Корень $z = \varphi(y, t)$ является изолированным в \bar{D} , т. е. существует такое $\eta > 0$, что $F(z, y, t) \neq 0$ при $0 < \|z - \varphi(y, t)\| < \eta$, $(y, t) \in \bar{D}$.

III. Система (2.22) имеет единственное решение $\bar{y}(t)$ на сегменте $0 \leq t \leq T$, причем точки $(\bar{y}(t), t) \in D$ при $t \in [0, T]$, где D — множество внутренних точек области \bar{D} . Кроме того, предположим, что $f(\varphi(y, t), y, t)$ удовлетворяет условию Липшица по y в \bar{D} .

$$\frac{d\bar{y}}{dt} = f(\varphi(\bar{y}, t), \bar{y}, t), \quad \bar{y}(0) = y^0. \quad (2.22)$$

Асимптотические разложения решений сингулярно возмущенных систем. Метод П-функций

$$\mu \frac{dz}{dt} = F(z, y, t), \quad \frac{dy}{dt} = f(z, y, t), \quad (3.18)$$

$$z(0, \mu) = z^0, \quad y(0, \mu) = y^0. \quad (3.19)$$

$$x(t, \mu) = \bar{x}(t, \mu) + \Pi x(\tau, \mu) \quad (\tau = t/\mu), \quad (3.24)$$

где

$$\bar{x}(t, \mu) = \bar{x}_0(t) + \mu \bar{x}_1(t) + \dots + \mu^k \bar{x}_k(t) + \dots, \quad (3.25)$$

$$\Pi x(\tau, \mu) = \Pi_0 x(\tau) + \mu \Pi_1 x(\tau) + \dots + \mu^k \Pi_k x(\tau) + \dots \quad (3.26)$$

Асимптотические разложения решений сингулярно возмущенных уравнений. А. Б. Васильева, В. Ф. Бутозов, Главная редакция физико-математической литературы издательства «Наука», 1973, стр. 272.

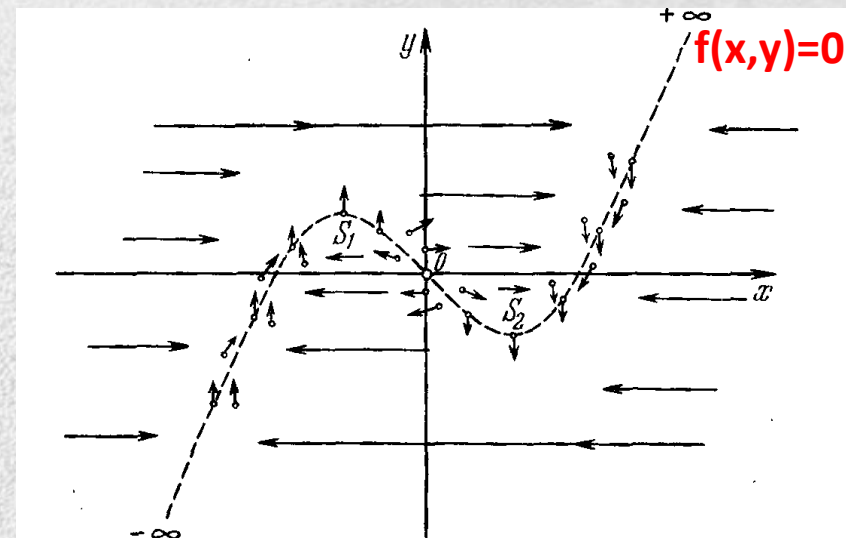
Неединственность корня присоединенной системы. Релаксационные колебания

Рассмотрим систему уравнений второго порядка

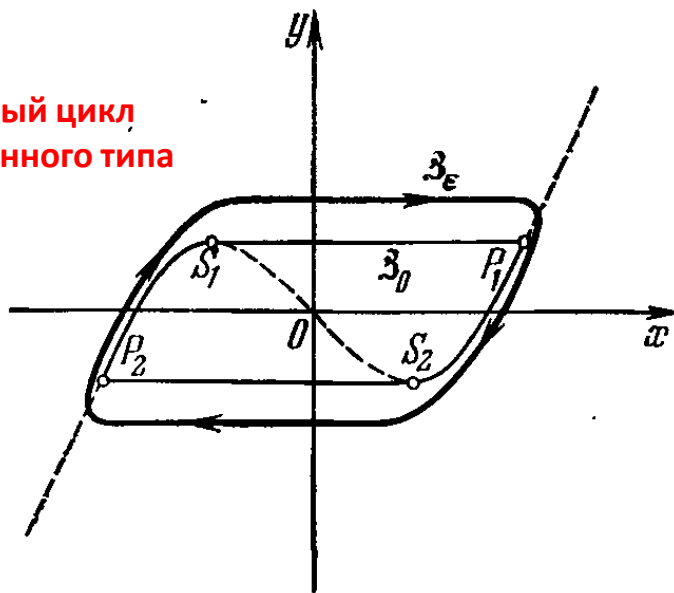
$$\begin{cases} \varepsilon \dot{x} = f(x, y), \\ \dot{y} = g(x, y), \end{cases} \quad (4.1)$$

где x и y — скалярные функции времени t , а ε — малый положительный параметр. Пусть

$$\begin{cases} f(x, y) = 0, \\ \dot{y} = g(x, y) \end{cases} \quad (4.2)$$

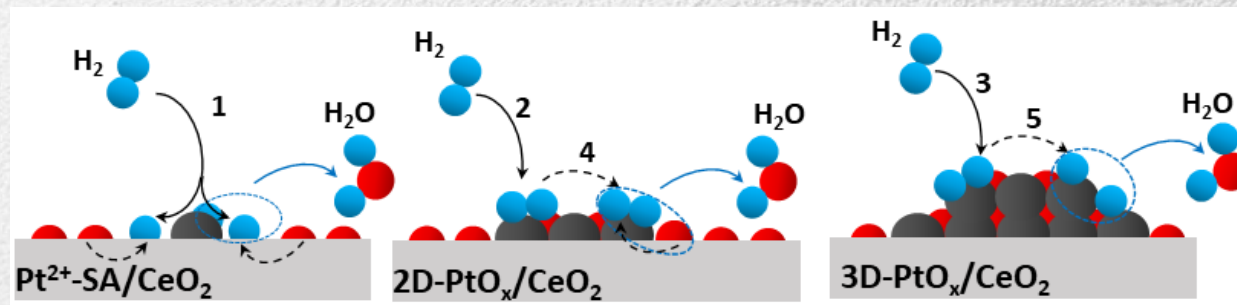


Предельный цикл
релаксационного типа



Дифференциальные уравнения с малым параметром и релаксационные колебания, Е. Ф. Мищенко, Н. Х. Розов. Главная редакция физико-математической литературы изд-ва «Наука», 1975, стр. 248.

Схема реакций поглощения H₂



Математическая модель

$$\frac{d}{dt}\theta_i = -W_i, \quad i = SA, 2D, 3D$$

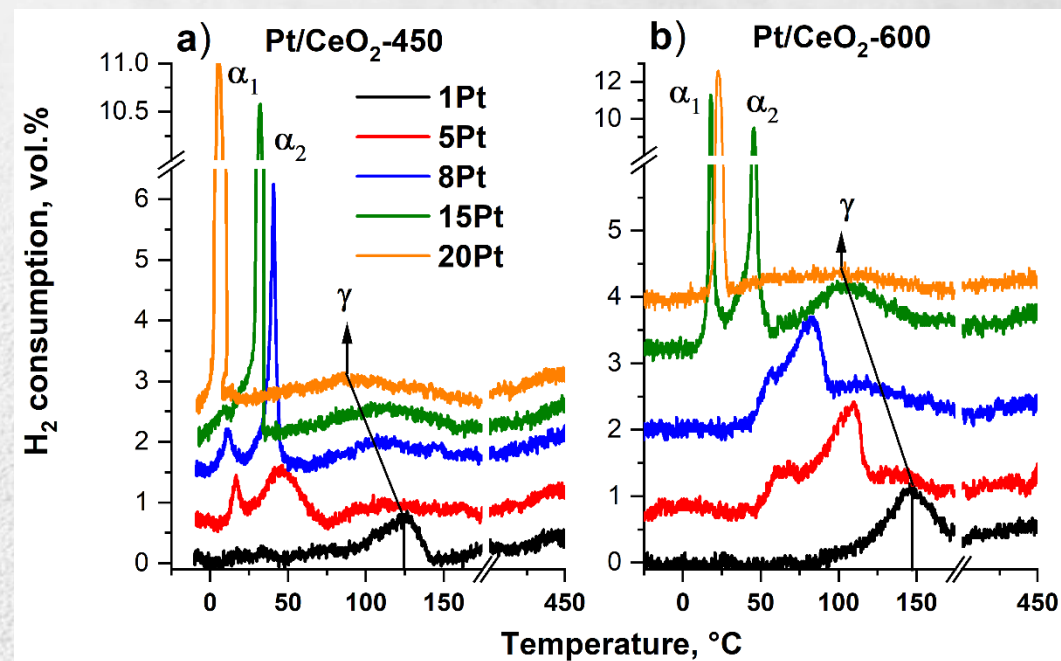
$$\frac{d}{dt}x_{H_2} = -\tau x_{H_2} + \gamma \sum_{i=SA,2D,3D} W_i \delta_i,$$

$$\frac{d}{dt}T = \frac{h}{C_p m} (T_g - T) + \gamma_T \sum_{i=SA,2D,3D} Q_i W_i \delta_i,$$

$$\frac{d}{dt}T_g = \beta.$$

$\theta_{SA} = \frac{N_{SA}}{N_{SA}^0}$, $\theta_{2D} = \frac{N_{2D}}{N_{2D}^0}$, $\theta_{3D} = \frac{N_{3D}}{N_{3D}^0}$, относительная концентрация кислорода, относящегося к центрам Pt²⁺-SA, 2D-PtO_x и 3D-PtO_x

$x_{H_2} = \frac{C_{H_2}^{in} - C_{H_2}}{C_{H_2}^{in}}$ – относительная концентрация поглощенного H₂



Оценка кинетических параметров в случае одного пика

$$\frac{d}{dt} \theta_{Ox} = -\tilde{k}_0 e^{-\frac{E}{RT}} (1 - x_{H_2}) \theta_{Ox},$$

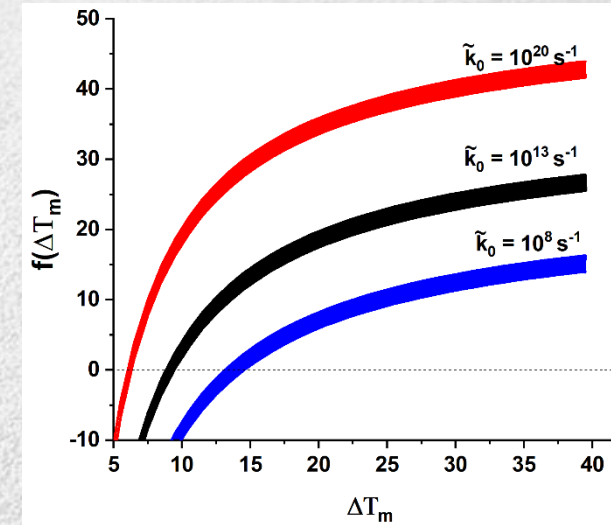
$$\frac{d}{dt} x_{H_2} = -\tau x_{H_2} + \gamma \delta \tilde{k}_0 e^{-\frac{E}{RT}} (1 - x_{H_2}) \theta_{Ox}$$

$$\frac{d}{dt} T = \beta.$$

$$\tilde{k}_0 = \tilde{k}_0(E) = \frac{\left[\frac{E}{RT_m^2} + \frac{\beta}{\tau \Delta T_m^2} \right] e^{\frac{E}{RT_m} \beta}}{(1 - x_{H_2,m})}$$

$$\delta = \frac{\tau}{\gamma \beta} S_{H_2}$$

$$f(\Delta T_m) \equiv n \ln 10 + \ln(1 - x_{H_2,m}) - \ln \frac{\beta}{\Delta T_m} - \frac{(\tau \Delta T_m - \beta) T_m}{\tau \Delta T_m^2}$$



$x_{H_2,m} = x_{H_2}(T_m)$ – максимум пика на кривой $x_{H_2}(T)$, T_m – температура максимума,
 $\Delta T_m = T_m - T_{0.5m}$, где $x_{H_2}(T_{0.5m}) = \frac{x_{H_2,m}}{2}$

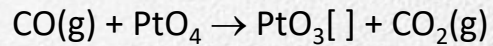
Моделирование обратного гистерезиса в реакции $\text{CH}_4 + \text{CO} + \text{O}_2 / \text{Pt-CeO}_2$

1. Окисление метана на окисленных центрах PtO_4 :



2. Восстановление центров в результате адсорбции CO

при температурах ниже 200°C:



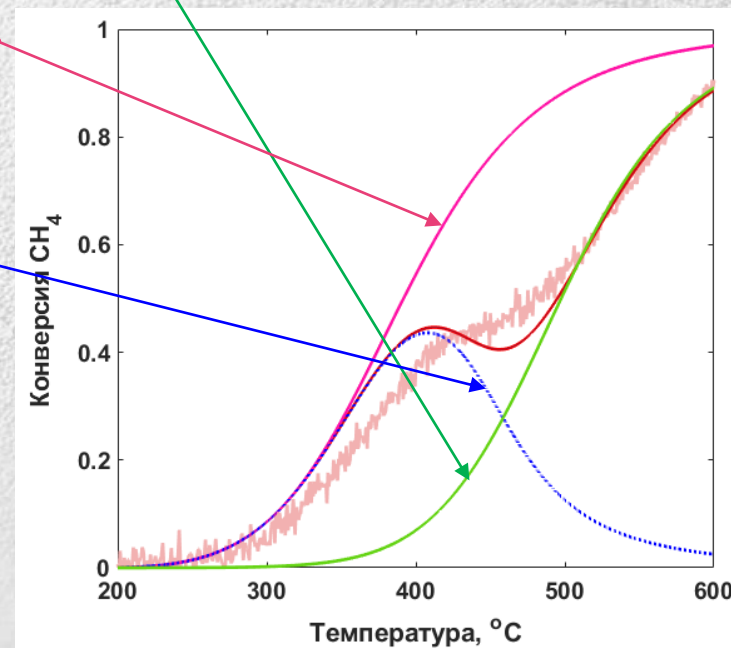
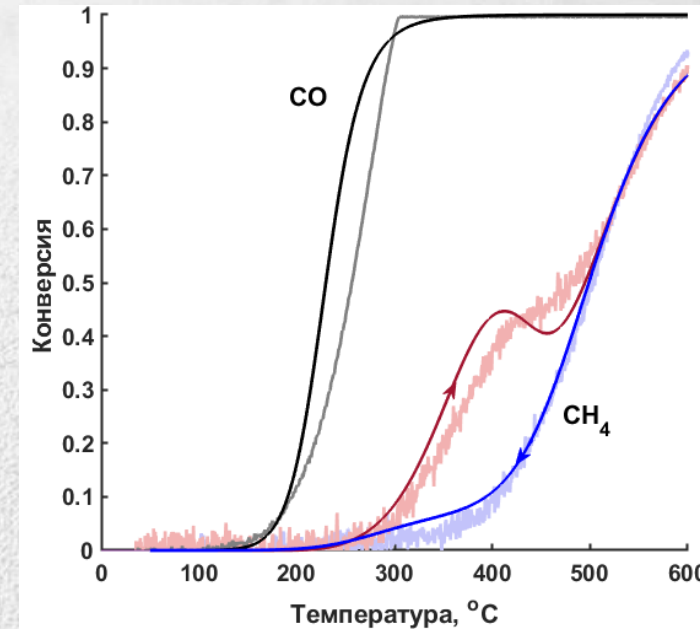
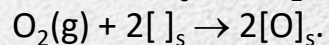
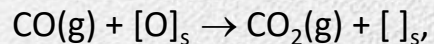
3. Окисление метана на частично восстановленных центрах $\text{PtO}_3[\]$:



4. Окисление центра $\text{PtO}_3[\]$:



5. Окисление CO на поверхности носителя (CeO_2):



Математическая модель совместного окисления CO и CH4 на Pt/CeO2

$$\frac{d}{dt} \theta_{PtO4} = -\tilde{k}_3(1 - x_{CO})\theta_{PtO4} + \tilde{k}_6 \frac{\tilde{k}_5}{k_{-5} + \tilde{k}_6} \theta_{PtO3} + k_{4b} \theta_{PtO3-O2},$$

$$\frac{d}{dt} \theta_{PtO3} = \tilde{k}_3(1 - x_{CO})\theta_{PtO4} - \tilde{k}_{4a} \theta_{PtO3} + \tilde{k}_{8a}(1 - x_{CH4})\theta_{PtO3-O2} - \tilde{k}_6 \frac{\tilde{k}_5}{k_{-5} + \tilde{k}_6} \theta_{PtO3},$$

$$\theta_{PtO3-O2} = 1 - \theta_{PtO3} - \theta_{PtO4} - \theta_{CO-PtO3}.$$

$$\frac{d}{dt} x_{CH4} = -\tau^{-1} x_{CH4} + \gamma(1 - x_{CH4})(\tilde{k}_{1a} \theta_{PtO4} + \tilde{k}_{8a} \theta_{PtO3-O2}),$$

$$\frac{d}{dt} x_{CO} = -\tau^{-1} x_{CO} + \gamma(1 - x_{CH4}) \left(\tilde{k}_3 \theta_{PtO4} + \tilde{k}_7 + \tilde{k}_6 \frac{\tilde{k}_5}{k_{-5} + \tilde{k}_6} \theta_{PtO3} \right).$$

k

Автоколебания и множественность стационарных состояния в реакции окисления CH₄. Механизм реакции

Table 1. Reaction Steps and Corresponding Pre-Exponential Factors (k_i^0 [s⁻¹], $i \neq 1, 8, 18$), Activation Energies ($E_{a,i}$ [kcal mol⁻¹]), and Thermal Effects (q_i [kcal mol⁻¹])^a

i	step	k_i^0	$E_{a,i}$	q_i
1	CH ₄ (g) + [*] → [CH ₄ *]	70		6.8
2	[CH ₄ *] → CH ₄ (g) + [*]	3.6 × 10 ⁷	7.9	-6.8
3	[CH ₄ *] + [*] → [CH ₃ *] + [H*]	1.3 × 10 ¹²	14	-1.1
4	[CH ₃ *] + [*] → [CH ₂ *] + [H*]	1.5 × 10 ¹³	24	-13
5	[CH ₂ *] + [*] → [CH*] + [H*]	1.7 × 10 ¹³	23	-4.6
6	[CH*] + [*] → [C*] + [H*]	4.8 × 10 ¹²	4.5	37
7	2[H*] → H ₂ (g) + 2[*]	2.3 × 10 ¹³	23	-22
8	O ₂ (g) + 2[*] → 2[O*]	8200		110
9	[C*] + [O*] → [CO*] + [*]	5.6 × 10 ¹³	34	0.8
10	[CO*] → CO(g) + [*]	10 ¹³	29	-29
11	[CO*] + [O*] → CO ₂ (g) + 2[*]	10 ¹³	17	-15
12	[H*] + [O*] → [OH*] + [*]	4.3 × 10 ¹³	28	-14
13	[H*] + [OH*] → H ₂ O(g) + 2[*]	10 ¹³	9.7	-5.0
14	[O*] → [NiO]	3 × 10 ⁸	16	5.0
15	[C*] + [NiO] → [CO*] + [*]	5 × 10 ⁵	26	-10
16	[CO*] + [NiO] → CO ₂ (g) + 2[*]	10 ²	17	-17
17	[H*] + [NiO] → [OH*] + [*]	10 ⁴	11	-0.1
18	CH ₄ + 4[NiO] → 2H ₂ O(g) + CO ₂ (g) + 4[*]	5 × 10 ⁴	26	-13

^aHere $k_i^0 = k_i$ [mbar⁻¹ s⁻¹] for $i = 1, 8,$ and 18 .

Автоколебания и множественность стационарных состояний в реакции окисления CH₄. Математическая модель

$$\dot{\theta}_1 = (k_1 - k_2\theta_1)\theta_9 \equiv f_1(\theta_1, \dots, \theta_9),$$

$$\dot{\theta}_2 = (k_2\theta_1 - k_3\theta_2)\theta_9 \equiv f_2(\theta_1, \dots, \theta_9),$$

$$\dot{\theta}_3 = (k_3\theta_2 - k_4\theta_3)\theta_9 \equiv f_3(\theta_1, \dots, \theta_9),$$

$$\dot{\theta}_4 = (k_4\theta_3 - k_5\theta_4)\theta_9 \equiv f_4(\theta_1, \dots, \theta_9),$$

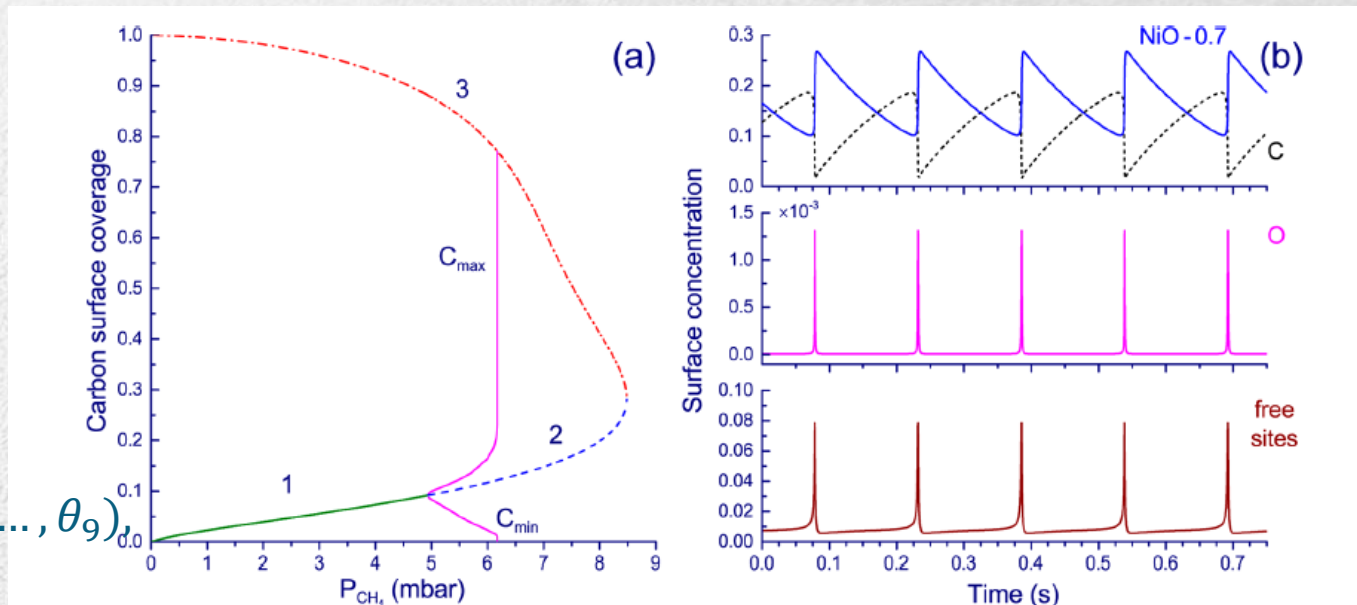
$$\dot{\theta}_5 = k_5\theta_4\theta_9 - k_6\theta_5\theta_7 - k_{17}\theta_5\theta_8 - \tilde{k}_6\theta_5 \equiv f_5(\theta_1, \dots, \theta_9),$$

$$\dot{\theta}_6 = (k_2\theta_1 + k_3\theta_2 + k_4\theta_3 + k_5\theta_4)\theta_9 - k_{13}\theta_6^2 \equiv f_6(\theta_1, \dots, \theta_9),$$

$$\dot{\theta}_7 = 2k_{14}\theta_9^2 - k_6\theta_5\theta_7 - k_{16}\theta_7 \equiv f_7(\theta_1, \dots, \theta_9),$$

$$\dot{\theta}_8 = k_{16}\theta_7 - k_{17}\theta_5\theta_8 - k_{18}\theta_8 \equiv f_8(\theta_1, \dots, \theta_9),$$

$$\begin{aligned} \dot{\theta}_9 = & -k_1\theta_9 + 2k_6\theta_5\theta_7 + 2k_{17}\theta_5\theta_8 + \tilde{k}_6\theta_5 - k_2\theta_1\theta_9 - k_3\theta_2\theta_9 - k_4\theta_3\theta_9 - k_5\theta_4\theta_9 + k_{13}\theta_6^2 - 2k_{14}\theta_9^2 + k_{18}\theta_8 \\ \equiv & f_9(\theta_1, \dots, \theta_9) \end{aligned}$$



Автоколебания и множественность стационарных состояния в реакции окисления CH_4 . Анализ модели

Лемма. Пусть точка $(\theta_{1,0}, \dots, \theta_{9,0}) \in \mathbb{R}^9$ такова, что $\theta_{k,0} = 0$ для некоторого $k = 1, \dots, 9$, и $\theta_{i,0} \geq 0$ при $i \neq k$. Пусть, кроме того, $\theta_1 = \varphi_1(t), \dots, \theta_9 = \varphi_9(t)$ – решение задачи Коши для системы с начальными условиями $\varphi_1(0) = \theta_{1,0}, \dots, \varphi_k(0) = 0, \dots, \varphi_9(0) = \theta_{9,0}$. Тогда $\varphi_k(t) \geq 0$ при всех значениях $t > 0$.

Лемма. Система имеет первый интеграл $U(\theta_1, \dots, \theta_9) \equiv \sum_{i=1}^9 \theta_i$.

Автоколебания и множественность стационарных состояния в реакции окисления CH_4 . Анализ модели

Рассмотрим решения подсистемы:

$$\dot{\theta}_1 = (k_1 - k_2\theta_1)\theta_9 \equiv f_1(\theta_1, \dots, \theta_9),$$

$$\dot{\theta}_2 = (k_2\theta_1 - k_3\theta_2)\theta_9 \equiv f_2(\theta_1, \dots, \theta_9),$$

$$\dot{\theta}_3 = (k_3\theta_2 - k_4\theta_3)\theta_9 \equiv f_3(\theta_1, \dots, \theta_9),$$

$$\dot{\theta}_4 = (k_4\theta_3 - k_5\theta_4)\theta_9 \equiv f_4(\theta_1, \dots, \theta_9),$$

в случае, когда начальные условия $\theta_1(0) = \frac{k_1}{k_2}, \theta_2(0) = \frac{k_1}{k_3}, \theta_3(0) = \frac{k_1}{k_4}, \theta_4(0) = \frac{k_1}{k_5}$.

Тогда $\theta_1(t) = \frac{k_1}{k_2}, \theta_2(t) = \frac{k_1}{k_3}, \theta_3(t) = \frac{k_1}{k_4}, \theta_4(t) = \frac{k_1}{k_5}$ при $t \geq 0$. Далее будем

предполагать, что выполнено условие $\frac{k_1}{k_2} + \frac{k_1}{k_3} + \frac{k_1}{k_4} + \frac{k_1}{k_5} < 1$.

Автоколебания и множественность стационарных состояния в реакции окисления CH_4 . Анализ модели

В этом случае остальные уравнения системы перепишем в виде:

$$\dot{\theta}_5 = k_1\theta_9 - k_6\theta_5\theta_7 - k_{17}\theta_5\theta_8 - \tilde{k}_6\theta_5 \equiv \tilde{f}_5(\theta_5, \theta_6, \theta_7, \theta_8, \theta_9),$$

$$\dot{\theta}_6 = 4k_1\theta_9 - k_{13}\theta_6^2 \equiv \tilde{f}_6(\theta_5, \theta_6, \theta_7, \theta_8, \theta_9),$$

$$\dot{\theta}_7 = 2k_{14}\theta_9^2 - k_6\theta_5\theta_7 - k_{16}\theta_7 \equiv \tilde{f}_7(\theta_5, \theta_6, \theta_7, \theta_8, \theta_9),$$

$$\dot{\theta}_8 = k_{16}\theta_7 - k_{17}\theta_5\theta_8 - k_{18}\theta_8 \equiv \tilde{f}_8(\theta_5, \theta_6, \theta_7, \theta_8, \theta_9),$$

$$\dot{\theta}_9 = -5k_1\theta_9 + 2k_6\theta_5\theta_7 + 2k_{17}\theta_5\theta_8 + \tilde{k}_6\theta_5 + k_{13}\theta_6^2 - 2k_{14}\theta_9^2 + k_{18}\theta_8 \equiv \tilde{f}_9(\theta_5, \theta_6, \theta_7, \theta_8, \theta_9).$$

Теорема. При любых значениях параметров $k_i > 0$, где $\left(\frac{1}{k_2} + \frac{1}{k_3} + \frac{1}{k_4} + \frac{1}{k_5}\right) < \frac{1}{k_1}$, система имеет по крайней мере одно стационарное состояние в области $\Omega = \{(\theta_5, \theta_6, \theta_7, \theta_8, \theta_9): \theta_5 > 0\}$.

Автоколебания и множественность стационарных состояния в реакции окисления CH_4 . Анализ модели

В этом случае остальные уравнения системы перепишем в виде:

$$\dot{\theta}_5 = k_1\theta_9 - k_6\theta_5\theta_7 - k_{17}\theta_5\theta_8 - \tilde{k}_6\theta_5 \equiv \tilde{f}_5(\theta_5, \theta_6, \theta_7, \theta_8, \theta_9),$$

$$\dot{\theta}_6 = 4k_1\theta_9 - k_{13}\theta_6^2 \equiv \tilde{f}_6(\theta_5, \theta_6, \theta_7, \theta_8, \theta_9),$$

$$\dot{\theta}_7 = 2k_{14}\theta_9^2 - k_6\theta_5\theta_7 - k_{16}\theta_7 \equiv \tilde{f}_7(\theta_5, \theta_6, \theta_7, \theta_8, \theta_9),$$

$$\dot{\theta}_8 = k_{16}\theta_7 - k_{17}\theta_5\theta_8 - k_{18}\theta_8 \equiv \tilde{f}_8(\theta_5, \theta_6, \theta_7, \theta_8, \theta_9),$$

$$\dot{\theta}_9 = -5k_1\theta_9 + 2k_6\theta_5\theta_7 + 2k_{17}\theta_5\theta_8 + \tilde{k}_6\theta_5 + k_{13}\theta_6^2 - 2k_{14}\theta_9^2 + k_{18}\theta_8 \equiv \tilde{f}_9(\theta_5, \theta_6, \theta_7, \theta_8, \theta_9).$$

В случае, когда существует малый параметр, а именно $k_{13} = \varepsilon^{-1}$.

Тогда система является сингулярно-возмущенной. Единственное решение уравнения

$$4k_1\varepsilon\theta_9 - \theta_6^2 = 0$$

при $\varepsilon = 0$ – это $\theta_6 = 0$. Это решение является асимптотически устойчивым.

Автоколебания и множественность стационарных состояния в реакции окисления CH_4 . Анализ модели

Тем самым решения исходной системы можно приблизить решениями вырожденной системы:

$$\dot{\theta}_5 = k_1(A - \theta_5 - \theta_7 - \theta_8) - k_6\theta_5\theta_7 - k_{17}\theta_5\theta_8 - \tilde{k}_6\theta_5 \equiv f_5(\theta_5, \theta_7, \theta_8),$$

$$\dot{\theta}_7 = 2k_{14}(A - \theta_5 - \theta_7 - \theta_8)^2 - k_6\theta_5\theta_7 - k_{16}\theta_7 \equiv f_7(\theta_5, \theta_7, \theta_8),$$

$$\dot{\theta}_8 = k_{16}\theta_7 - k_{17}\theta_5\theta_8 - k_{18}\theta_8 \equiv f_8(\theta_5, \theta_7, \theta_8),$$

Отсюда получим следующую зависимость k_{14} от θ_5 :

$$k_{14} = \frac{(k_6\theta_5 + k_{16})g(\theta_5)}{2\left(A - \theta_5 - g(\theta_5) - f(\theta_5, g(\theta_5))\right)^2} = h(\theta_5).$$

Таким образом, продолжением θ_5 от 0 до $\frac{k_1A}{k_1 + \tilde{k}_6}$ получим гладкую кривую, задаваемую выражением $k_{14} = h(\theta_5)$.

Расширение модели. Растворение углерода и кислорода в объем катализатора (послойная модель)

$$\frac{d}{dt}x_{Cb,1} = D_{C,f}x_{f,1}(x_C + x_{Cb,2}) - D_{C,b}x_{Cb,1}(x_{f,2} + x_f),$$

$$\frac{d}{dt}x_{Ob,1} = D_{O,f}x_{f,1}(x_{Ox} + x_{Ob,2}) - D_{O,b}x_{Ob,1}(x_{f,2} + x_f),$$

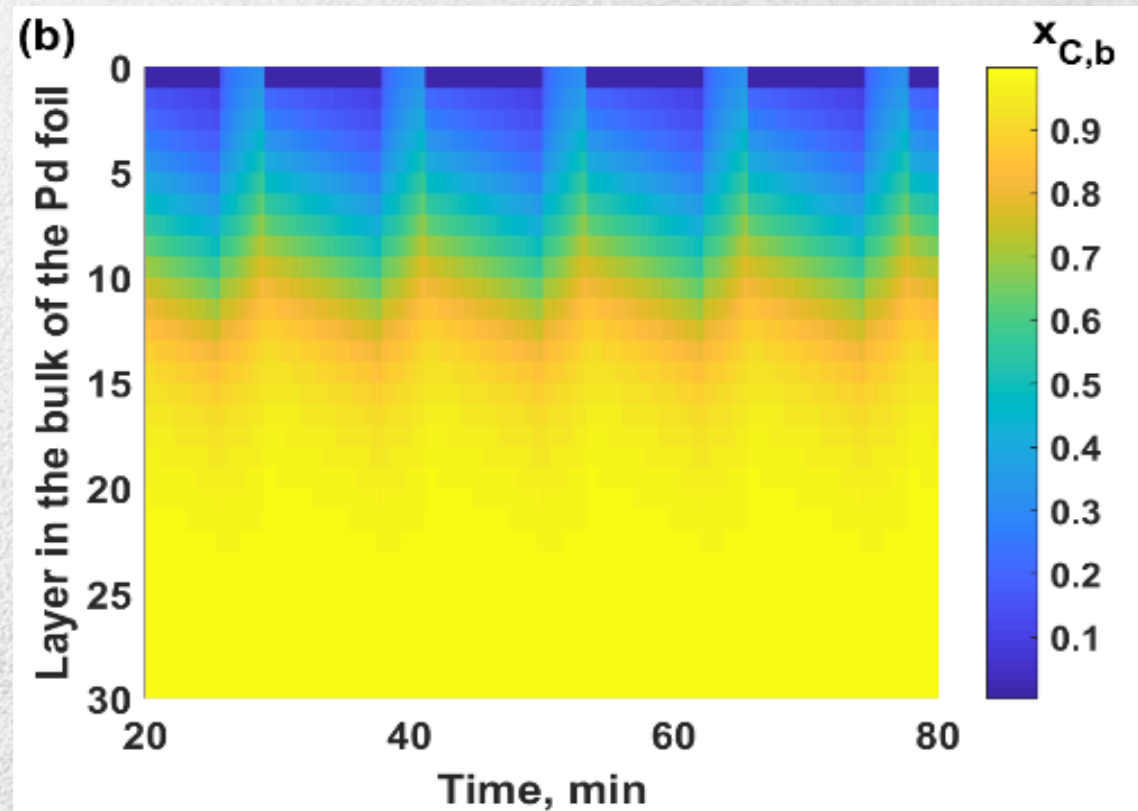
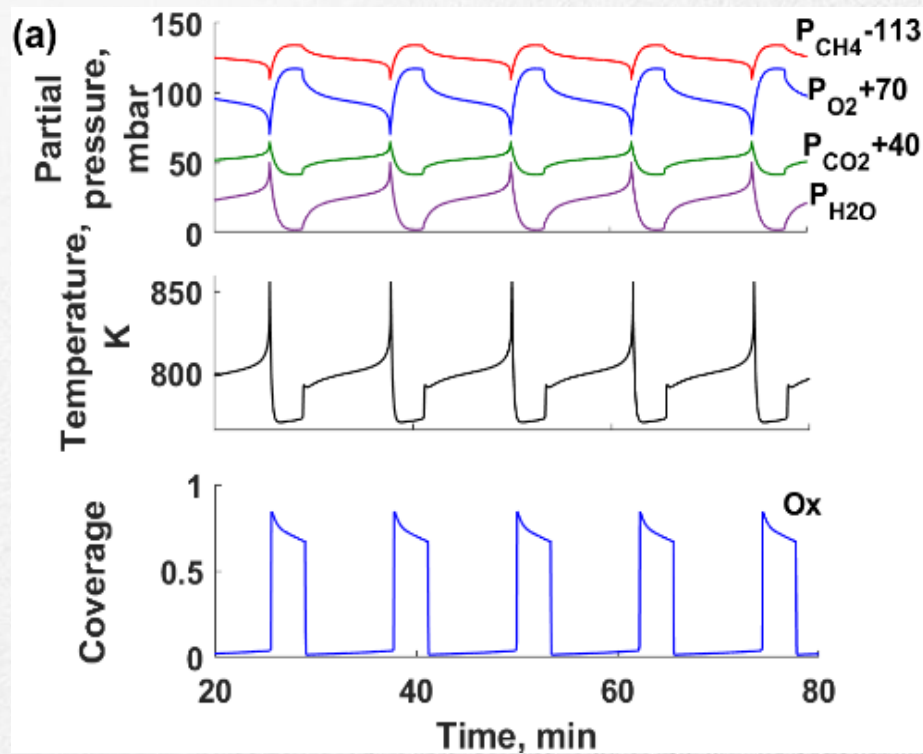
$$\frac{d}{dt}x_{Cb,j} = D_{C,f}x_{f,j}(x_{Cb,j-1} + x_{Cb,j+2}) - D_{C,b}x_{Cb,j}(x_{f,j+1} + x_{f,j-1}),$$

$$\frac{d}{dt}x_{Ob,j} = D_{O,f}x_{f,j}(x_{Ob,j-1} + x_{Ob,j+2}) - D_{O,b}x_{Ob,j}(x_{f,j+1} + x_{f,j-1}), j = 2, \dots, M-1,$$

$$\frac{d}{dt}x_{Cb,M} = D_{C,f}x_{f,M}x_{Cb,M-1} - D_{C,b}x_{Cb,M}x_{f,M-1},$$

$$\frac{d}{dt}x_{Ob,M} = D_{O,f}x_{f,M}x_{Ob,M-1} - D_{O,b}x_{Ob,M}x_{f,M-1},$$

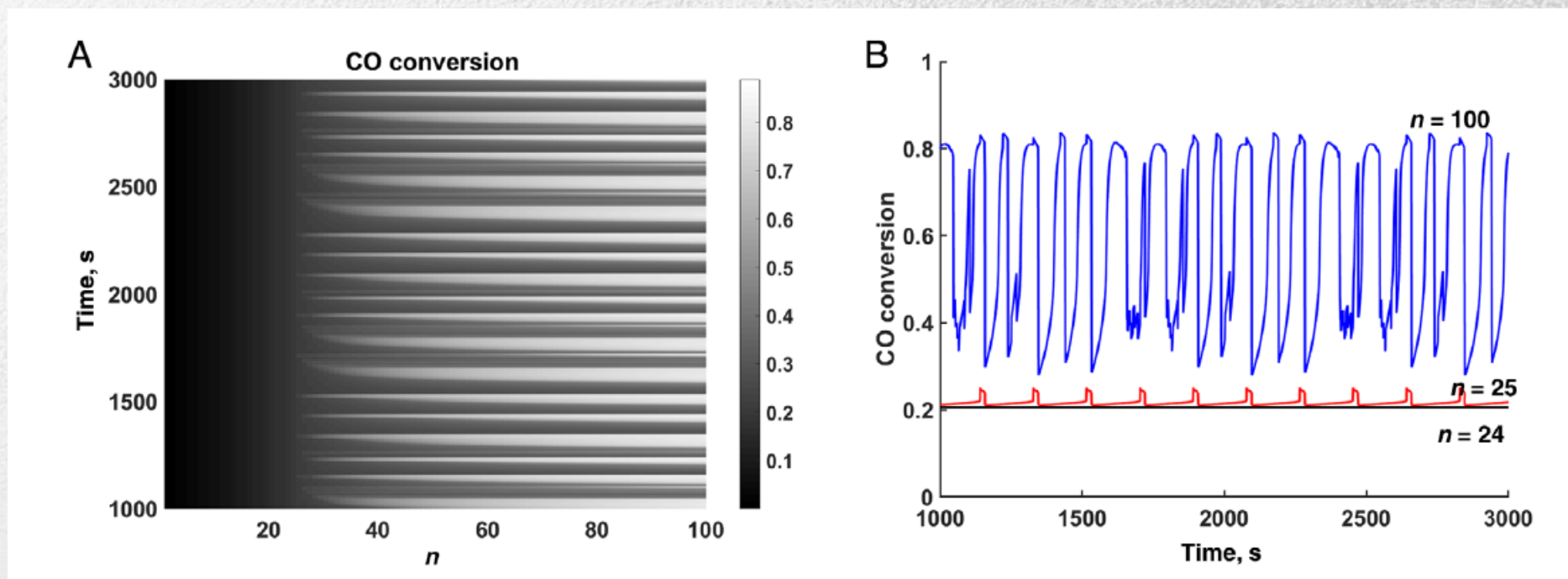
Расширение модели. Растворение углерода и кислорода в объем катализатора (послойная модель)



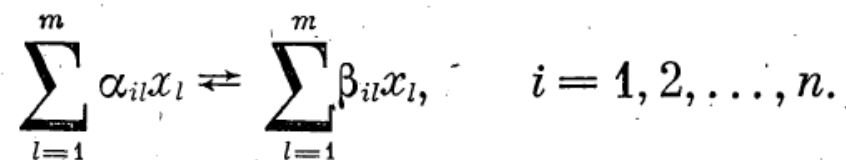
Сложные апериодические колебания в системах, учивающих перенос вещества по длине реактора

$$\frac{d}{dt}\mathbf{X}^n = \mathbf{F}(\mathbf{X}^n, \mathbf{P}^n),$$

$$\frac{d}{dt}\mathbf{P}^n = (\tau/N)^{-1} (\mathbf{P}^{n-1} - \mathbf{P}^n) - \sigma \mathbf{W}(\mathbf{X}^n, \mathbf{P}^n).$$



Положение детального равновесия в системах с обратимыми реакциями



Условие А

$$w_i^+(u) = w_i^-(u), \quad i = 1, 2, \dots, n.$$

Если каждому x_l поставить в соответствие функцию $u_l = u_l(t)$ и положить

$$w_i^+ = k_i^+ \prod_{l=1}^m u_l^{\alpha_{il}}, \quad w_i^- = k_i^- \prod_{l=1}^m u_l^{\beta_{il}}, \quad w_i = w_i^+ - w_i^-,$$

$$\gamma_{il} = \beta_{il} - \alpha_{il},$$

$$(2) \quad \dot{u}_l = \sum_{i=1}^n w_i \gamma_{il}, \quad l = 1, 2, \dots, m.$$

$$(3) \quad u_l(0) = u_{l0} \geq 0, \quad l = 1, 2, \dots, m.$$

- Теорема 3.** Если система (2) удовлетворяет условию А, то:
- 1) решение задачи (2)–(3) существует и ограничено при $t \in [0, \infty)$;
 - 2) не существует непостоянного неотрицательного периодического решения системы (2);
 - 3) любая точка равновесия системы (2) есть ТДР;
 - 4) множество Ω предельных точек решения задачи (2), (3) при $t \rightarrow +\infty$ состоит либо из неположительных ТДР, либо из единственной положительной ТДР;
 - 5) положительная ТДР \bar{u} устойчива, а в инвариантной плоскости $\pi(\bar{u})$ — асимптотически устойчива;
 - 6) решение $u(t)$ задачи (2), (3), для которого $\lim_{t \rightarrow \infty} u(t)$ существует и является положительной точкой, устойчиво.

Спасибо за внимание!