Доклады Академии наук СССР
1955. Том 102, № 6

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. Ф. БАХАРЕВА

ОБ ОЦЕНКЕ ТОЧНОСТИ МЕТОДА СТАЦИОНАРНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ (МЕТОДА БОДЕНШТЕЙНА)

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 29 I 1955)

Известно, что кинетика сложных цепных процессов может быть описана системой нелинейных дифференциальных уравнений, учитывающих изменение концентрации промежуточных активных центров, а также исходного продукта во времени.

Если возможно, как, например, в случае реакций с неразветвленной цепью, вести расчет с учетом одного типа активных центров, то уравнения кинетики такого процесса имеют общий вид:

$$\frac{dp_0x}{dt} = X_1(x,\ y), \tag{1}$$

$$\frac{dp_0y}{dt} = X_2(x,\ y), \tag{2}$$

x — доля распавшегося вещества; p_0x — концентрация распавшегося исходного вещества; p_0y — концентрация активных центров; X_1, X_2 — некоторые функции скоростей элементарных реакций.

Уравнение (1) учитывает скорость распада исходного продукта, уравнение (2) — скорость исчезновения промежуточных активных центров.

Так как по смыслу задачи скорость распада исходного вещества (1) отлична от нуля, то систему двух нелинейных дифференциальных уравнений (1), (2) можно свести к одному уравнению

$$\frac{dy}{dx} = \varphi(x,\ y), \tag{3}$$

где $\varphi(x,\ y) = X_2(x,\ y) / X_1(x,\ y)$.

Наиболее распространенным способом решения кинетического уравнения типа (3), по крайней мере, для процессов с неразветвленной цепью, является так называемый метод стационарных концентраций — метод Боденштейна. Сущность метода Боденштейна состоит в том, что решение

$$y_Б = f(x) \tag{4}$$

алгебраического уравнения

$$\varphi(x, y) = 0 \tag{5}$$

рассматривается как приближенное решение нелинейного дифференциального уравнения (3). Однако остается невыясненным вопрос о том, как сильно отклоняется «кривая Боденштейна» (4) от интегральной кривой с начальными условиями $x_0 = 0$, $y_0 = 0$, уравнения (3).

Нашей задачей является определение точности метода стационарных концентраций, т. е. степени отклонения кривой Боденштейна (4) от интегральной кривой соответствующего дифференциального уравнения (3) для случая процессов с неразветвленной цепью.

Для решения этой задачи воспользуемся методом С. А. Чаплыгина (теоремой о дифференциальных неравенствах С. А. Чаплыгина) ([1]). Идея этого метода состоит в том, что по данному нелинейному дифференциальному уравнению (3) отыскиваются (или произвольно выбираются) две функции $t(x)$ и $z(x)$, равные искомому интегралу в начальной точке $x = x_0$, которые являются, соответственно, верхней и нижней границами интегральной кривой. Согласно теореме о дифференциальных неравенствах С. А. Чаплыгина, найденная функция $z = z(x)$, удовлетворяющая начальным условиям $x = x_0$, $z = y_0$, является верхней границей интегральной кривой уравнения (3) на некотором участке (x_0, x), где $x > x_0$, если на этом участке выполняется неравенство

$$\frac{dz}{dx} - \varphi(x, z) > 0. \tag{6}$$

Функция $z = z(x)$ будет нижней границей интегральной кривой уравнения (3), если знак неравенства (6) обратный.

Кроме того предполагается, что в области интересующих нас значений независимого переменного (x_0, x), где выполняется неравенство (6), искомый интеграл $y = y(x)$, функции $z = z(x)$, $\varphi(x, y)$ и $\partial\varphi/\partial y$ непрерывны и конечны.

Для решения поставленной задачи обратимся сначала к конкретному примеру. Рассмотрим уравнение кинетики цепного крекинга газообразных парафиновых углеводородов, сформулированное А. Д. Степуховичем на основе предложенной им общей схемы цепного крекинга этих углеводородов ([2]). В случае, когда двойной и тройной рекомбинациями радикалов можно пренебречь (низкие давления), уравнение (3) имеет вид:

$$\frac{dy}{dx} = \frac{2 - C_1(\alpha_0 + \alpha x)\frac{y}{1-x} - C_3\frac{y}{1-x}}{1 + C_2 y}, \tag{I}$$

$C_1 = \frac{K_{ing} p_0}{K_0}$; $C_2 = \frac{K_1 p_0}{K_0}$; $C_3 = \frac{K_s}{K_0}$; K_0 — константа скорости зарождения цепей; K_1 — константа скорости развития цепей; K_s, K_{ing} — константы скорости обрыва цепей на стенке (K_s) и на молекулах продукта M (K_{ing}); p_0 — начальное давление; α — доля продукта M в составе продуктов; α_0 — доля введенной тормозящей добавки.

Решение (I) по методу стационарных концентраций (решение Боденштейна) имеет вид

$$y_б = \frac{2(1-x)}{C_1\alpha x + C_1\alpha_0 + C_3}. \tag{Ia}$$

Так как (Ia) не удовлетворяет начальным условиям $x_0 = 0$, $y_0 = 0$, то эту функцию нельзя непосредственно оценивать на основе неравенства (6).

Из характера изоклин (рис. 1) уравнения (I) следует, что интегральная кривая $y = y(x)$, удовлетворяющая начальным условиям $x_0 = 0$, $y_0 = 0$, возрастая в начале, достигает максимального значения, а затем начинает падать, нигде не пересекая ось абсцисс.

В точке, где концентрация радикалов принимает максимальное значение ($x = x_{max}$, $y = y_{max}$), выполняется условие $dy/dx = 0$, т. е. эта точка лежит на нулевой изоклине, но нулевая изоклина совпадает с

кривой Боденштейна, так как и кривая Боденштейна и нулевая изоклина находятся из условия (5).

Тот факт, что интегральная кривая и кривая Боденштейна уравнения (I) имеют общую точку ($x = x_{max}$, $y = y_{max}$), позволяет выявить при помощи теоремы С. А. Чаплыгина, как отклоняется кривая Боденштейна от интегральной кривой в дальнейшем, при $x > x_{max}$. За новые начальные условия примем точку $x = x_{max}$, $y = y_{max}$.

Покажем, что приближенное решение уравнения кинетики процесса с неразветвленной цепью типа (3), полученное по методу Боденштейна (4), является нижней границей интегральной кривой уравнения (3) с начальными условиями $x_0 = 0$, $y_0 = 0$ на участке $x > x_{max}$, если $dy_Б/dx < 0$; если же $dy_Б/dx > 0$, то (4) является верхней границей интегральной кривой. Здесь x_{max}, y_{max} — общая точка интегральной кривой и кривой Боденштейна.

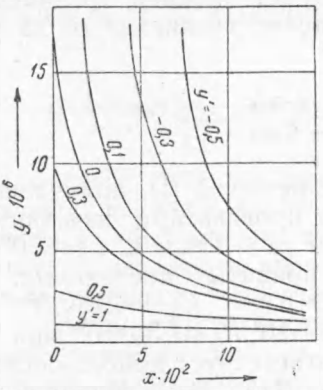


Рис. 1. Изоклины уравнения (I). $C_1\alpha = 4{,}5 \cdot 10^6$; $C_2 = 4{,}15 \cdot 10^4$; $C_3 = 1{,}39 \cdot 10^4$; $\alpha_0 = 0$

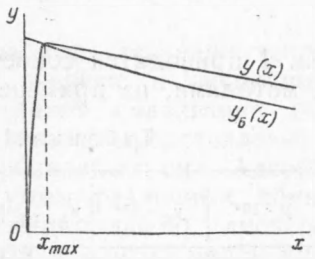


Рис. 2. $y(x)$ — интегральная кривая уравнения (I) $y_Б(x)$ — функция Боденштейна

Действительно, так как решение Боденштейна находилось из условия (5), то знак неравенства

$$\frac{dy_Б}{dx} - \varphi(x,\ y_Б) \gtrless 0$$

определится знаком первой производной $y_Б$ по x. В случае уравнения (I) функция Боденштейна (Ia) является нижней границей интегральной кривой (рис. 2) на участке $x > x_{max}$.

Что касается величины x_{max}, то она очень мала (в случае крекинга парафиновых углеводородов $x_{max} \approx 10^{-4} - 10^{-5}$), так как время, соответствующее наступлению x_{max}, совпадает по величине со временем развития цепи от зарождения до гибели ([3]). Этот результат находится в согласии с исследованиями Н. Н. Семенова ([4]), который показал, что стационарные концентрации Боденштейна в случае процессов с неразветвленной цепью устанавливаются спустя время, равное времени развития цепи от зарождения до гибели.

Найдем теперь верхнюю границу интегральной кривой уравнения (1). Покажем, что

$$y = \frac{2(1 - x_{max})}{C_1\alpha x_{max} + C_3 + C_1\alpha_0} = y_{max}$$

является верхней границей интегральной кривой (I).

$$\frac{dy_{max}}{dx} - \varphi(x,\ y_{max}) =$$

$$= \frac{1}{(1-x)(1 + C_2 y_{max})}\left[-2(1-x) + 2(1 - x_{max})\frac{C_1\alpha x + C_1\alpha_0 + C_3}{C_1\alpha x_{max} + C_0\alpha_0 + C_3}\right] > 0$$

при $x > x_{max}$.

Можно несколько сузить границы интегральной кривой (1), если выбрать в качестве верхней границы функцию

$$y = \frac{2}{C_1\alpha x + C_1\alpha_0 + C_3}. \qquad \text{(Ib)}$$

(Ib) является верхней границей (I) на некотором участке $x > x_{max}$, если выполняется неравенство:

$$2(C_1\alpha)^2[C_1\alpha x^3 - (1 - x)] + 2C_1\alpha(C_3 + C_1\alpha_0)[3(C_3 + C_1\alpha_0)x^3 - (1 - x)] +$$
$$+ 2C_1\alpha[3C_1\alpha(C_3 + C_1\alpha_0)x^3 - 2C_2(1 - x)] + 2(C_3 + C_1\alpha_0)^3 x > 0. \qquad (7)$$

В случае обратного знака (7) (Ib) будет нижней границей интегральной кривой. За приближенное решение уравнения (I) на участке $x > x_{max}$ примем функцию

$$y = \frac{(Ia) + (Ib)}{2} = \frac{2 - x}{C_1\alpha_0 + C_1\alpha x + C_3} \qquad \text{(Ic)}$$

В табл. 1 приводится сопоставление решений (I), полученных различными методами, на примере распада пропана при начальном давлении $p_0 = 10$ мм и $t = 590°$ С. Были приняты постоянные: $C_1\alpha = 4{,}5 \cdot 10^6$; $C_2 = 4{,}15 \cdot 10^4$; $C_3 = 1{,}39 \cdot 10^4$; $K_0 = 1{,}30 \cdot 10^{-2}$ мин$^{-1}$; $\alpha_0 = 0$; y соответствует приближенной функции (I с), $y_Б$ — функция Боденштейна (Ia); $y_{А-Ш}$ — результат численного интегрирования (I) при выбранных постоянных по методу Адамса — Штермера

Таблица 1

$x \cdot 10^2$	$y \cdot 10^2$	$y_Б \cdot 10^2$	$y_{А-Ш} \cdot 10^2$
1,8	2,08	2,06	2,09
3,1	1,31	1,29	1,30
5,1	0,80	0,79	0,79
6,4	0,64	0,62	0,53
7,5	0,55	0,53	0,38
8,6	0,48	0,46	0,24
9,4	0,44	0,42	0,10

Ошибка при расчете по методу Адамса — Штермера накапливается за счет увеличения «шага» h.

Таким образом, если кинетика процесса с неразветвленной цепью может быть описана одним уравнением (3) (с учетом одного активного центра), то решение этого уравнения, полученное по методу Боденштейна, является достаточно хорошим приближением к действительному решению.

Выражаю глубокую благодарность А. Д. Степуховичу за руководство работой и В. В. Воеводскому за обсуждение ее результатов.

Саратовский государственный университет
им. Н. Г. Чернышевского

Поступило
4 I 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] С. А. Чаплыгин, Новый метод приближенного интегрирования дифференциальных уравнений, М.—Л., 1950. [2] А. Д. Степухович, ДАН, 92, 373 (1953). [3] И. Ф. Бахарева, Кандидатская диссертация, Саратовск. гос. унив., 1954. [4] Н. Н. Семенов, ЖФХ, 17, 187 (1943).