

УДК 517.91

Математическое моделирование автоколебаний в реакции окисления метана на металлических катализаторах

Лашина Е.А.¹, Чумакова Н.А.¹, Чумаков Г.А.²

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН¹,
Институт математики им. С.Л. Соболева СО РАН²

Аннотация: В данной работе представлены результаты математического моделирования автоколебаний в реакции окисления метана на металлических катализаторах. Представлены условия, при которых математическая модель является системой сингулярно-возмущенных обыкновенных дифференциальных уравнений. Показано, что соответствующая вырожденная система имеет устойчивый предельный цикл. Изучено, как изменяются форма и период колебаний при изменении параметров.

Ключевые слова: автоколебания, сингулярно-возмущенные системы ОДУ, гетерогенная каталитическая реакция

1. Математическая модель реакции окисления метана на металлических катализаторах

Для описания наблюдаемых экспериментально автоколебаний в работах [1, 2] предложена математическая модель, описывающая изменение во времени покрытий поверхности катализатора различными соединениями, парциальных давлений реагентов в газовой фазе и температуры катализатора. Математическая модель имеет следующую структуру:

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}x &= f(x, y, P, T), \\ \frac{d}{dt}y &= g(x, y, P, T), \\ \frac{d}{dt}P &= h(x, P, T), \\ \frac{d}{dt}T &= s(x, P, T),\end{aligned}\tag{1}$$

где $x = (x_1, x_2, \dots, x_{11})$ – вектор покрытий поверхности катализатора адсорбированными соединениями, $y = (y_1, \dots, y_{2M})$ – вектор безразмерных концентраций соединений, растворенных в объеме катализатора, $P = (P_1, \dots, P_6)$ – вектор парциальных давлений соединений в газовой фазе, T – температура катализатора.

Переменные модели (1) определяются следующими условиями: $x_i \geq 0$, для $i = \overline{1, 11}$, $x_1 + \dots + x_{11} \leq 1$; y_m и $P_j \geq 0$, для $m = \overline{1, 2M}$, $j = \overline{1, 6}$; и $T \geq 0$. Параметр M – это число монослоев в объеме катализатора, доступном для растворения.

Компоненты вектор-функций f , g , h и функция s являются нелинейными и гладкими. Математическая модель построена на основании закона действующих масс в условиях проточного неизотемического реактора идеального перемешивания.

2. Динамика кинетической модели. Сингулярно-возмущенная система

Пусть функции $g \equiv 0$, $h \equiv 0$ и $s \equiv 0$. Тогда математическая модель (1) существенно упрощается, и имеет следующий вид:

$$\frac{d}{dt}x = f(x, y, P, T), \quad (2)$$

где P , y и T – параметры. Параметрический анализ системы уравнений (2) в случае, когда в объеме катализатора нет растворенных соединений, и вектор $y = 0$ проведен в работе [1]. В частности, рассмотрен случай, когда скорости некоторых стадий являются быстрыми. Тогда в части уравнений система (2) содержит малый параметр перед производной, и ее можно записать следующим образом:

$$\begin{aligned} \varepsilon \frac{d}{dt}x_1 &= \tilde{f}_1(x, P, T), \\ &\dots \\ \varepsilon \frac{d}{dt}x_8 &= \tilde{f}_8(x, P, T), \\ \frac{d}{dt}x_9 &= \tilde{f}_9(x, P, T), \\ &\dots \\ \frac{d}{dt}x_{11} &= \tilde{f}_{11}(x, P, T). \end{aligned} \quad (3)$$

Тем самым система (3) является сингулярно-возмущенной, и, согласно теореме Тихонова, ее динамика определяется динамикой вырожденной системы, когда параметр $\varepsilon = 0$. В работе [1] нами определены значения параметров P и T , при которых вырожденная система имеет устойчивый предельный цикл.

С помощью методов продолжения по параметру с применением численного интегрирования определен устойчивый предельный цикл в системе (3). Аналогично, изучены автоколебания в исходной системе (1). Кроме того, в работе [2] предложены условия, при которых форма и период автоколебаний существенным образом определяется скоростью растворения соединений в объем катализатора.

Литература

1. Lashina E.A., Kaichev V.V., Saraev A.A., Vinokurov Z.S., Chumakova N.A., Chumakov G.A. Bukhtiyarov V.I. Experimental study and mathematical modelling of self-sustained kinetic oscillation in catalytic oxidation of methane over nickel // The Journal of Physical Chemistry A, 2017. Vol.121. No.37. P. 6874-6886
2. Lashina E.A., Vinokurov Z.S., Saraev A.A., Kaichev V.V. Self-sustained oscillations of methane over palladium: experimental study and mathematical modelling. // Journal of Chemical Physics, 2022. Vol.157. No.4. P. 044703:1-14.

MSC 34D20

Mathematical modeling of self-sustained oscillations in methane oxidation over metallic catalysts

E.A. Lashina¹, N.A. Chumakova¹, G.A. Chumakov²

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS¹,
Sobolev Institute of Mathematics SB RAS²

Abstract: The results of mathematical modeling of self-sustained oscillations in methane oxidation reaction over metallic catalysts are presented. The model contains the singular perturbations under some conditions. We determined the parameters at which both the degenerated and initial systems have the stable limit cycle. The dependences of the shape and the period of the oscillations on the parameters are studied to describe the experimental data.

Keywords: self-sustained oscillations, singular perturbations, ODE system, heterogeneous catalytic reaction

References

1. Lashina E.A., Kaichev V.V., Saraev A.A., Vinokurov Z.S., Chumakova N.A., Chumakov G.A., Bukhtiyarov V.I. Experimental study and mathematical modelling of self-sustained kinetic oscillation in catalytic oxidation of methane over nickel // The Journal of Physical Chemistry A, 2017. Vol.121. No.37. P. 6874-6886
2. Lashina E.A., Vinokurov Z.S., Saraev A.A., Kaichev V.V. Self-sustained oscillations of methane over palladium: experimental study and mathematical modelling // Journal of Chemical Physics, 2022. Vol.157. No.4. P. 044703:1-14.