

Математическое моделирование реакции окисления СО в тонком слое зернистого катализатора

Введение

В практике гетерогенного катализа, как в промышленности, так и при лабораторных исследованиях, широкое распространение нашли реакторы с неподвижным слоем катализатора, применяемого в виде зерен различной формы. Зерна имеют развитую пористую структуру и содержат внутри активный катализатор. В зависимости от способа приготовления катализатора активный компонент может быть распределен внутри зерна различным образом. Реагенты диффундируют внутрь зерна по порам и вступают в реакцию на поверхности металла. При осуществлении каталитической реакции через слой зернистого катализатора пропускается поток реакционных газов. При этом химическое превращение сопровождается следующими физическими стадиями: переносом реагирующих веществ из газового потока между зернами к поверхности зерен катализатора и продуктов реакции в обратном направлении, диффузией реагирующих веществ и продуктов в порах зерен катализатора. Кроме того, если реакция не является изотермической, происходит теплоперенос внутри зерен и теплообмен между поверхностью зерен катализатора и газовым потоком. Если скорости этих физических стадий малы по сравнению со скоростью химического превращения, то возникают градиенты концентраций и температур по зерну катализатора, а также между потоком газа и зерном [1].

Процессы, протекающие в зернистом слое катализатора, достаточно хорошо изучены для стационарного течения реакции. В зависимости от соотношения между скоростями реакции и диффузии в расчетах используют диффузионное или кинетическое приближения [2]. Однако в случае колебаний скорости реакции ситуация усложняется, так как с течением времени соотношение между скоростями различных стадий может существенно изменяться. Моделирование реакций, протекающих в колебательном режиме в слое зернистого катализатора, остается малоизученной областью.

Одной из важнейших колебательных реакций гетерогенного катализа является реакция окисления СО. Она изучалась как на гранях монокристаллов металлов платиновой группы, так и на нанесенных и зернистых катализаторах.

Ряд экспериментов по изучению колебаний скорости реакции проводился в тонком слое палладиевого цеолитного катализатора. В зависимости от условий, в экспериментах наблюдались различные типы колебаний, в том числе почти гармонические и сильно релаксационные, хаотические и сложные mixed-mode режимы [3-5]. Палладиевый цеолитный катализатор состоит из огромного множества отдельных кластеров палладия, внедренных в зерна цеолитной матрицы. Поскольку на каждом кластере Pd реакция идет в колебательном режиме, его можно рассматривать как отдельный осциллятор. При этом наблюдаемые колебания скорости реакции являются совокупностью колебаний многих осцилляторов. Таким образом, проблема моделирования колебаний

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект №00 01 00587)

глобальной скорости реакции сводится к выяснению условий синхронизации и десинхронизации осцилляторов.

В работе [6] был впервые предложен механизм реакции окисления СО на катализаторах платиновой группы, обусловленный периодическими процессами окисления-восстановления поверхности. В соответствии с этим механизмом в работе [7] была разработана математическая модель этой реакции СО на отдельном кластере палладия, описывающая регулярные колебания, наблюдаемые экспериментально [4]. Однако, помимо регулярных колебаний, в экспериментах в достаточно широком диапазоне изменения внешних параметров наблюдаются сложные и хаотические колебания скорости реакции. В попытках выяснить природу такого сложного динамического поведения в ряде работ были построены и изучены некоторые распределенные модели.

В [8] было впервые высказано предположение, что усложнение формы колебаний и возникновение хаоса связано с возникновением неоднородности концентрации СО в объеме зерна и влиянием внутренней диффузии СО на скорость реакции. В работе [7] была построена модель реакции в отдельном зерне катализатора, учитывающая реакцию на поверхности кластеров палладия и внутреннюю диффузию СО в малых порах цеолита. При этом влияние скорости потока реагентов не учитывалось, то есть давление СО вблизи внешней поверхности зерна считалось постоянным и равным внешнему давлению. Было показано, что учет внутренней диффузии действительно может приводить к возникновению сложных и хаотических колебаний скорости реакции. В дальнейшем исследование этой модели было продолжено в работах [9, 10, 11], в которых процессы распространения волн скорости реакции внутри зерна катализатора изучались более детально.

Другой подход основывался на предположении, что возникновение сложных и хаотических колебаний может быть связано с неоднородностью слоя катализатора, флуктуациями плотности, толщины и др. Впервые этот подход был рассмотрен в работе [5]. При моделировании слой катализатора рассматривался как совокупность участков, обладающих разными свойствами и глобально связанных между собой по газовой фазе. В [5] моделирование было проведено с помощью простой дискретной модели типа клеточных автоматов. В [12] была рассмотрена более полная математическая модель, в основе которой лежала система ОДУ. Модель была построена в приближении реактора идеального смешения. При этом учитывалась конечная скорость потока реагентов, а влиянием внутренней диффузии, наоборот, пренебрегалось. Осцилляторы представляли собой участки слоя катализатора, обладающие разными константами скоростей окисления и восстановления поверхности палладия. В зависимости от соотношения собственных частот осцилляторов и от скорости потока наблюдались различные типы колебаний, в том числе хаос и явление фазовой смерти. Модель позволила изучить влияние на динамику реакции такого существенного фактора как конечная скорость потока реагентов, а также исследовать кооперативное поведение связанных через общую среду осцилляторов с разными собственными частотами.

Исследования, проведенные в этих работах, показали, что при построении адекватной математической модели реакции необходимо учитывать как конечную скорость подачи реагентов в реактор, так и конечную скорость

диффузии в порах зерен, поскольку оба этих фактора могут сильно лимитировать скорость реакции.

В настоящей работе предлагается новая, более полная математическая модель реакции окисления СО, протекающей в тонком слое зернистого катализатора. Она описывает процессы, происходящие на разных пространственно-временных масштабах, то есть включает в себя несколько уровней реакционной системы. Модель учитывает прохождение потока реагентов через слой катализатора, диффузию в порах зерен, реакцию на поверхности кластеров металла, тепловой эффект реакции, а также тепло- и массоперенос в слое. Иерархический принцип построения модели позволяет при необходимости рассматривать какой-либо уровень более детально, учитывая дополнительные факторы, или, наоборот, изучать те или иные приближения полной модели в зависимости от условий проведения эксперимента.

Целью построения модели является выяснение влияния на динамику системы таких факторов, как скорость диффузии в зернах катализатора, скорость потока реагентов, температура, период кинетических колебаний на поверхности палладия, и других. Модель позволяет определить, какие условия являются существенными на каждом уровне для адекватного описания динамического поведения, и какую роль каждое из них играет в синхронизации колебаний и появлении хаотических режимов, наблюдаемых в экспериментах.

1. Физические стадии процесса

Рассмотрим процессы, протекающие в тонком слое Pd-цеолитного катализатора в ходе реакции окисления СО. Катализатор состоит из отдельных зерен, тонким слоем насыпанных на подложку. Перпендикулярно слою проходит поток реагентов и инертного газа. Газы СО и О₂ проникают между зёрнами и частично диффундируют в них. Для используемых в эксперименте зерен и скоростей потока реагентов значение числа Рейнольдса лежит в диапазоне $Re \approx 0.1 \div 0.01$. Это говорит о том, что поток газов, обтекающий зёрна, имеет ламинарный характер, и поэтому перенос реагентов из газового потока к поверхности зерен осуществляется посредством диффузии. Поперечный перенос реагирующих веществ по слою в общем случае определяется некоторым эффективным коэффициентом диффузии, который рассчитывается по формуле $D_{эф} \approx AD + Bud$. При очень малых значениях Re величина $D_{эф}$ существенно зависит только от молекулярной диффузии D , тогда как при больших Re определяющей является “вихревая” составляющая ud , где u – линейная скорость потока, d – диаметр зёрна [13]. Константы A и B – эмпирические коэффициенты, зависящие от формы, размера и упаковки частиц в слое. В частности, когда зернистый слой наполнен шариками, $A \approx 0.3$, $B \approx 0.08 - 0.1$. В рассматриваемом случае вихревая составляющая поперечного перемешивания пренебрежимо мала по сравнению с молекулярной, и перенос по слою определяется в основном молекулярной диффузией с $D_{эф} \approx AD \approx 0.03$.

Значение безразмерного критерия Пекле для продольного смешения показывает, что имеет место полное перемешивание по всей толщине слоя, то есть градиентов давлений и температуры в вертикальном направлении не возникает [1]. Поэтому при построении модели достаточно учитывать процессы тепло- и массопереноса, происходящие по слою лишь в поперечном направлении.

Газы CO и O_2 диффундируют внутрь зерен по порам, адсорбируются на кластерах палладия и вступают в реакцию. Поскольку эксперименты проводились в избытке кислорода, то его давление можно считать постоянным во всем объеме пористой частицы. Давление CO является сравнительно небольшим и может изменяться по мере проникновения CO вглубь зерна. Средний размер поры цеолита очень мал ($5 - 8 \text{ \AA}$), и характерная скорость диффузии CO в порах составляет $D_p \approx 10^{-5} + 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$. Однако в некоторых случаях в экспериментах в качестве зерен используют не отдельные кристаллиты цеолита, а частицы, состоящие из большого количества мелких кристаллитов, скрепленных между собой. В таком случае, диффузия CO внутрь зерна происходит по каналам между кристаллитами, размер которых сравнительно велик, и скорость диффузии в них сравнима со скоростью диффузии CO в газе или на порядок меньше: $D_p = 0.01 \div 0.1 \text{ см}^2/\text{с}$. Поэтому в расчетах использовался достаточно широкий диапазон значений D_p .

Поскольку реакция окисления CO на поверхности палладия является экзотермической, необходимо учесть влияние тепловых эффектов на динамику системы. Тепло, выделяющееся в результате реакции внутри зерен, переносится наружу как за счет теплопроводности газа в порах, так и за счет теплопроводности самого катализатора. Благодаря тому, что теплопроводность твердой частицы катализатора значительно превышает теплопроводность газа, отвод тепла из зерен осуществляется с большой скоростью, и даже при значительном падении концентрации CO внутри зерна разность температур между центральной и периферийной частями зерна остается пренебрежимо малой [1]. Таким образом, температуру можно считать одинаковой во всем объеме зерна.

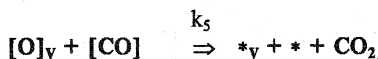
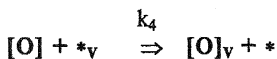
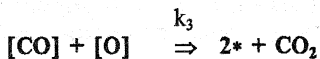
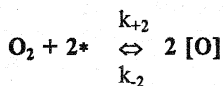
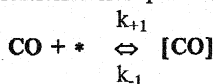
В случае неоднородного слоя катализатора тепловыделение может быть различным для различных зерен. Поперечный перенос тепла в слое катализатора может осуществляться по подложке, на которую насыпан катализатор, по скелету катализатора, состоящего из зерен цеолита и непроточных зон свободного объема слоя вблизи контактов между зёрнами, и по газовой фазе за счет молекулярной и вихревой теплопроводности [13]. В случае, если в эксперименте используется подложка с высокой теплопроводностью (например, из серебра), теплоперенос по ней является определяющим. Если же материал подложки обладает низкой теплопроводностью, то поперечный перенос тепла осуществляется в основном по скелету катализатора и по газовой фазе. В данной работе рассматривается ситуация, когда подложка имеет низкую теплопроводность. При формулировке модели предполагалось, что перенос тепла осуществляется в основном по газовой фазе. Заметим, что это предположение не ограничивает формулировку модели, так как перенос тепла по скелету катализатора может быть описан уравнением того же вида с другим коэффициентом теплопроводности. Поскольку, как уже отмечалось, обтекание потоком зерен имеет ламинарный характер, вихревой составляющей теплопроводности по газу можно пренебречь. Будем рассматривать ситуацию, когда перенос тепла по слою осуществляется в основном за счет молекулярной теплопроводности по газовой фазе.

В соответствии с приведенным выше описанием физических процессов в данной работе была построена математическая модель реакции, протекающей в слое

катализатора. Она включает в себя три основных уровня описания, соответствующих разным пространственным масштабам: 1) На уровне одного кластера палладия моделируется механизм окисления CO на поверхности металла. 2) На уровне зерна катализатора, содержащего огромное количество кластеров, рассматриваются процессы реакции и диффузии CO в порах зерна. 3) На уровне слоя, состоящего из большого числа отдельных зерен, учитываются процессы тепло- и массопереноса CO между зёрнами.

2. Модель реакции окисления CO на поверхности Pd

Впервые механизм автоколебаний скорости реакции, связанный с периодическими процессами окисления и восстановления поверхности катализатора, был предложен в работе [6]. Позднее данный механизм был также подтвержден при экспериментальном изучении колебаний скорости реакции как на грани монокристалла Pd(110), так и на Pd цеолитном катализаторе. Схема реакции окисления CO на Pd, учитывающая процессы окисления и восстановления поверхности катализатора, включает в себя следующие стадии:



где * – свободный адсорбционный центр на поверхности металла,

[CO] и [O] – адсорбированные молекула CO и атом кислорода O, соответственно;

*_v и [O]_v – вакантное место и атом кислорода в подповерхностном слое Pd.

Было показано, что идеальная модель реакции, описывающая этот механизм, не допускает существования колебаний. Поэтому в соответствии с указанным механизмом в работе [7] была построена математическая модель, отражающая неидеальность адсорбционного слоя. Она представляет собой систему трех обыкновенных дифференциальных уравнений, описывающих изменение концентраций адсорбированных на поверхности Pd веществ и растворенного кислорода:

$$\frac{dx}{dt} = k_{+1} P_{\text{CO}}(1-x-\delta y) - k_{-1}x - k_3xy - k_5xz,$$

$$\frac{dy}{dt} = k_{+2} P_{\text{O}_2} \exp(-\alpha z)(1-x-y)^2 - k_{-2}y^2 - k_3xy - k_4y(1-z), \quad (1)$$

$$\frac{dz}{dt} = k_4y(1-z) - k_5xz,$$

Здесь x и y – поверхностные концентрации CO и O соответственно, z – концентрация кислорода в подповерхностном слое; P_{CO} и P_{O_2} – парциальные давления CO и O₂ соответственно. $\alpha = 10$ и $\delta = 0.6$ – подгоночные параметры системы. Значения скоростей элементарных стадий, соответствующих температуре $T = 493$ К и вычисляемых по формуле Аррениуса, приведены в Таблице 1:

Таблица 1

	k_{+1}	k_{-1}	k_{+2}	k_{-2}	K_3	k_4	k_5
k^0 (с ⁻¹)	80	6×10^9	250	10^{10}	4.752×10^8	0.5	1500
E (кал/моль)	0	20000	1000	45000	14000	1000	10000
k (с ⁻¹)	80	7.93	89.95	8.85×10^{-12}	289.59	0.18	0.545

Качественный анализ системы при изменении активного параметра P_{CO} показал, что она имеет либо единственное устойчивое стационарное состояние, либо единственный устойчивый предельный цикл. Колебания в системе возникают и прекращаются в результате сверхкритической бифуркации Андронова-Хопфа (Рис.1). Необходимая для возникновения колебаний обратная связь осуществляется в результате сильной зависимости скорости адсорбции кислорода от концентрации растворенного кислорода. Период и амплитуда колебаний возрастают с увеличением давления CO. Отметим, что период автоколебаний в данной модели определяется в основном скоростями окисления и восстановления поверхности k_4 и k_5 , которые по своим значениям много меньше скоростей всех остальных стадий.

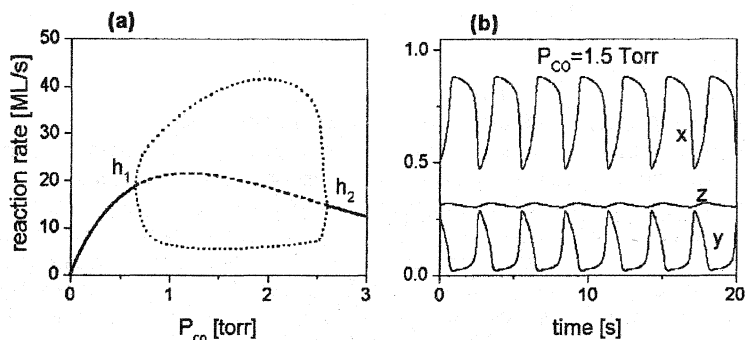


Рис.1.

(а) Скорость реакции на стационарном решении системы (1) в зависимости от давления CO. h_1 и h_2 – точки бифуркации Андронова-Хопфа. Сплошная линия – устойчивое решение, пунктирная – неустойчивое. Тонким пунктиром показана амплитуда колебаний скорости реакции.

(б) Периодическое решение системы при значении $P_{CO} = 1.5$ Торр.

3. Модель реакции в зерне Pd-цеолитного катализатора

На этом уровне рассматриваются процессы, протекающие в отдельном зерне катализатора. Зерно представляет собой пористую частицу с внедренными в нее кластерами Pd. Будем предполагать, что зерно имеет сферическую форму и содержит одинаковые кластеры палладия, равномерно распределенные по всему его объему. Давление кислорода во всем объеме зерна считается неизменным и равным внешнему давлению P_{O_2} , поскольку эксперименты проводились в избытке кислорода. Давление CO является относительно небольшим (см. Табл.2) и может существенно падать по мере проникновения CO вглубь зерна. С возникновением градиента концентрации CO внутри зерна кластеры палладия, расположенные на разных расстояниях от его внешней поверхности, оказываются в неравных условиях. Это ведет к тому, что частоты автоколебаний скорости реакции на их поверхностях могут существенно различаться. Для учета внутренней диффузии CO зерно условно делится на несколько шаровых слоев равного объема. Давление CO в каждом слое считается одинаковым, но может изменяться от слоя к слою. Кластеры палладия, находящиеся в одном слое, отождествляются. Реакция, протекающая на поверхности кластеров в каждом слое, описывается системой вида (1) со своим давлением CO p_k в k -м слое. Из уравнения баланса массы CO для k -го слоя получается уравнение, описывающее изменение давления p_k за счет диффузионных потоков через внешнюю и внутреннюю поверхности сферического слоя и реакции на поверхности кластеров палладия. Таким образом, система уравнений, описывающих реакцию в зерне цеолитного катализатора, имеет вид:

$$d\Theta_k/dt = F(\Theta_k, p_k, T^m), \quad (2.1)$$

$$dp_k/dt = D_{k-1}(p_{k-1} - p_k) + D_k(p_{k+1} - p_k) - G(\Theta_k, p_k, T^m), \quad (2.2)$$

$$k = 1..N, \quad p_0 = p_D, \quad p_{N+1} = P_{CO}$$

Первое уравнение представляет собой векторную запись системы (1) для k -го слоя. Θ_k - вектор динамических переменных реакции в k -м слое, p_k - значение давления CO в k -м слое, T^m - температура газовой смеси. P_{CO} - значение давления CO вне зерна. Первые два члена правой части уравнения (2.2) есть дискретный аналог оператора диффузии в сферических координатах: $D_k = D^{(1)} x d_k$ - безразмерный коэффициент диффузии CO через поверхность k -го сферического слоя. $D^{(1)} = D_p/R^2$, где D_p - коэффициент диффузии CO в порах зерна катализатора, R - радиус зерна; множитель $d_k = 6(kN)^{2/3} / [(k+1)^{1/3} - (k-1)^{1/3}]$ отражает сферическую геометрию модели.

Третий член уравнения $G(\Theta_k, p_k, T^m) = \sigma \times [k_{+1} p_k (1-x_k - \delta y_k) - k_{-1} x_k]$ учитывает расход CO за счет реакции в k -м слое: $\sigma = S N_c R_g T^m / V$, где S - общая площадь поверхности палладия в зерне катализатора, N_c - адсорбционная емкость Pd, V - объем зерна.

Для учета тепловых эффектов реакции к системе добавляется уравнение для изменения температуры зерна катализатора. Первый член уравнения описывает

изменение температуры в зерне за счет выделения тепла в ходе реакции, второй – за счет теплообмена с потоком.

$$dT^{\text{zn}}/dt = q \times W + \eta \times (T^0 - T^{\text{zn}}), \quad (2.3)$$

Здесь T^{zn} – температура зерна катализатора, T^0 – температура газа вне зерна; $\eta = A_1 h_{\text{гг}} / (V \rho_p C_{pc})$, где $A_1 = 4\pi R^2$ – площадь внешней поверхности зерна, $h_{\text{гг}}$ – коэффициент теплопередачи от катализатора в газовую фазу, C_{pc} – теплоемкость катализатора. $q = QSN_{\text{г}} / (V \rho_p C_{pc})$, где Q – теплота реакции, $W = \Sigma(k_{\text{гг}} y_{\text{гг}}) / N$ – глобальная скорость реакции на поверхности кластеров в зерне.

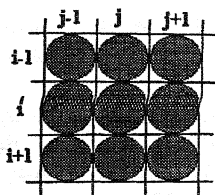
Следует подчеркнуть, что сферическая геометрия зерна не является существенной при изучении влияния внутренней диффузии на динамику системы. В работе [11] была рассмотрена аналогичная модель с “плоской” геометрией. В ней зерно катализатора представлялось в виде цилиндрической частицы, подача реагентов в которую происходит в направлении, перпендикулярном основанию. Для учета внутренней диффузии частица делилась на несколько одинаковых плоских слоев. В этом случае безразмерные коэффициенты диффузии через поверхности каждого слоя были равны между собой. Это позволило исключить из рассмотрения дополнительные факторы, связанные с более сложной сферической конфигурацией, и определить влияние скорости внутренней диффузии “в чистом виде”. Сравнение этих моделей выявило их качественное сходство.

4. Модель реакции в слое зернистого катализатора

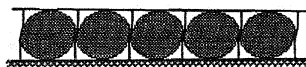
На этом уровне модель описывает процессы, протекающие в слое Pd-цеолитного катализатора. Зерна, формирующие слой, в общем случае могут обладать различными свойствами или находиться в различных условиях. Через зернистый слой пропускается поток реакционных газов. Окись углерода и кислород диффундируют внутрь зерен и вступают в реакцию на поверхности палладиевых кластеров. В ходе реакции, протекающей в зернах с неодинаковыми свойствами (например, отличающихся различным содержанием Pd, размером и т.д.), значения давления CO и температуры вблизи них могут различаться. При этом по толщине слоя, как было сказано выше, происходит полное перемешивание и в вертикальном направлении градиента концентрации CO и температуры не возникает. Давление кислорода во всем слое значительно превышает давление CO и может считаться постоянным. Поскольку обтекание зерен потоком имеет ламинарный характер, поперечный перенос CO в слое осуществляется главным образом посредством молекулярной диффузии. Механизм теплопереноса зависит от материала, из которого сделана подложка. Будем рассматривать ситуацию, когда подложка, на которую насыпан катализатор, имеет низкую теплопроводность, а поперечный перенос тепла в слое осуществляется в основном за счет теплопереноса по газовой фазе.

Таким образом, предложенная модель учитывает: 1) прохождение потока реагентов через слой зерен; 2) диффузию CO внутрь зерен через поры и реакцию на поверхности кластеров Pd; 3) диффузию CO в газе по слою; 4) теплоперенос между зернами катализатора. В силу указанных ограничений на физические условия эксперимента рассматривается следующее приближение. Пусть диск

катализатора состоит из зерен шарообразной формы одного размера, насыпанных в один слой, как это показано на рисунке:



вид сверху



вид сбоку

Аппроксимируем слой сеткой из кубических ячеек, каждая из которых содержит одно зерно (как шар, вписанный в куб). Каждая ячейка представляет собой локальный осциллятор. Давление СО в пределах одной ячейки вне зерна считается одинаковым, но может отличаться от значений давления в других ячейках вследствие различных свойств осцилляторов. Каждое зерно катализатора описывается системой вида (2.1) – (2.3) со своими параметрами. Каждая ячейка связана с четырьмя соседними посредством диффузии СО и теплообмена. Изменение давления в ячейке обусловлено следующими процессами: 1) прохождением потока газа через ячейку; 2) диффузией СО внутрь зерна по порам; 3) диффузией СО в газе через “боковые грани” куба и описывается следующим разностным уравнением на квадратной сетке:

$$dp_{ij}/dt = F/(V_g \xi) \times (P_{CO}^0 - p_{ij}) + 6(1-\xi)/\xi D^{1j} \times (p_{ij}^{in} - p_{ij}) + \\ + (1/2\xi) D^{2j} \times (p_{i+1,j} - 2p_{ij} + p_{i-1,j}) + (1/2\xi) D^{2j} \times (p_{i,j+1} - 2p_{ij} + p_{i,j-1}). \quad (3.1)$$

Здесь p_{ij}^{in} и p_{ij} значения давления СО внутри и снаружи (i, j) -го зерна соответственно; $D^{2j} = D_g/R^2$, где D_g – коэффициент диффузии СО в газе, ξ – доля свободного объема в слое; F – объемная скорость потока газовой смеси, V_g – объем газа в слое; P_{CO}^0 – внешнее давление СО.

Первый член уравнения (3.1) описывает уменьшение давления в ячейке за счет ограниченной скорости потока реагентов F , второй – за счет диффузии СО внутрь зерна по порам. Последние два члена уравнения представляют собой дискретный аналог двумерного оператора диффузии и описывают массоперенос между соседними ячейками.

Изменение температуры в каждой ячейке обусловлено 1) прохождением потока через ячейку; 2) теплообменом между зерном и газом в ячейке; 3) теплообменом с соседними ячейками по газовой фазе. Уравнение, описывающее изменение температуры газа в (i, j) -й ячейке, имеет вид, аналогичный уравнению для изменения давления (3.1):

$$dT_{ij}^0/dt = F/(V_g \xi) \times (T^0 - T_{ij}^0) + \eta_1 \times (T_{ij}^{in} - T_{ij}^0) + \eta_2 \times (T_{i+1,j} - 2T_{ij}^0 + T_{i-1,j}) + \eta_2 \times (T_{i,j+1} - 2T_{ij}^0 + T_{i,j-1}). \quad (3.2)$$

Здесь T^0 – температура газового потока; T_{ij}^{in} и T_{ij}^0 – значения температуры зерна и газа снаружи зерна, соответственно.

$\eta_1 = [(1-\xi)/\xi] \times A_1 h_{гг} / (V \rho_g C_{pg})$, $\eta_2 = [(1-\xi)/\xi] \times A_2 h_{гг} / (V \rho_g C_{pg})$ – коэффициенты теплопроводности; A_2 – площадь грани кубической ячейки; h_g – коэффициент теплопереноса в газе. C_{pg} – теплоемкость газа.

Первый член уравнения (3.2) описывает отвод тепла из ячейки газовым потоком, второй описывает теплообмен с зерном, и последние два слагаемых представляют собой дискретный аналог двумерного оператора Лапласа и описывают теплоперенос по газовой фазе между соседними ячейками.

Построенная модель учитывает процессы реакции и диффузии CO внутри каждого зерна, а также процессы диффузии и теплопереноса в слое. Поскольку наибольший интерес представляют колебательные режимы поведения системы, то по отношению к каждой ячейке будем использовать термин “осциллятор”. Итак, *математическая модель представляет собой множество локально связанных осцилляторов. Связь между осцилляторами осуществляется путем тепло- и массопереноса через газовую фазу.* Предложенная модель позволяет описать динамику неоднородного слоя катализатора.

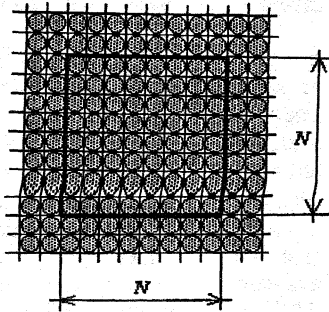
5. Результаты расчетов

Для проведения конкретных расчетов по предложенной модели мы опирались на экспериментальные данные, приведенные в таблице 2:

Таблица 2

$\rho_z = 1.9 \text{ г/см}^3$	Плотность цеолита	$F = 2.5 \div 150 \text{ см}^3/\text{с}$	Скорость потока реагентов
$\rho_{Pd} = 12.02 \text{ г/см}^3$	Плотность палладия	$D_z = 0.01 \div 0.1 \text{ см}^2/\text{с}$	Скорость диффузии CO в газе
$R_{cl} = 0.5 \times 10^{-6} \text{ см}$	Радиус кластера палладия	$D_p = 10^{-5} \div 10^{-1} \text{ см}^2/\text{с}$	Скорость диффузии CO в порах зерна
$R_{dis} = 0.65 \text{ см}$	Радиус диска катализатора	$T^0 = 493 \text{ К}$	Температура газовой смеси
$R = 2.5 \times 10^{-4} + 2.5 \times 10^{-3} \text{ см}$	Радиус зерна катализатора	$P_{O_2} = 160 \text{ Тор}$	Парциальное давление кислорода
$\xi = 0.476$	Доля свободного объема в слое	$P_{CO} = 0.5 + 7.5 \text{ Тор}$	Парциальное давление CO
$\gamma = 2.3 \%$	Массовая доля Pd	$N_c = 1.67 \times 10^{-9} \text{ моль/см}^2$	Адсорбционная емкость Pd

В общем случае каждое зерно в слое может обладать своими свойствами, то есть при описании неоднородного слоя надо рассматривать всю совокупность зерен, формирующих слой катализатора. Поскольку количество зерен в слое очень велико (около $10^4 - 10^6$, в зависимости от размеров зерен), получаемая полная система достаточно сложна для расчетов. Для упрощения расчетов можно рассматривать фрагмент слоя ($N \times N$ зерен) с периодическими граничными условиями:



В данной работе расчеты проводились для небольших фрагментов слоя: $N = 2$ и $N = 3$. Это соответствует ситуации, когда зерна с разными свойствами распределены по слою равномерно, то есть неоднородности носят локальный по масштабам слоя характер.

5.1 Исследование динамического поведения системы в случае большой скорости внутренней диффузии

В зависимости от условий проведения экспериментов и от свойств катализатора можно рассматривать различные простые приближения полной модели. Сначала исследуем случай, когда скорость диффузии CO в порах зерен достаточно велика (такая же как в газе или на порядок меньше), а размер зерен достаточно мал. Это соответствует ситуации, когда зерно состоит из многих мелких кристаллитов цеолита, покрытых кластерами палладия и скрепленных между собой. В этом случае порами зерна являются каналы между кристаллитами, размер которых сравнительно велик. Тогда внутренняя диффузия не лимитирует скорость реакции, а значение давления CO одинаково во всем объеме зерна. В этом случае система уравнений модели приобретает следующий вид:

$$\begin{aligned}
 d\Theta_{ij}/dt &= F_{ij}(\Theta_{ij}, p_{ij}^{\text{in}}, T_{ij}^{\text{in}}), \\
 dp_{ij}^{\text{in}}/dt &= D^{[1]} \times (p_{ij} - p_{ij}^{\text{in}}) - \sigma_{ij} \times (Ad - De)_{ij}, \\
 dp_{ij}/dt &= F/(V_g \xi) \times (P_{\infty}^0 - p_{ij}) + (1 - \xi)/\xi D^{[1]} \times (p_{ij}^{\text{in}} - p_{ij}) + D^{[2]} \times \Delta_{ij} p, \\
 dT_{ij}^{\text{in}}/dt &= q_{ij} \times W_{ij} + \eta \times (T_{ij} - T_{ij}^{\text{in}}), \\
 dT_{ij}/dt &= \eta_1 \times (T_{ij}^{\text{in}} - T_{ij}) + \eta_2 \times (T^0 - T_{ij}) + \eta_2 \times \Delta_{ij} T.
 \end{aligned} \tag{4}$$

$i = 1..N, j = 1..N.$

Здесь Θ_{ij} - вектор динамических переменных реакции в (i, j) -м зерне, $\sigma_{ij} = S_{ij} N R T_{ij}^{\text{in}} / V$.

Предполагается, что все активные частицы палладия внутри каждого зерна одинаковы и находятся в равных условиях. Модель учитывает прохождение потока реагентов через слой, диффузию CO внутрь зерен через внешнюю поверхность, реакцию на поверхности кластеров палладия, теплообмен между

зернами и газом, а также поперечный тепло- и массоперенос по слою. Отличие от полной модели состоит в том, что в данном случае не учитывается внутренняя диффузия СО в порах зерен.

В настоящей работе расчеты проводились для изотермического приближения модели, то есть рассматривалась ситуация, когда температура всех зерен и газа в слое считалась постоянной и равной внешней ($T_y^{in}(t) = T_y(t) = T^0$). В работе [12] подобная задача исследовалась в приближении реактора идеального смешения, то есть в предположении, что давление СО одинаково в каждой точке слоя. Рассматриваемые неоднородности в слое имели макрохарактер, то есть предполагалось, что слой состоит из нескольких участков, обладающих различными свойствами. Каждый участок представлял собой локальный осциллятор и был связан с остальными глобально через общее давление в реакторе. В отличие от работы [12], в рассматриваемой модели осциллятором является одно зерно, локально связанное с соседними осцилляторами посредством диффузии в газе. Кроме того, в данной модели учитывается перенос СО из ячейки внутрь зерна путем диффузии через его внешнюю поверхность.

Однородный слой зерен. Влияние скорости потока на динамику системы.

Рассмотрим сначала случай, когда все зерна имеют одинаковые свойства, то есть слой однородный. При этом динамика всей системы совпадает с динамикой одной ячейки. Динамическое поведение слоя зависит от степени превращения, которая определяется соотношением между скоростью реакции и скоростью потока реагентов [12]. Как показали расчеты, при большой скорости потока F ($F > 100 \text{ см}^3/\text{с}$) степень превращения невелика, и значения давления в слое и внутри зерен практически совпадают со значением внешнего давления $p_y(t) \approx p_y^{in}(t) \approx P_{\omega}^0$. В этом случае динамика слоя полностью описывается точечной системой (1). При уменьшении значения F амплитуда колебаний давления СО в ячейке $p_y(t)$ становится больше. Падает и давление внутри зерен $p_y^{in}(t)$, причем тем сильнее, чем больше их размер. Падение концентрации СО приводит к тому, что все большее количество кислорода может адсорбироваться на поверхности палладия и больше кислорода может проникать в подповерхностный слой. Следовательно, все больше времени требуется на восстановление поверхности, и период колебаний растет. При этом колебания остаются регулярными и приобретают сильно релаксационный характер. С уменьшением скорости потока область существования колебаний расширяется в сторону больших давлений P_{CO} . При низких скоростях потока в системе появляется множественность стационарных состояний. Для мелких зерен ($R = 2.5 \times 10^{-4} \text{ см}$) множественность появляется при $F \approx 2.5 \text{ см}^3/\text{с}$, тогда как для крупных зерен ($R = 2.5 \times 10^{-4} \text{ см}$) уже при $F \approx 25 \text{ см}^3/\text{с}$. Таким образом, модель однородного слоя позволяет получить только регулярные колебания различного вида. При больших значениях F они совпадают с колебаниями, получаемыми в точечной модели, тогда как при малых скоростях потока в системе наблюдаются более релаксационные колебания с большим периодом.

Неоднородный слой катализатора.

Теперь рассмотрим случай, когда зерна, формирующие слой, отличаются

друг от друга некоторыми свойствами или начальными условиями. Модель, описывающая такой неоднородный слой, представляет собой множество связанных осцилляторов. Известно, что поведение системы связанных осцилляторов определяется силой и типом связи. В нашем случае осцилляторы связаны между собой локально посредством диффузии СО в газовой фазе. Сила связи зависит как от скорости диффузии, так и от степени превращения, определяемой скоростью потока F . Чем больше степень превращения, тем сильнее каждый осциллятор влияет на соседние, то есть тем сильнее связь. При большой скорости потока F значения давлений в ячейке и зерне слабо отличаются от значения внешнего давления P_{CO}^0 . В этом случае степень превращения мала и осцилляторы слабо связаны. Теоретически, при бесконечной скорости потока они вообще не влияют друг на друга и представляют собой совокупность независимых осцилляторов. Чем меньше скорость потока, тем сильнее падает давление в ячейках, и тем сильнее зависимость между осцилляторами.

а) Синхронизация одинаковых осцилляторов с различными начальными условиями.

Возможные неоднородности в слое можно разделить на два основных типа. В первом случае слой содержит зерна с одинаковыми свойствами, но находящиеся в различных начальных условиях. Исследования показали, что в рассматриваемых экспериментальных условиях (давлениях, скоростях диффузии и потока) диффузионная связь является достаточно сильной для того, чтобы синхронизовать колебания всех осцилляторов, находящихся в разных фазах. На Рис.2 приведены результаты расчетов, выполненных для фрагмента 3×3 при разных значениях параметров F , D_g и P_{CO}^0 . Зерна, формирующие фрагмент, в начальный момент времени отличаются друг от друга степенью окисления кластеров палладия, то есть значением концентрации подповерхностного кислорода z . Выбор таких начальных условий моделирует реальные условия эксперимента, когда катализатор предварительно подвергается обработке кислородом, и при этом в некоторых случаях могут получиться зерна с разной степенью окисления палладия. С другой стороны, именно при разнице в начальных концентрациях подповерхностного кислорода время установления устойчивого режима в системе наиболее велико, поскольку стадии окисления и восстановления, связанные с z , являются самыми медленными по сравнению с другими (см. Табл.1).

Расчеты показали, что если зерна, формирующие слой, отличаются друг от друга только начальной степенью окисления, то в системе наблюдаются только *синхронные* колебания. В случае, когда связь между осцилляторами достаточно слабая, в системе может наблюдаться синхронизация осцилляторов в противофазе. При быстрой диффузии по слою ($D_g = 0.1 \text{ см}^2/\text{с}$) колебания в противофазе наблюдаются только для достаточно больших значений скорости потока ($F > 80 \text{ см}^3/\text{с}$); для меньших значений F в системе наблюдается только синхронизация в фазе. В случае сравнительно медленной диффузии ($D_g = 0.01 \text{ см}^2/\text{с}$) осцилляторы связаны слабее, поэтому область, в которой могут наблюдаться колебания в противофазе, сдвигается в сторону меньших значений скорости потока ($F > 40 \text{ см}^3/\text{с}$).

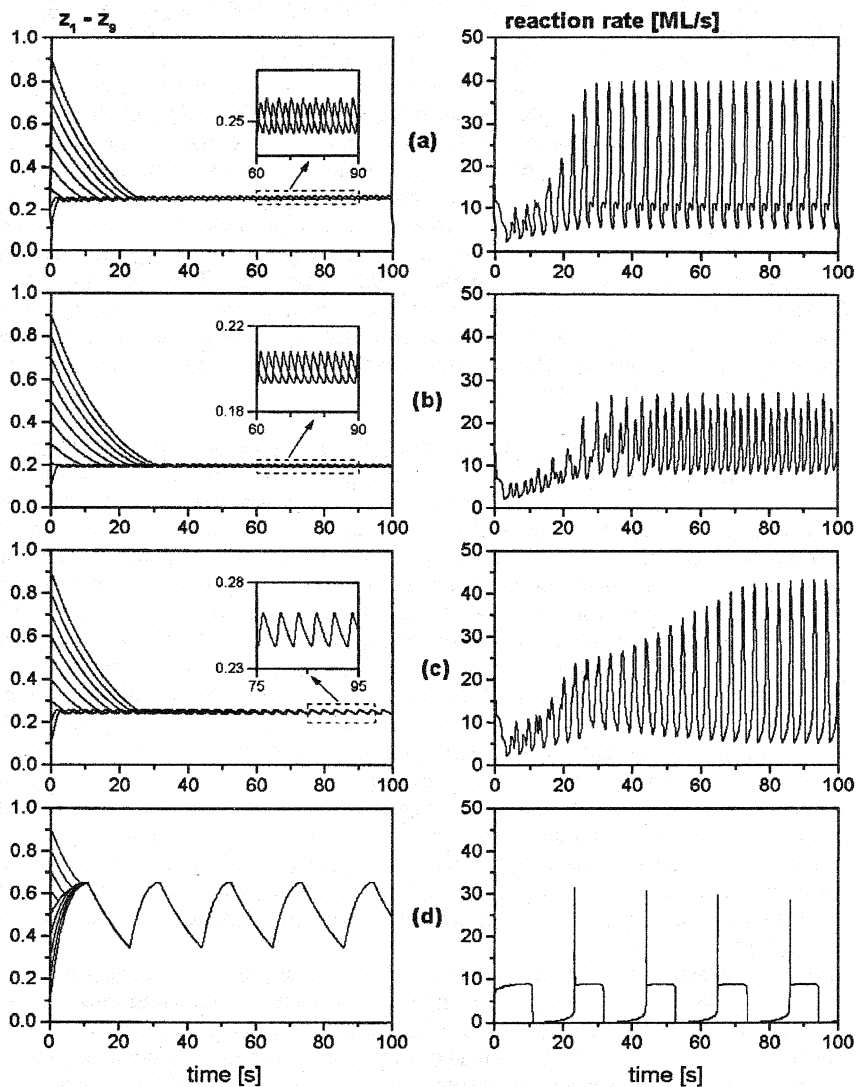


Рис.2. Установление синхронных колебаний в системе, содержащей 9 одинаковых осцилляторов с различными начальными концентрациями подповерхностного кислорода z_i . Слева – колебания концентраций z_i , справа – вид колебаний глобальной скорости реакции.
 (a) $F = 100 \text{ cm}^3/\text{c}$, $R = 2.5 \times 10^{-4} \text{ cm}$, $D_s = 0.1 \text{ cm}^2/\text{c}$, $P_{CO} = 2 \text{ Тор}$.
 (b) $F = 100 \text{ cm}^3/\text{c}$, $R = 2.5 \times 10^{-4} \text{ cm}$, $D_s = 0.1 \text{ cm}^2/\text{c}$, $P_{CO} = 2.5 \text{ Тор}$.
 (c) $F = 150 \text{ cm}^3/\text{c}$, $R = 2.5 \times 10^{-4} \text{ cm}$, $D_s = 0.01 \text{ cm}^2/\text{c}$, $P_{CO} = 2 \text{ Тор}$. (d) $F = 2.5 \text{ cm}^3/\text{c}$, $R = 10^{-3} \text{ cm}$, $D_s = 0.1 \text{ cm}^2/\text{c}$, $P_{CO} = 2 \text{ Тор}$.

На Рис.2(а) показан вид колебаний концентраций подповерхностного кислорода z для каждого из 9-ти осцилляторов (слева) и глобальной скорости реакции (справа). Он соответствует большой скорости потока ($F = 100 \text{ см}^3/\text{с}$) и быстрой диффузии по слою ($D_g = 0.1 \text{ см}^2/\text{с}$). Как видно из рисунка, в данном случае один из осцилляторов совершает колебания в противофазе к остальным восьми. На Рис.2(b) приведены результаты расчетов, выполненных при более высоком значении P_{CO}^0 . В этом случае уже 4 осциллятора колеблются в противофазе к остальным 5-ти, а время выхода на установившийся режим колебаний несколько больше, чем в предыдущем случае. Рис.2(c) соответствует высокой скорости потока ($F = 150 \text{ см}^3/\text{с}$) и сравнительно медленной диффузии по слою ($D_g = 0.01 \text{ см}^2/\text{с}$). На рисунке приведен случай, когда осцилляторы колеблются в одной фазе. Как видно из рисунка, уменьшение скорости диффузии приводит к тому, что время синхронизации становится больше.

Как уже было сказано, уменьшение скорости потока F приводит к увеличению амплитуды колебаний давления в каждой ячейке, а следовательно, к усилению связи между осцилляторами. Поэтому чем меньше значение F , тем сильнее становится связь, и тем быстрее происходит синхронизация колебаний всех осцилляторов. На Рис.2(d) приведен пример расчетов в случае низкой скорости потока ($F = 2.5 \text{ см}^3/\text{с}$). В этом случае синхронизация происходит в течение времени, сравнимого с одним периодом колебаний.

В работе [12] также рассматривался случай, когда глобально связанные осцилляторы представляли собой участки слоя с различной начальной степенью окисления. Результаты расчетов, приведенные в этой работе, качественно совпадают с результатами расчетов в рассматриваемой системе, однако соответствуют другому диапазону скоростей потока F . Более слабая диффузионная связь между локальными осцилляторами приводит к тому, что колебания в противофазе наблюдаются при меньших значениях F , то есть при условиях, более близких к экспериментальным.

б) Динамическое поведение слоя, состоящего из зерен с различным содержанием палладия.

Второй тип неоднородностей связан с тем, что зерна, формирующие слой, могут отличаться друг от друга некоторыми свойствами. В частности, в данной работе рассматривается случай, когда зерна имеют различную каталитическую активность из-за разницы в содержании палладия. Значение γ , характеризующее процентное содержание Pd в зерне, в общем случае влияет на амплитуду и частоту наблюдаемых колебаний. Чем ниже скорость потока F , тем сильнее становится зависимость периода и амплитуды колебаний скорости реакции от содержания палладия. При больших значениях $F > 100 \text{ см}^3/\text{с}$ разница в собственных частотах и амплитудах осцилляторов становится существенной только в том случае, если значения γ отличаются больше чем на порядок. В случае низкой скорости потока F даже небольшая разница в значениях γ приводит к сильным отличиям в собственных частотах.

Расчеты проводились для небольших фрагментов слоя, заполненных зернами с различным содержанием палладия γ . Было показано, что в рассматриваемом диапазоне значений параметров в системе наблюдаются только *синхронные* или *квазипериодические* колебания.

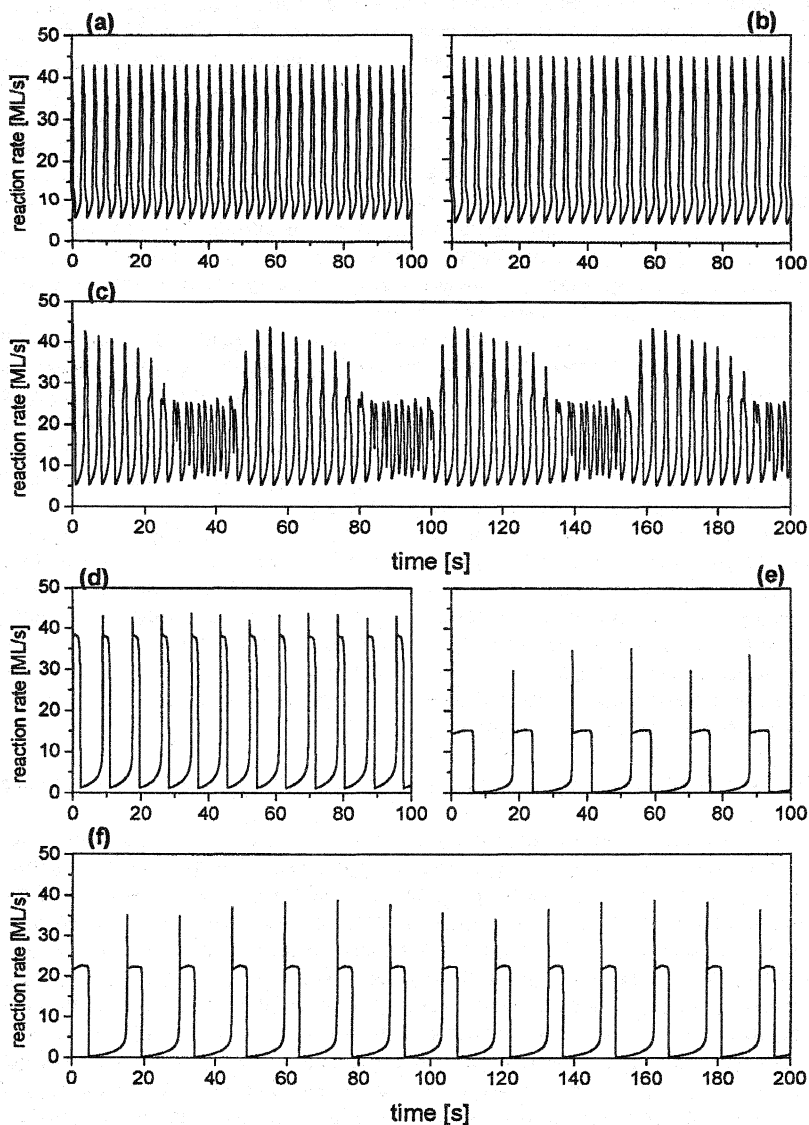


Рис.3. Колебания скорости реакции при $F = 150 \text{ cm}^3/\text{c}$ в случае (а)одинакового для всех зерен содержания палладия $\gamma = 1\%$; (б)одинакового содержания палладия $\gamma = 5\%$; (с) заполнения слоя зернами обоих видов ($\gamma = 1\%$ и $\gamma = 5\%$) "шахматном порядке". Рисунки (d), (e), (f) построены аналогично для случая $F = 2.5 \text{ cm}^3/\text{c}$. Значения остальных параметров $R = 2.5 \times 10^{-4} \text{ cm}$, $D_2 = 0.01 \text{ cm}^2/\text{c}$, $P_{Co} = 2 \text{ Тор}$.

В случае, когда скорость диффузии по слою высока ($D_g = 0.1 \text{ см}^2/\text{с}$), в системе наблюдается синхронизация колебаний независимо от разницы в содержании палладия. Если же диффузия по слою является относительно медленной ($D_g = 0.01 \text{ см}^2/\text{с}$), то в зависимости от разницы в содержании палладия и от скорости потока в системе наблюдаются либо синхронные, либо квазипериодические колебания. При большом разбросе значений γ (на один-два порядка) квазипериодические колебания существуют в достаточно широком диапазоне скоростей потока ($F > 70+80 \text{ см}^3/\text{с}$). При меньших значениях F в системе наблюдается синхронизация колебаний со средней частотой. Если разница в значениях γ невелика, область существования квазипериодических колебаний сдвигается в сторону больших F , и почти во всем рассматриваемом диапазоне значений скорости потока в системе происходит синхронизация колебаний со средней частотой.

На Рис.3 приведены результаты расчетов для фрагмента 2×2 . Первые три рисунка (а), (b) и (с) соответствуют высокой скорости потока ($F = 150 \text{ см}^3/\text{с}$). На Рис.3(а) и 3(б) приведены колебания скорости реакции в случае, когда все зерна одинаковы и содержат 1% и 5% Pd соответственно. Как видно из рисунков, разница в амплитуде и частоте колебаний в первом и втором случаях очень слабая. Рассмотрим ситуацию, когда зерна двух указанных типов перемешаны и равномерно распределены по слою. Это можно промоделировать, предполагая, что зерна с различным содержанием палладия заполняют фрагмент в "шахматном" порядке. Как показали расчеты, в этом случае колебания глобальной скорости реакции имеют квазипериодический характер (Рис.3(с)). Аналогичные расчеты были проведены и для низкой скорости потока ($F = 2.5 \text{ см}^3/\text{с}$). Как видно из рисунков 3(д) и 3(е), амплитуда и период колебаний в этом случае существенно зависят от содержания палладия в зерне. На Рис.3(ф) показаны колебания глобальной скорости реакции в неоднородном слое. Как видно из рисунка, происходит синхронизация колебаний локальных осцилляторов со средней частотой и амплитудой.

Таким образом, локальные неоднородности в слое, связанные с различным содержанием палладия в зернах, не приводят к возникновению сложных и хаотических режимов.

в) Динамическое поведение системы осцилляторов с различными собственными частотами.

Рассмотрим теперь ситуацию, когда осцилляторы имеют одинаковую активность, но отличаются друг от друга значениями скоростей стадий окисления и восстановления поверхности палладия. Одновременное увеличение или уменьшение констант k_4 и k_5 приводит к тому, что период кинетических колебаний на поверхности палладия соответственно уменьшается или увеличивается, причем область колебаний по P_{CO}^0 и амплитуда колебаний практически не изменяются [12]. Таким образом, меняя параметры k_4 и k_5 , можно задавать осцилляторы одинаковой интенсивности с разными частотами.

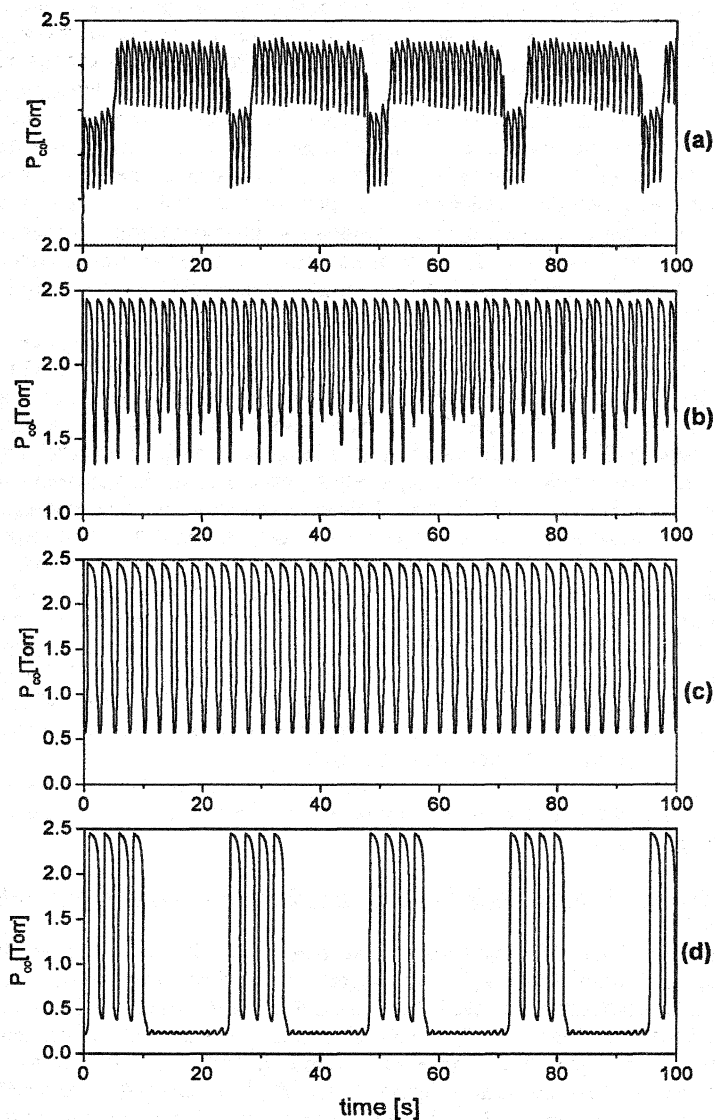


Рис.4. Колебания давления СО вблизи зерен p_y для разных значений скорости потока F в случае заполнения слоя в "шахматном" порядке осцилляторами двух видов, отличающихся собственными частотами: (a) $F = 50 \text{ см}^3/\text{с}$, (b) $F = 14 \text{ см}^3/\text{с}$, (c) $F = 5 \text{ см}^3/\text{с}$, (d) $F = 2 \text{ см}^3/\text{с}$. Быстрый осциллятор: $k_4 = 5 \text{ с}^{-1}$, $k_5 = 15000 \text{ с}^{-1}$; медленный осциллятор: $k_4 = 0.05 \text{ с}^{-1}$, $k_5 = 150 \text{ с}^{-1}$. $R = 2.5 \times 10^{-4} \text{ см}$, $D_i = 0.1 \text{ см}^2/\text{с}$, $P_{CO} = 2.5 \text{ Тор}$.

Расчеты проводились для небольших фрагментов слоя, заполненных зернами с разными собственными частотами колебаний. Было показано, что если скорость диффузии в газе достаточно быстрая ($D_g = 0.1 \text{ см}^2/\text{с}$), а размер зерен мал ($R < 10^{-3} \text{ см}$), что соответствует большим безразмерным коэффициентам диффузии $D^{[2]} = D_g / R^2$, то значения давления в газе $p_{ij}(t)$ практически одинаковы во всех ячейках: $p_{ij}(t) = p(t)$. Это означает, что применимо приближение реактора идеального смешения. В случае, когда скорость диффузии по слою сравнительно небольшая ($D_g = 0.01 \text{ см}^2/\text{с}$) или слой состоит из достаточно крупных частиц, значения давления вблизи разных по своим свойствам зерен могут существенно отличаться, и неоднородный слой не может быть адекватно описан в рамках приближения CSTR.

Был проведен ряд расчетов для случая, когда применимо приближение реактора идеального смешения, то есть для значений диффузии $D_g = 0.1 \text{ см}^2/\text{с}$ и размеров зерен $R < 10^{-3} \text{ см}$. Заметим, что в этом случае, как уже было сказано выше, давление внутри каждого зерна практически совпадает с давлением в ячейке $p_{ij}^{\text{in}}(t) = p_{ij}(t)$, поскольку размер зерен достаточно мал для того, чтобы диффузия через поверхность зерна в поры не сказывалась на амплитуде колебаний давления CO . Полученные результаты были сопоставлены с результатами моделирования, приведенными в [12]. В рассматриваемом случае модели отличаются друг от друга масштабами неоднородностей в слое и типом связи между осцилляторами.

Расчеты проводились для фрагмента 2×2 . Рассматривались осцилляторы двух видов, отличающиеся собственными частотами и заполняющие слой в “шахматном” порядке. Результаты расчетов качественно аналогичны результатам, полученным в [12]; наблюдаются те же режимы динамического поведения, в том числе хаос и явление фазовой смерти. Однако все сложные режимы, наблюдаемые в данной модели, соответствуют меньшим значениям скорости потока, чем в [12], что объясняется более слабой диффузионной связью между осцилляторами по сравнению глобальной.

На Рис.4 приведены результаты расчетов, выполненных для случая $k_4(1) / k_4(2) = k_5(1) / k_5(2) = 100$ при разных значениях скорости потока F . При достаточно больших значениях F давление CO в слое меняется мало, что соответствует слабой связи между осцилляторами. Каждый осциллятор колеблется с частотой, близкой к собственной частоте, а влияние осцилляторов друг на друга сказывается только на некоторой модуляции амплитуды колебаний каждого из них. Колебания глобальной скорости реакции в этом случае имеют вид, приведенный на Рис.4(а). С уменьшением скорости потока увеличивается амплитуда колебаний давления в слое, что ведет к усилению связи между осцилляторами и синхронизации их колебаний. При этом в узкой области значений скорости потока F в системе наблюдаются хаотические колебания, вид которых приведен на Рис.4(б). При небольших значениях F в системе наблюдаются синхронные колебания всех осцилляторов (Рис.4(с)). Дальнейшее уменьшение скорости потока приводит к сильному падению давления в слое, что заставляет осцилляторы совершать колебания в противофазе. Вид колебаний глобальной скорости реакции приведен на Рис.4(д).

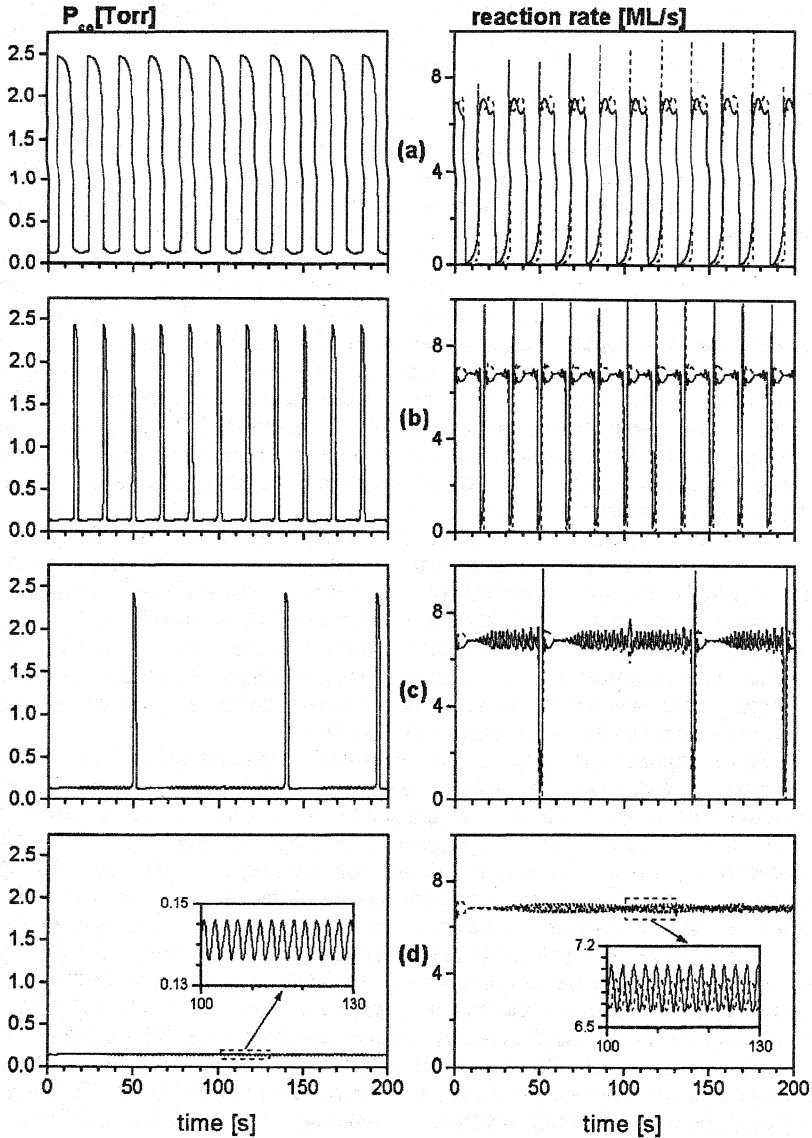


Рис.5. Переход осцилляторов в режим “фазовой смерти” с увеличением $m = k_d(1)/k_d(2) = k_s(1)/k_s(2)$: (a) $m = 2$, (b) $m = 8$, (c) $m = 9$, (d) $m = 9.5$. При этом $k_d(2) = 0.5 \text{ c}^{-1}$, $k_s(2) = 1500 \text{ c}^{-1}$. $F = 1.195 \text{ cm}^3/\text{c}$, $R = 2.5 \times 10^{-4} \text{ cm}$, $D_z = 0.1 \text{ cm}^2/\text{c}$, $P_{CO} = 2.5 \text{ Torr}$.

При небольших значениях скорости потока F , низких значениях внешнего давления P_{CO}^0 и большой разнице в собственных частотах в системе наблюдалось явление фазовой смерти осцилляторов. На Рис.5 приведен сценарий перехода системы связанных осцилляторов к фазовой смерти при увеличении разницы в собственных частотах.

На Рис.5(а) показан вид колебаний скорости реакции каждого из осцилляторов и давления в слое p при небольшом различии в частотах, когда соотношение констант $m = k_A(1) / k_A(2) = k_S(1) / k_S(2) = 2:1$.

С увеличением соотношения между частотами осцилляторов период колебаний растет за счет затягивания стадии с высокой скоростью реакции и низким значением давления p . На этой стадии колебания происходят с небольшой амплитудой вокруг неустойчивого стационара, соответствующего высокой скорости реакции. При этом связь между осцилляторами достаточно сильная, что заставляет осцилляторы совершать колебания в противофазе. Чем больше разница в частотах, тем больше продолжительность стадии с низким давлением, и тем с меньшей амплитудой происходят колебания вокруг высокореакционного неустойчивого стационара (Рис.5(b) и 5(c)). Постепенно эта стадия затягивается до бесконечности, а амплитуда колебаний стремится к нулю. На Рис.5(d) показан вид колебаний непосредственно перед фазовой смертью. Наконец, при некотором соотношении частот, амплитуда колебаний, совершаемых в противофазе, становится нулевой, и в системе устанавливается стационарное состояние. Переход системы связанных осцилляторов к фазовой смерти через колебания в противофазе часто сопровождается хаосом типа перемежаемость, существующим в узком диапазоне соотношения частот. Рис.5(c) соответствует такому режиму перемежаемости, когда кратковременное падение скорости реакции происходит случайным образом.

Таким образом, при сильной разнице в собственных частотах осцилляторов в системе могут наблюдаться хаотические и сложные *mixed-mode* режимы, а также явление фазовой смерти. Это соответствует ситуации, когда константы скоростей окисления и восстановления поверхности палладия отличаются на один-два порядка. Поскольку в рассматриваемой модели предполагается, что все кластеры палладия, образующие катализатор, идентичны и имеют одинаковые свойства, то разница в частотах колебаний скорости реакции в отдельных зернах может быть реально обусловлена только разным содержанием кластеров в зернах. Из расчетов, приведенных в предыдущем пункте, следует, что при низких скоростях потока разница в содержании палладия может приводить к существенной разнице в частотах колебаний, однако при этом области колебаний сдвинуты друг относительно друга, и осцилляторы совершают колебания с разной амплитудой. В этом случае в системе наблюдаются только синхронные колебания. Таким образом, необходимая сильная разница в собственных частотах при условии одинаковой активности зерен не может быть обеспечена флуктуациями в содержании Pd, то есть условия, необходимые для возникновения сложных и хаотических режимов, не соответствуют реальным.

5.2. Учет конечной скорости внутренней диффузии

Рассмотрим теперь случай, когда скорость диффузии CO в порах зерен на несколько порядков меньше, чем в газе, и составляет $D_p = 10^{-4} - 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$. Это

соответствует ситуации, когда зерно представляет собой отдельный кристаллит цеолита с размером пор порядка 5-8А. В этом случае необходимо рассматривать полную модель, учитывающую не только конечную скорость потока реагентов, но и конечную скорость диффузии СО в порах зерен.

Исследуем сначала однородный слой катализатора. Тогда модель имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} d\Theta_k/dt &= F(\Theta_k, p_k, T^m), \\ dp_k/dt &= D_{k-1}(p_{k-1} - p_k) + D_k(p_{k+1} - p_k) - G(\Theta_k, p_k, T^m), \\ k &= 1..N, \quad p_0 = p_b, \quad p_{N+1} = p \\ dp/dt &= F/(V_g\xi) \times (P_{CO}^0 - p) + (1-\xi)/\xi D^{(I)} \times (p_N - p) \end{aligned} \quad (5)$$

Исследование модели (5) показало, что при указанных значениях скорости диффузии D_p в системе наблюдаются только регулярные колебания глобальной скорости реакции. При этом почти во всем диапазоне параметров они имеют простую форму с одним максимумом. Колебания более сложного характера с несколькими пиками найдены только в случае, если размер зерен сравнительно мал ($R = 2.5 \times 10^{-4}$ см). При этом чем ниже скорость потока, тем более релаксационными становятся колебания, и тем уже диапазон параметров, при которых колебания скорости реакции имеют усложненную форму. При низких скоростях потока ($F \approx 2.5 \text{ см}^3/\text{с}$) колебания с несколькими максимумами существуют только при малых значениях внешнего давления P_{CO}^0 , вблизи точки бифуркации Андронова-Хопфа. В случае крупных зерен ($R = 2.5 \times 10^{-3}$ см) во всем диапазоне скоростей потока наблюдаются только простые регулярные колебания скорости реакции.

Было также рассмотрено неоднородный слой, состоящий из зерен с различным содержанием палладия или с различной начальной степенью окисления. Расчеты проводились по полной модели, учитывающей низкую скорость диффузии СО в порах зерен, конечную скорость потока реагентов и диффузию СО по слою. Исследования показали, что локальные неоднородности указанного типа не приводят к хаотическим режимам. В системе наблюдаются только синхронные или квазипериодические колебания глобальной скорости реакции.

На Рис.6 приведен пример расчетов для случая, когда зерна имеют различную каталитическую активность из-за разницы в содержании палладия. Скорость потока предполагалась достаточно высокой ($F = 150 \text{ см}^3/\text{с}$), а скорость диффузии СО в порах зерен считалась равной $D_p = 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$. На Рис.6(а) и 6(б) приведен вид колебаний скорости реакции для отдельной ячейки, содержащей зерно с 0.5% и 5% Pd соответственно. Как видно из рисунков, в обоих случаях колебания имеют форму с несколькими пиками. Рис.6(с) демонстрирует вид колебаний глобальной скорости реакции для неоднородного слоя, заполненного зернами двух указанных видов в "шахматном" порядке. Они имеют сложный квазипериодический характер.

Таким образом, полная модель реакции в рассматриваемом диапазоне параметров позволяет получить только регулярные или квазипериодические колебания скорости реакции.

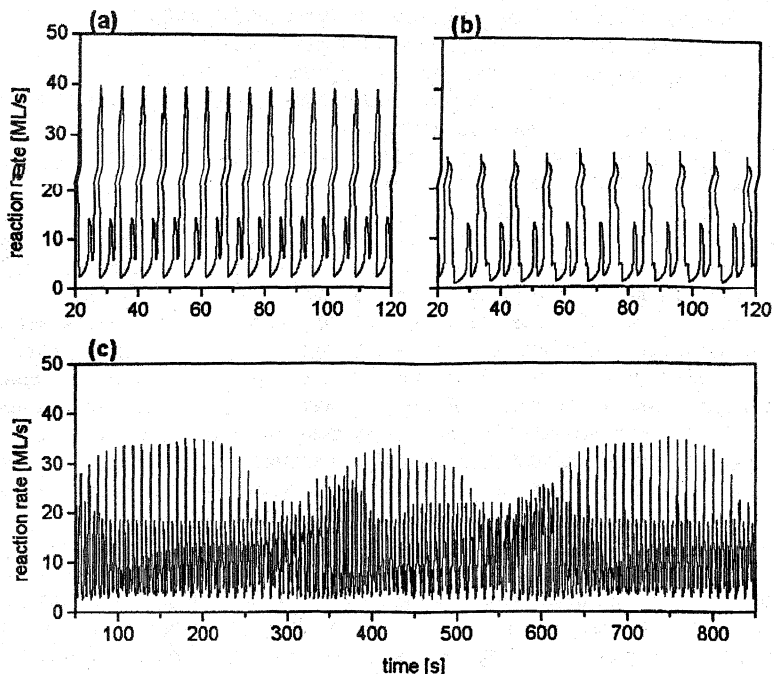


Рис.6. Колебания скорости реакции при $F = 150 \text{ см}^3/\text{с}$ в случае (а) одинакового для всех зерен содержания палладия $\gamma = 0.5\%$; (б) одинакового содержания палладия $\gamma = 5\%$; (с) заполнения слоя зернами обоих видов ($\gamma = 1\%$ и $\gamma = 5\%$) в "шахматном порядке". Скорость внутренней диффузии $D_p = 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$. Значения остальных параметров $R = 2.5 \times 10^{-4} \text{ см}$, $D_g = 0.01 \text{ см}^2/\text{с}$, $P_{CO} = 2 \text{ Тор}$.

При этом квазипериодические колебания наблюдаются только при достаточно больших значениях скорости потока ($F > 100 \text{ см}^3/\text{с}$). При значениях параметров, близких к экспериментальным, то есть при низких скоростях F и медленной диффузии в порах кристаллита D_p , наблюдаются только синхронные колебания, так как в этих условиях связь между химическими осцилляторами достаточно сильная (см. выше).

Заключение

В данной статье разработана и исследована новая распределенная модель реакции окисления CO, протекающей в тонком слое цеолитного катализатора. Предложенная модель является более полной по сравнению с предшествующими моделями [7, 12] и лучше отражает реальные условия проведения эксперимента. В ней учитывается одновременно целый ряд факторов, которые в экспериментальных условиях могут существенно лимитировать скорость

реакции. Расчеты показали, что при соответствующих допущениях на условия эксперимента, позволяющих пренебречь влиянием того или иного фактора, сформулированная модель сводится к построенным ранее моделям.

Основными отличительными чертами новой модели являются:

1) Одновременный учет как внутренней диффузии в порах зерна, так и конечной скорости потока реагентов. Тем самым строится полная модель, описывающая одну ячейку слоя катализатора.

2) При рассмотрении неоднородного слоя катализатора учитывается диффузия CO по слою. Это означает, что новая модель позволяет в общем случае отказаться от приближения реактора идеального смешения.

Расчеты, проведенные по полной модели, позволили выяснить условия применимости того или иного приближения. В частности, показано, при каких требованиях на условия эксперимента справедливо приближение CSTR.

Модель была исследована как для случая однородного слоя, так и для случая неоднородного слоя, состоящего из зерен с различными свойствами. В качестве неоднородностей рассматривались флуктуации в содержании палладия в зернах и начальной степени окисления. Расчеты показали, что помимо регулярных колебаний скорости реакции модель допускает существование сложных и хаотических режимов, однако при значениях параметров, не соответствующих реальным условиям проведения эксперимента. В частности, хаос и mixed-mode колебания были обнаружены при условии сильной разницы в частотах осцилляторов, которая не может быть обеспечена флуктуациями реальных физических параметров. Кроме того, узкая область хаоса была найдена в модели однородного слоя при очень высоких скоростях потока и скорости диффузии в порах зерна $D_p \approx 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$, которые не реализуются в эксперименте. В реальном диапазоне параметров при одновременном учете всех лимитирующих факторов в системе наблюдаются только *регулярные* колебания глобальной скорости реакции.

Таким образом, хаотические и сложные mixed-mode режимы при реальных значениях параметров не могут быть описаны в рамках распределенной модели, построенной на основе точечной модели (1). Добиться более адекватного описания результатов экспериментов, включая существование широкой области хаоса и mixed-mode режимов в реальном диапазоне параметров, можно за счет уточнения модели реакции на поверхности одного кластера палладия, находящейся на самом нижнем уровне описания. Авторами была разработана новая точечная модель, которая позволила получить как регулярные, так и хаотические и сложные mixed-mode колебания при значениях параметров, соответствующих экспериментальным, однако это исследование выходит за рамки данной статьи.

Литература

1. Боресков Г.К. "Гетерогенный катализ" – М.: Наука, 1982.
2. Розовский А.Я. "Гетерогенные химические реакции (кинетика и макрокинетика)" – М.: Наука, 1980.
3. Jaeger N.I., Moller K., Plath P.J. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. Pt II, 1986, V. 82, p. 3315-3330.
4. Slinko M.M., Jaeger N.I., Svensson P. // J. Catal., 1989, V. 118, p. 349-359.
5. Liauw M., Plath P.J., Jaeger N.I. // J. Chem. Phys., 1996, V. 104 (16), p.6375-6386.
6. Sales B.C., Turner J.E., Maple M.B. // Surf. Sci., 1982, V. 114, p.381-394.

7. Куркина Е.С., Песков Н.В., Слинько М.М., Слинько М.Г. // Доклады РАН, 1996, Т.351, №4, с.497-501.
8. Slinko M.M., Jaeger N.I., Svensson P. // Proc. Intern. Conf.: Unsteady State Processes in Catalysis. Novosibirsk, 1990. P.415-421.
9. Kurkina E.S., Peskov N.V., Slinko M.M. // Physica D, 1998, V. 118, p. 103-122.
10. Песков Н.В. // Сборник "Численные методы и вычислительный эксперимент" – М.:Диалог-МГУ, 1998, с. 31-43.
11. Куркина Е.С., Толстунова Е.Д. // Сборник "Проблемы математической физики" – М.: Изд. факультета ВМиК МГУ, 1998, стр.113-132.
12. Slinko M.M., Kurkina E.S., Liauw M.A., Jaeger N.I. // J. Chem. Phys., 1999, V. 111 (17), p. 8105-8114.
13. Матрос Ю.Ш. "Нестационарные процессы в каталитических ректорах" – Новосибирск: Наука, 1982.
14. Bassett M.R., Imbihl R. // J. Chem. Phys., 1990, V. 93, p.811.