

Е.С.Куркина, Е.Д. Куретова

ЧИСЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЯВЛЕНИЯ СИНХРОНИЗАЦИИ СВЯЗАННЫХ ХИМИЧЕСКИХ ОСЦИЛЛЯТОРОВ *

Введение

Настоящая работа посвящена построению и численному исследованию математической модели, описывающей сложную систему связанных осцилляторов. Примером для моделирования служит химическая реакция, протекающая в зернистом катализаторе. Зерна представляют собой пористые частицы, внутрь которых нанесен или встроен в виде мелких кристаллитов металлический катализатор. Реагенты диффундируют внутрь зерен по порам и вступают в реакцию на поверхности металла. Такая структура катализатора во много раз повышает эффективную площадь поверхности металла, на которой происходит реакция. На химическое превращение, происходящее на поверхности встроенных частиц металла, могут оказывать влияние такие физические процессы как перенос реагирующих веществ из газового потока к поверхности зерен и продуктов реакции в обратном направлении, диффузия реагирующих веществ и продуктов в порах зерен катализатора, теплоперенос внутри зерен и теплообмен между поверхностью зерен и газовым потоком [1]. Это означает, что отдельные кристаллиты металла оказываются в общем случае в неравных условиях, что, в свою очередь может вести к различному протеканию химической реакции на их поверхностях. Если реакция имеет колебательный характер, то кристаллиты металла можно рассматривать как **химические осцилляторы**, связанные посредством тепло- и массопереноса. Таким образом, вопрос о характере наблюдаемых на выходе из реактора колебаний соответствующих макро-характеристик (скорости реакции, температуры, и т. д.) сводится к вопросу синхронизации и десинхронизации сложной системы связанных химических осцилляторов.

В данной работе построение и исследование математической модели подобной системы проводится на примере реакции окисления СО. Ряд экспериментов по изучению колебаний скорости реакции проводился в слое палладиевого цеолитного катализатора. Такой катализатор состоит из пористых зерен цеолита, содержащих множество встроенных микро-частиц металлического катализатора – палладия. В зависимости от условий в экспериментах наблюдались различные типы колебаний: почти гар-

* Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект №00-01-00587).

монические, сильно релаксационные, хаотические и сложные mixed-mode-режимы (см. [2]-[4]).

В работе [5] нами была предложена распределенная математическая модель реакции окисления CO, протекающей в слое зернистого катализатора. В ней одновременно учитываются все основные физико-химические факторы, которые могут существенно влиять на динамику системы. Полная модель представляет собой иерархическую систему «вложенных» друг в друга моделей разного уровня описания. Каждый уровень соответствует определенному пространственному масштабу. На самом нижнем уровне моделируется механизм реакции на поверхности одного кластера палладия. На уровне зерна катализатора, содержащего огромное количество кластеров, рассматриваются процессы реакции и диффузии CO в порах зерна. И, наконец, на уровне слоя катализатора, состоящего из большого числа отдельных зерен, учитываются процессы тепло- и массопереноса между зёрнами и прохождение потока реагентов через слой. Предложен также способ пространственной аппроксимации, который позволяет проводить расчеты по полной модели, включающей трехмерную диффузию по слою и диффузию в порах зерен.

1. Математическая модель

1.1. Физические процессы

Зерна цеолита, формирующие слой катализатора, имеют размер около 10^{-4} - 10^{-3} см и содержат внутри множество кластеров палладия, размер которых, в свою очередь, не превышает нескольких нанометров. Перпендикулярно слою проходит поток реагентов и инертного газа, скорость которого составляет 0.5 - 5 см³/с. Газы CO и O₂ проникают между зёрнами, диффундируют внутрь зерен по порам, адсорбируются на поверхности кластеров палладия и вступают в реакцию. Характерный диаметр пор в зёрнах составляет всего 5 - 8 Å, что сравнимо по величине с размерами самих молекул CO и кислорода. Поэтому диффузия в порах зерен достаточно медленная и составляет около 10^{-4} - 10^{-5} см²/с. Рассматриваемая реакция является экзотермической. Однако, благодаря достаточно высокой теплопроводности цеолита, температуру можно считать одинаковой во всем объеме зерна (см. [1]).

Поток газов, обтекающий зерна, имеет ламинарный характер ($Re \approx 0.001 - 0.1$). Поэтому поперечный перенос реагирующих веществ по слою определяется в основном молекулярной диффузией, скорость которой приблизительно на порядок меньше, чем скорость диффузии в газе: $D_{эф} \approx 0.3D_g \approx 0.03$ см²/с [6]. Основными механизмами теплопереноса в слое катализатора являются перенос тепла по подложке, по скелету катализатора и по газовой фазе (см. [6]). В данной работе будем рассматривать случай, когда материал подложки обладает низкой теплопроводностью, и попе-

речный перенос тепла осуществляется в основном по газовой фазе.

Эксперименты проводились при давлениях, близких к атмосферному, при температуре около 500 К. При этом парциальное давление кислорода почти на два порядка превышало давление CO ($P_{O_2} = 160 \text{ Тор}$, $P_{CO} \leq 5 \text{ Тор}$); поэтому P_{O_2} будем считать постоянным во всем объеме катализатора.

Математическая модель включает в себя три основных уровня описания, соответствующих разным пространственным масштабам: 1) уровень одного кластера палладия, 2) уровень отдельного зерна катализатора, 3) уровень всего слоя катализатора. Ниже приводится краткая формулировка модели.

1.2. Модель реакции на поверхности одного кластера

На первом, самом нижнем уровне описания рассматриваются процессы, происходящие на поверхности отдельного кластера. Это единственный уровень, отвечающий за химические превращения, происходящие в ходе реакции. Будем описывать реакцию на поверхности кластера палладия точечной моделью, которая представляет собой систему ОДУ относительно концентраций реагирующих веществ, дополненную начальными условиями:

$$\frac{d\bar{\theta}}{dt} = \bar{\Phi}(\bar{\theta}, p_{CO}, \bar{T}), \quad t > 0, \quad (1.1)$$

$$\bar{\theta}(0) = \theta^{mi} \quad (1.2)$$

где $\bar{\theta}(t)$ - вектор динамических переменных реакции, $\bar{\Phi}$ - вектор правых частей системы, зависящих от значений давления p_{CO} и температуры \bar{T} вблизи поверхности кластера. В данной работе будем использовать модель, предложенную нами ранее в [7]. Модель при некоторых предположениях сводится к системе четырех ОДУ и имеет вид:

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= k_1^+ P_{CO} (1 - x - \delta y) - k_1^- x - k_3 xy - k_5 xz - \tilde{k}_5 x \tilde{z}, \\ \frac{dy}{dt} &= k_2^+ P_{O_2} \varphi(z, \tilde{z}, \omega) (1 - x - y)^2 - k_3 xy - k_4 y (1 - \omega - z) - \tilde{k}_4 y (\omega - \tilde{z}), \\ \frac{dz}{dt} &= k_4 y (1 - \omega - z) - k_5 xz - \frac{k_6^+}{1 - \omega} z (\omega - \tilde{z}) + \frac{k_6^-}{1 - \omega} \tilde{z} (1 - \omega - \tilde{z}), \\ \frac{d\tilde{z}}{dt} &= \tilde{k}_4 y (\omega - \tilde{z}) - \tilde{k}_5 x \tilde{z} + \frac{k_6^+}{1 - \omega} z (\omega - \tilde{z}) - \frac{k_6^-}{1 - \omega} \tilde{z} (1 - \omega - \tilde{z}), \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь x и y - поверхностные концентрации [CO] и [O] соответственно, z и \tilde{z} - концентрации двух форм кислорода в приповерхностном слое, ω -

концентрация объемного кислорода. P_{CO} и P_{O_2} – парциальные давления CO и O₂. Функция $\varphi(z, \tilde{z}, \omega)$ описывает резкое уменьшение скорости адсорбции кислорода с увеличением концентраций подповерхностных форм кислорода, отражая основную часть механизма автоколебаний, и имеет вид:

$$\varphi(z, \tilde{z}, \omega) = \sum_{k=1}^3 c_k(\omega) \times \exp \left\{ - \left(\alpha_k \frac{z}{1-\omega} + \beta_k \frac{\tilde{z}}{\omega} \right) \right\}$$

Скорости элементарных стадий вычисляются по формуле Аррениуса $k_\alpha = k_\alpha^0 \times \exp\left(-\frac{E_\alpha}{RT}\right)$ и приводятся в Таблице 1. Энергии активации стадий десорбции CO и реакции с приповерхностным кислородом зависят от концентрации адсорбированного CO:

$$E_{-1} = E_{-1}^0 - \eta x, \quad E_5 = E_5^0 - \mu x, \quad \tilde{E}_5 = \tilde{E}_5^0 - \mu x.$$

Таблица 1

	k_α^0 (с ⁻¹)	E_α (кал/моль)	k_α (с ⁻¹)
k_1^+	80	0	80
k_1^-	2.2×10^{13}	$30000 - \eta x$	$0.106 (x=0)$
k_2	250	1000	89.95
k_3	3.2×10^8	14000	195
k_4	1.155×10^{-1}	3000	5.379×10^{-3}
\tilde{k}_4	1.155×10^{-1}	206	9.355×10^{-2}
k_5	2.51×10^2	$15000 - \mu x$	$5.509 \times 10^{-5} (x=0)$
\tilde{k}_5	2.51×10^2	$11196 - \mu x$	$2.69 \times 10^{-3} (x=0)$
k_6^+	0	0	0
k_6^-	0.004	0	4×10^{-3}

Значения подгоночных параметров равны $\{\alpha_k\} = \{\beta_{4,k}\} = \{7.5, 3.75, 0\}$; $\delta = 0.65$, $\eta = 4402$ [кал/моль], $\mu = 7435$ [кал/моль]. Подробное описание точечной модели и список соответствующей специальной литературы приводится в [7].

На Рис.1(а) приведена бифуркационная диаграмма, на которой отмечены значения концентраций на стационаре в зависимости от основного управляющего параметра - давления P_{CO} . Концентрация растворенного кислорода $\omega = 0.25$. Колебания возникают и исчезают благодаря сверхкритической бифуркации Андронова – Хопфа. Мелким пунктиром показаны амплитуды колебаний каждой из переменных вокруг неустойчивого стационара (длинный пунктир). Амплитуды колебаний приповерхностных концентраций z и \tilde{z} настолько малы, что неразличимы в масштабе рисунка. Однако пренебречь этими колебаниями нельзя; медленные про-

цессы проникновения кислорода в приповерхностный слой и удаления приповерхностного кислорода благодаря реакции с СО лежат в основе механизма автоколебаний и определяют период колебаний в системе с малым параметром (2). Вид колебаний скорости реакции при различных значениях давления показан на Рис.1(б)-(г).

1.3. Модель реакции в одном зерне катализатора

На этом уровне рассматриваются процессы, протекающие в отдельном зерне катализатора. Будем предполагать, что зерно имеет сфериче-

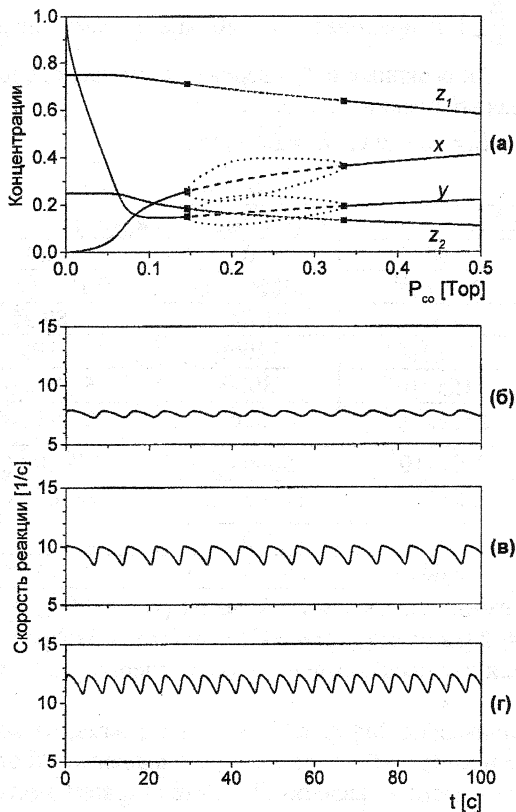


Рис.1. (а) Значения концентраций $\{x, y, z, \tilde{z}\}$ на стационарном решении точечной системы (2) в зависимости от давления СО. Символами «■» обозначены точки бифуркации Андронова-Хопфа. Сплошные линии – устойчивое решение, пунктирные – неустойчивое. (б) Вид колебаний скорости реакции при $P_{CO}^0 = 0.2$ Тор, (в) $P_{CO}^0 = 0.27$ Тор, (г) $P_{CO}^0 = 0.32$ Тор.

скую форму и содержит одинаковые кластеры палладия, равномерно распределенные по его объему. Давление кислорода во всем объеме зерна считается неизменным и равным внешнему давлению P_{O_2} . Давление CO является относительно небольшим 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, в свою очередь, ведет к тому, что частоты автоколебаний скорости реакции на их поверхностях, зависящие от давления CO, могут существенно различаться. Таким образом, концентрации реагирующих веществ, а также давление CO в порах зависят от расстояния r от центра пористой частицы. Температура считается одинаковой во всем объеме зерна и изменяется за счет выделения тепла в ходе реакции и теплообмена с внешней средой. Процессы, протекающие в зерне, могут быть описаны системой уравнений типа «реакция-диффузия» относительно вектора концентраций $\vec{\theta}(r,t)$, давления $p(r,t)$ и температуры зерна $\tilde{T}(t)$, дополненной начальными и граничными условиями:

$$\frac{\partial \vec{\theta}}{\partial t} = \vec{\Phi}(\vec{\theta}, p, \tilde{T}), \quad (3.1)$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = D_{eff}^p \times \Delta_r p - G(\vec{\theta}, p, \tilde{T}), \quad (3.2)$$

$$\frac{\partial \tilde{T}}{\partial t} = q \times W_{\Sigma} + \eta \times (T - \tilde{T}), \quad 0 < r < R, t > 0 \quad (3.3)$$

$$r^2 \frac{\partial p}{\partial r}(0, t) = 0, \quad p(R, t) = P_{CO}, \quad (3.4)$$

$$\vec{\theta}(r, 0) = \vec{\theta}^{ini}(r), \quad p(r, 0) = p^{ini}(r), \quad \tilde{T}(0) = \tilde{T}^{ini}, \quad (3.5)$$

Здесь Δ_r – радиальная часть оператора Лапласа в сферических координатах, D_{eff}^p – эффективный коэффициент диффузии CO в порах цеолита, P_{CO} – давление вне зерна, R – радиус зерна. Функция G учитывает расход CO на реакцию: $G(\vec{\theta}, p, \tilde{T}) = \sigma \times W(\vec{\theta}, p, \tilde{T})$, где W – скорость реакции на кластерах палладия. T – температура газа вне зерна; η – коэффициент теплопередачи от зерна катализатора в газовую фазу, q описывает выделение тепла в ходе реакции, W_{Σ} – глобальная скорость реакции на поверхности кластеров в зерне.

С помощью разностной аппроксимации диффузионного оператора в рассматриваемом сферически-симметричном случае модель сводится к

системе обыкновенных дифференциальных уравнений следующего вида:

$$\frac{d\bar{\theta}_k}{dt} = \bar{\Phi}(\bar{\theta}_k, p_k, \tilde{T}), \quad (3.1^*)$$

$$\frac{dp_k}{dt} = D_{k-1}(p_{k-1} - p_k) + D_k(p_{k+1} - p_k) - G(\bar{\theta}_k, p_k, \tilde{T}), \quad (3.2^*)$$

$$k = 1..N;$$

$$\frac{d\tilde{T}}{dt} = q \times W_{\Sigma} + \eta \times (T - \tilde{T}); \quad (3.3^*)$$

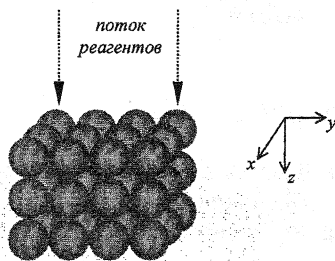
$$p_0 = p_1, \quad p_{N+1} = P_{CO}; \quad (3.4^*)$$

$$\bar{\theta}_k(0) = \bar{\theta}_k^{ini}, \quad p_k(0) = p_k^{ini} \quad (k = 1..N), \quad \tilde{T}(0) = \tilde{T}^{ini} \quad (3.5^*)$$

Здесь p_k – давление СО в k -м сферическом слое зерна, N – число точек разбиения по радиусу. Считается, что кластеры, находящиеся в одном слое, ничем не различаются и описываются одним уравнением (3.1*). D_k – безразмерный коэффициент диффузии СО через поверхность k -го сферического слоя.

1.4. Модель реакции в слое зернистого катализатора

На этом уровне модель описывает процессы, протекающие в слое зернистого катализатора. В общем случае зерна, формирующие слой, могут отличаться друг от друга некоторыми свойствами, например, размерами, содержанием палладия, и другими характеристиками. Тогда в ходе реакции значения давления СО и температуры вблизи них могут различаться.



Будем рассматривать следующее приближение. Пусть диск катализатора состоит из зерен шарообразной формы одного размера, насыпанных на подложку в один или несколько слоев, как это схематически показано на рисунке. Каждое зерно катализатора описывается системой вида (3.1) - (3.5) со своими параметрами. Изменение давления $P_{CO}(\vec{x}, t)$ и температуры $T(\vec{x}, t)$ в

свободном объеме слоя Ω описывается уравнениями типа реакция-диффузия следующего вида:

$$\frac{\partial P_{CO}}{\partial t} = u \frac{\partial P_{CO}}{\partial z} + D_{eff}^{\perp} \times \left(\frac{\partial^2 P_{CO}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 P_{CO}}{\partial y^2} \right) + D_{eff}^{\parallel} \times \frac{\partial^2 P_{CO}}{\partial z^2}, \quad (4.1)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = u \frac{\partial T}{\partial z} + \eta_{eff}^{\perp} \times \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right) + \eta_{eff}^{\parallel} \times \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}, \quad (4.2)$$

$$\bar{x} = (x, y, z) \in \Omega, \quad t > 0;$$

$$P_{CO}(t)|_{z=0} = P_{CO}^0, \quad T(t)|_{z=0} = T^0, \quad (4.3)$$

$$\frac{\partial P_{CO}}{\partial \bar{n}_i}(t)|_{r_i} = - \frac{\partial p}{\partial \bar{n}_i}(t)|_{r_i}, \quad \frac{\partial T}{\partial \bar{n}_i}(t)|_{r_i} = - \frac{\partial \tilde{T}}{\partial \bar{n}_i}(t)|_{r_i}, \quad (4.4)$$

$$i = 1..N_{pel}$$

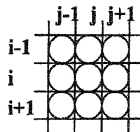
$$P_{CO}(\bar{x}, 0) = P_{CO}^{ini}(\bar{x}), \quad T(\bar{x}, 0) = T^{ini}(\bar{x}). \quad (4.5)$$

Здесь Γ_i – поверхность i -го зерна в слое, \bar{n}_i – вектор нормали к поверхности Γ_i , N_{pel} – общее число зерен в слое. По бокам слой ограничен стенками реактора, поэтому на боковых границах ставятся нулевые граничные условия 2-го рода. u – линейная эффективная скорость потока: D_{eff}^{\parallel} и D_{eff}^{\perp} – эффективные скорости продольной и поперечной диффузии в свободном объеме слоя, соответственно. η_{eff}^{\parallel} и η_{eff}^{\perp} – эффективные коэффициенты теплопереноса в свободном объеме слоя. P_{CO}^0 и T^0 – внешнее давление и температура, соответственно.

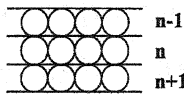
Поскольку размер зерен очень мал, а эффективные скорости диффузии и теплопереноса в свободном объеме слоя достаточно высоки, можно ввести следующую пространственную аппроксимацию системы (4.1)-(4.5). Введем трехмерную сетку ячеек по слою, каждая из которых содержит одно зерно (как шар, вписанный в многогранник). Конфигурация ячейки зависит от характера упаковки шариков в слое. В работе приводится подробная формулировка для случая простой кубической упаковки, однако расчеты проводились и для других структур. Зерно описывается системой (3.1*)-(3.5*). Давление CO и температура в пределах одной ячейки вне зерна считаются одинаковыми, но могут отличаться от значений давления и температуры в других ячейках вследствие разных свойств зерен. Каждая ячейка связана с соседними посредством диффузии CO и теплообмена.

В общем случае каждое зерно в слое может обладать индивидуальными свойствами, и при описании неоднородного слоя надо рассматривать всю совокупность зерен, формирующих слой катализатора. Однако поскольку количество зерен в слое очень велико (около $10^4 - 10^6$, в зави-

симости от размеров зерен), то получаемая система уравнений имеет слишком большую размерность для проведения расчетов. Поэтому будем рассматривать фрагмент слоя ($M \times M \times L$) с периодическими граничными условиями или условиями 2-го рода на боковых границах фрагмента.



вид сверху



вид сбоку

Изменение давления $p_{ij}^n(t)$ и температуры $T_{ij}^n(t)$ в свободном объеме ячейки (i, j, n) описывается следующими разностными уравнениями на сетке:

$$\frac{dp_{ij}^n}{dt} = U_{eff} \times (p_{ij}^{n-1} - p_{ij}^n) + D_p \times (\tilde{p}_{ij}^n - p_{ij}^n) + D_g^\perp \times \Delta_{ij} p^n + D_g^\parallel \times \Delta_n p_{ij} \quad (4.1^*)$$

$$\frac{dT_{ij}^n}{dt} = U_{eff} \times (T_{ij}^{n-1} - T_{ij}^n) + \eta_1 \times (\tilde{T}_{ij}^n - T_{ij}^n) + \eta_2^\perp \times \Delta_{ij} T^n + \eta_2^\parallel \times \Delta_n T_{ij} \quad (4.2^*)$$

$$i = 1..M, j = 1..M, n = 1..L;$$

$$p_{ij}^0 = P_{CO}^0, \quad T_{ij}^0 = T^0; \quad (4.3^*)$$

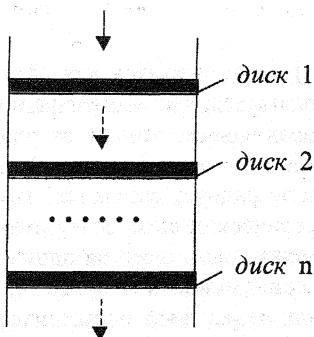
$$p_{ij}^n(0) = [p_{ij}^n]^{ini}, \quad T_{ij}^n(0) = [T_{ij}^n]^{ini}; \quad (4.4^*)$$

Здесь через \tilde{p}_{ij}^n обозначено давление внутри зерна вблизи его поверхности, то есть в последнем сферическом слое ($\tilde{p}_{ij}^n \equiv [p_N]_{ij}^n$); через \tilde{T}_{ij}^n — температура зерна катализатора. Их значения определяются из соответствующей системы ОДУ (3.1*) - (3.5*) для зерна. U_{eff} — безразмерная скорость потока, Δ_{ij} и Δ_n — разностная аппроксимация двумерного и одномерного оператора Лапласа на введенной сетке, соответственно. D_p — безразмерная скорость диффузии СО через внешнюю поверхность зерна. η_1 — безразмерный коэффициент теплопереноса между зерном и газовой фазой, D_g^\parallel , D_g^\perp — коэффициенты продольной и поперечной диффузии, η_2^\parallel , η_2^\perp — коэффициенты теплопереноса в свободном объеме слоя.

Таким образом, полная модель сводится к системе обыкновенных дифференциальных уравнений большой размерности. Каждый уровень модели записывается в виде соответствующей системы ОДУ и встраивается в полную модель.

1.5. Модель реактора, содержащего несколько дисков катализатора

Рассмотрим совокупность нескольких дисков катализатора, расположенных в реакторе один под другим (см. рисунок).



Каждый диск катализатора описывается приведенной выше полной моделью. Будем рассматривать случай, когда каждый диск представляет собой однородный слой зерен, то есть естественный разброс в размерах зерен, содержания палладия, и других характеристиках настолько незначителен, что им можно пренебречь. Тогда давление CO и температуру в свободном объеме можно считать

одинаковыми в поперечном сечении слоя, тем самым исключая из рассмотрения процессы тепло- и массопереноса в горизонтальном направлении.

Обозначим все свободное пространство между дисками через $\tilde{\Omega}$. Для описания изменения давления $P_{\text{CO}}(z, t)$ и температуры $T(z, t)$ в области $\tilde{\Omega}$ вместо уравнений (4.1) - (4.2) будем использовать следующие соотношения:

$$\frac{\partial P_{\text{CO}}}{\partial t} = \tilde{u} \frac{\partial P_{\text{CO}}}{\partial z} + \tilde{D}^{\parallel} \times \frac{\partial^2 P_{\text{CO}}}{\partial z^2}, \quad (5.1)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \tilde{u} \frac{\partial T}{\partial z} + \tilde{\eta}^{\parallel} \times \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}, \quad z \in \Omega^{(l)}, \quad t > 0. \quad (5.2)$$

Соответствующие уравнения на сетке имеют вид:

$$\frac{dp^n}{dt} = \tilde{U} \times (p^{n-1} - p^n) + D^{\parallel} \times \Delta_n p, \quad (5.1^*)$$

$$\frac{dT^n}{dt} = \tilde{U} \times (T^{n-1} - T^n) + \eta^{\parallel} \times \Delta_n T \quad (5.2^*)$$

Здесь \tilde{U} - безразмерная скорость потока, D^{\parallel} , η^{\parallel} - коэффициенты продольной диффузии и теплопереноса в промежутках между дисками, соответственно.

2. Результаты исследования модели

При рассмотрении вопросов синхронизации химических осцилляторов в предложенной модели будем переходить от уровня к уровню.

2.1. Уровень одного зерна

Модель одного зерна (см. п.1.3.) формулируется для сферически-симметричного случая, то есть предполагается, что концентрации реагирующих веществ и давление CO в порах зависят только от одной пространственной координаты - расстояния r от центра пористой частицы. При введении пространственной сетки по радиусу считается, что кластеры палладия, находящиеся в одном сферическом слое, совершенно идентичны, и реакция на их поверхности может быть описана одним уравнением вида (1.1). Будем рассматривать **совокупность кластеров, находящихся в одном сферическом слое, как отдельный осциллятор**. Тогда система ОДУ (3.1*) - (3.5*) описывает поведение цепочки связанных осцилляторов с разными собственными частотами. В данном случае осуществляется локальная связь через параметр p_k , который представляет собой давление CO в k -том сферическом слое, а также глобальная связь через температуру \tilde{T} . Известно, что в таких системах возможно возникновение различных типов колебаний, как регулярных, так и хаотических, в зависимости от типа и силы связи между осцилляторами. Сила связи зависит от соотношения между скоростями реакции, диффузии и коэффициента теплопереноса.

Было показано, что влияние тепловых эффектов на синхронизацию колебаний в зерне незначительно и не изменяет качественной картины. В изотермическом приближении модель (3*) была подробно исследована в ряде предшествующих работ ([5], [8] - [11]). В пространстве внешних параметров были найдены области синхронизации, вынужденных колебаний, квазипериодических и хаотических колебаний, а также подробно изучены сценарии перехода от одного типа поведения к другому. Как оказалось, поведение системы связанных осцилляторов существенно зависит от модели реакции на одном кластере палладия, характеризующей отдельный осциллятор. В том случае, когда реакция на кластерах палладия описывалась более простой трехкомпонентной моделью [8], в рассматриваемой системе (3*) наблюдалась широкая область синхронизации (регулярных колебаний), а хаотические режимы имели место в очень узком диапазоне изменения внешних параметров, и при значениях скорости диффузии, не соответствующих реальным. В случае же использования точечной модели (2) хаотические и сложные mixed-mode режимы наблюдались в широком диапазоне изменения внешнего давления и при реальных значениях скорости диффузии.

2.1. Уровень слоя катализатора

Рассмотрим теперь вопрос синхронизации колебаний на уровне всего слоя катализатора. Пусть слой катализатора неоднороден и состоит из двух типов зерен с разной каталитической активностью из-за разницы в содержании палладия. Представляя каждую ячейку сетки, содержащую одно зерно, отдельным осциллятором, будем рассматривать совокупность всех ячеек как систему осцилляторов, связанных диффузией CO в свободном объеме слоя и находящихся в общем потоке реагентов.

Рассмотрим фрагмент слоя размером $M \times M$ зерен с граничными условиями 2-го рода. Зерна с разным содержанием палладия расположим в рамках выделенного фрагмента в «шахматном порядке». Изучим динамическое поведение системы в зависимости от размера «шахматной клетки»: 1×1 , 2×2 , и т.д.; тем самым исследуем влияние масштаба вносимых локальных неоднородностей.

В данной постановке задачи возникает вопрос о выборе оптимального размера фрагмента ($M \times M$), достаточного для адекватного описания динамического поведения всего неоднородного слоя. С одной стороны, размер фрагмента должен быть достаточно большим, чтобы не сказывалось влияние граничных условий, с другой стороны - не слишком велик для проведения вычислений. Очевидно, что размер минимально допустимого фрагмента зависит и от того, насколько сильно различаются осцилляторы, и от масштаба рассматриваемых неоднородностей, то есть от размера «шахматной клетки». Для выбора оптимального значения M поставленная задача рассматривалась на нескольких отличающихся по величине фрагментах. Размер «шахматной доски» увеличивался до тех пор, пока результаты данной серии расчетов не переставали изменяться с ростом M (см. [5]).

В рамках рассматриваемой задачи во всем диапазоне параметров были получены только регулярные или квазипериодические колебания. При высоких скоростях потока связь между осцилляторами достаточно слабая, и характер колебаний зависит от масштаба вносимых неоднородностей: с увеличением размера «шахматной клетки» происходит переход от регулярных к квазипериодическим колебаниям. При низких скоростях потока связь между осцилляторами сильная, и в системе происходит синхронизация колебаний во всех зернах со средней частотой и амплитудой. Более подробные результаты расчетов приведены в работе [5].

2.1. Несколько дисков катализатора

Рассмотрим несколько дисков катализатора, расположенных в реакторе один за другим. Пусть каждый диск состоит всего из одного слоя зерен; как показали расчеты, при небольшом числе слоев толщина не влияет на динамическое поведение модели для одного диска [7]. Как уже было отмечено, отдельный диск катализатора сам по себе является сложной

системой, которая представляет собой совокупность большого числа связанных химических осцилляторов. При некоторых внешних условиях происходит синхронизация этих осцилляторов, и тогда «на выходе» из слоя наблюдаются регулярные колебания глобальных характеристик (степени превращения CO , давления CO в газе и т.д.). В этом случае **каждый диск** можно рассматривать как **макро-осциллятор**, связанный с остальными потоком реагентов и продольной диффузией CO . Сила связи между осцилляторами зависит в данном случае от соотношения скоростей диффузии и потока и от расстояний между дисками.

В данной работе рассмотрим следующую подзадачу. Исследуем систему двух одинаковых дисков, связанных только посредством потока реагентов. Поток реагентов с заданными давлением и температурой поступает в реактор «на вход» первого диска катализатора, на котором происходит реакция. Поскольку мы исключаем из рассмотрения продольную диффузию в пространстве между двумя дисками, колебания давления CO и температуры, формирующиеся на выходе из первого диска, без каких-либо изменений поступают через соответственный промежуток времени на вход второго диска. Исследуем, каким образом эти нестационарные входные данные влияют на характер колебаний на втором диске. Очевидно, могут реализоваться два случая. Возможна ситуация, когда в силу каких-либо причин собственные колебания второго диска не проявляются; тогда колебания второго диска будут повторять колебания первого с соответствующим запаздыванием по времени. Такая ситуация обычно наблюдается в случае связанных быстрого и медленного осцилляторов, когда быстрый осциллятор «подчиняет» себе медленный. Если же условия таковы, что собственные колебания второго диска реализуются, то они могут различным образом взаимодействовать с внешними колебаниями.

Расчеты проводились в широком диапазоне внешних параметров, в котором колебания на первом диске имеют регулярный характер. Выяснилось, что первая ситуация имеет место только в небольшом диапазоне значений P_{CO}^0 , соответствующем середине области колебаний. Иллюстрацией может служить *Рис. 2(a)*, на котором приведен вид колебаний давления CO на выходе из первого и второго дисков. Приведенные расчеты соответствуют следующим значениям параметров: объемная скорость потока реагентов $F = 3 \text{ см}^3/\text{с}$, радиус зерен цеолита $R = 2.5 \times 10^{-4} \text{ см}$, содержание палладия в зернах $\gamma = 0.2\%$, температура $T^0 = 493 \text{ К}$. Как видно из рисунка, колебания давления на выходе из второго диска полностью «отслеживают» колебания, инициированные первым диском. Расстояние между дисками здесь невелико (0.01 см), поэтому сдвиг по времени между ними практически не заметен. Однако почти во всем диапазоне давлений P_{CO}^0 наблюдается усложнение колебаний на втором диске по сравнению с первым. Собственные колебания второго диска взаимодействуют с посту-

пающими на его вход колебаниями давления, что приводит к появлению либо более сложных регулярных режимов (см. *Рис.2(б)*), либо приобретают нерегулярный характер, как это видно на *Рис.3(а)* и *3(б)*.

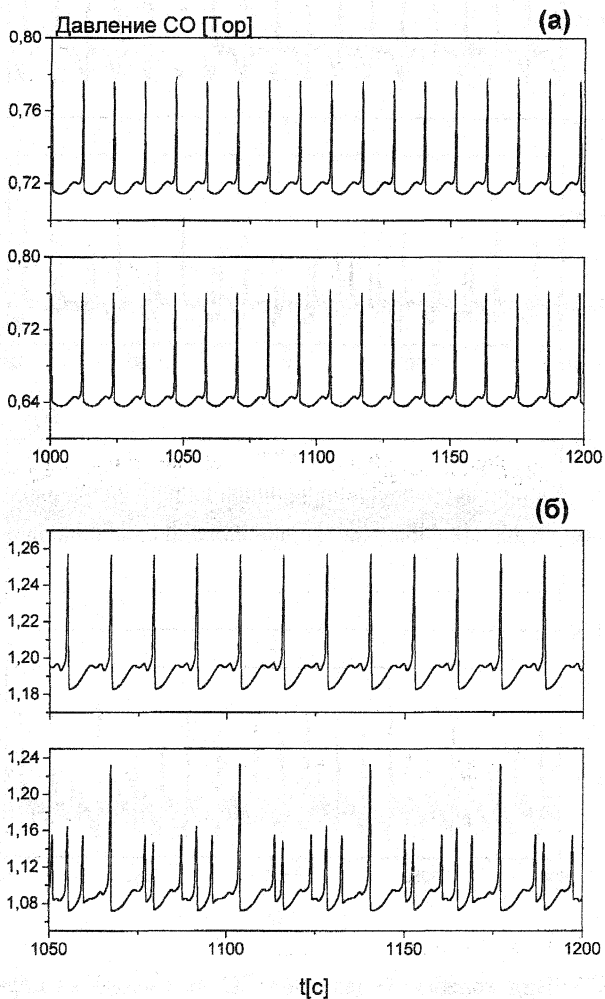


Рис. 2 Вид колебаний давления СО на выходе из первого и второго дисков, соответственно. (а) $P_{CO}^0 = 0.8$ Торр; (б) $P_{CO}^0 = 1.3$ Торр.

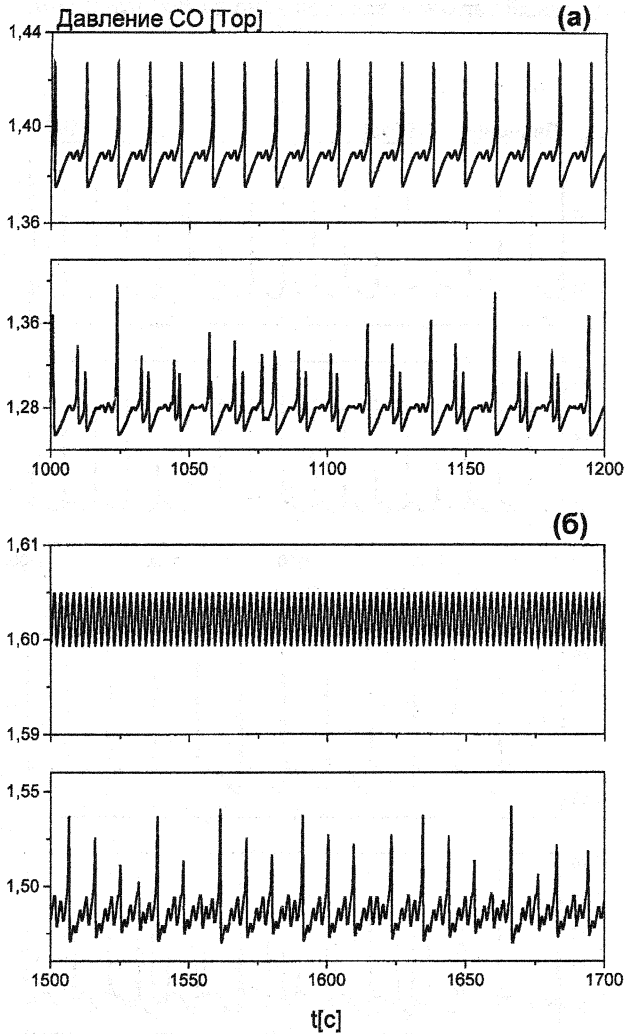


Рис. 3. Вид колебаний давления СО на выходе из первого и второго дисков, соответственно. (а) $P_{CO}^0 = 1.5$ Тор; (б) $P_{CO}^0 = 1.72$ Тор.

С увеличением расстояния между дисками растет сдвиг колебаний на двух дисках во времени друг относительно друга. На *Рис. 4* приведены результаты расчетов, выполненных для тех же значений параметров, но при расстоянии между дисками, равном $l = 5$ см. Как видно из рисунка, колебания давления на выходе из второго диска в точности повторяют колебания на первом диске, однако имеет место заметное «запаздывание» во времени. Как и следовало ожидать, его величина по времени равна $\tau = l/\bar{u}$, где $\bar{u} \approx 2.26$ см/с – линейная скорость потока в промежутке между дисками.

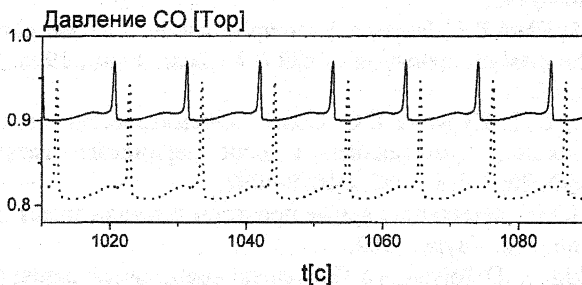


Рис. 4. Вид колебаний давления СО на выходе из первого (сплошная линия) и второго (пунктирная линия) дисков, соответственно. $P_{CO}^0 = 1$ Тор, расстояние между дисками $l = 5$ см.

Заключение

В работе рассмотрена многоуровневая распределенная модель колебательной химической реакции, протекающей в зернистом катализаторе. Модель построена по иерархическому принципу и включает в себя несколько уровней описания, соответствующих определенному пространственному масштабу. На каждом уровне модель представляет собой совокупность химических осцилляторов, связанных посредством процессов и тепло- и массопереноса.

В работе рассмотрены вопросы синхронизации колебаний на уровне одной пористой частицы катализатора и на уровне слоя катализатора. Кроме того, в настоящей работе сформулирован и изучен новый уровень модели, описывающей систему нескольких дисков катализатора. Исследована задача о двух дисках, расположенных в реакторе один под другим и находящихся в общем потоке реагентов. Показано, что почти во всем рассматриваемом диапазоне внешних параметров наблюдается усложнение колебаний скорости реакции на втором диске за счет влияния первого.

Литература

1. Боресков Г.К. "Гетерогенный катализ" – М.: Наука, 1982.
2. Jaeger N.I., Moller K., Plath P.J. Cooperative effects in catalysis, Part I – phenomenology of the dynamics of carbon monoxide oxidation on palladium embedded in a zeolite matrix// J. Chem. Soc. Faraday Trans. Pt II, 1986, V. 82, p. 3315-3330.
3. Slinko M.M., Jaeger N.I., Svensson P. Mechanism of the kinetic oscillations of CO on palladium dispersed within a zeolite matrix // J. Catal., 1989, V. 118, p. 349-359.
4. Liauw M., Plath P.J., Jaeger N.I. Complex oscillations and global coupling during the catalytic oxidation of CO // J. Chem. Phys., 1996, V. 104 (16), p.6375-6386.
5. Куретова Е.Д., Куркина Е.С. Общая математическая модель химической реакции, протекающей в слое зернистого катализатора // ЖВМиМФ, 2002, Т.42, №7, с.1079-1092.
6. Матрос Ю.Ш. «Нестационарные процессы в каталитических ректорах» – Новосибирск: Наука, 1982.
7. E.S.Kurkina, E.D.Tolstunova The general mathematical model of CO oxidation reaction over Pd-zeolite catalyst // Appl.Surf.Sci., 2001, V.182/1-2, p.77-90.
8. Куркина Е.С., Песков Н.В., Слинько М.М., Слинько М.Г. О природе хаотических колебаний скорости реакции окисления СО на Pd-цеолитном катализаторе // Доклады РАН, 1996, Т.351, №4, с.497-501.
9. Kurkina E.S., Peskov N.V., Slinko M.M. Dynamics of catalytic oscillators locally coupled through the gas phase // Physica D, 1998, V. 118, p. 103-122.
10. Песков Н.В. Химические волны и локализованный хаос в одной модели гетерогенной химической реакции в пористой частице // Сборник «Численные методы и вычислительный эксперимент» – М.:Диалог-МГУ, 1998, с. 31-43.
11. Peskov. N.V. Spatiotemporal patterns in a model of heterogeneous reaction in a porous catalyst particle // Physica D, 2000, V. 137, p. 316-332.