

УДК 541.124.7.519.6

Руб. Т. Малхасян, Ш. Р. Эксузян, академик И. А. Варданян

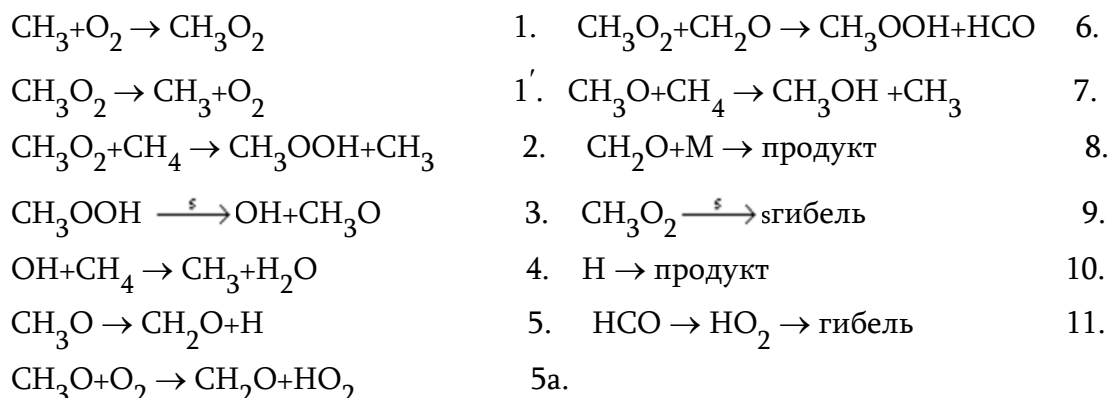
Исследование влияния гетерогенных радикальных стадий на осцилляционный режим окисления метана методом математического моделирования

(Представлено 25/IV 2006)

Ключевые слова: метан, окисление, моделирование, поверхность, радикал

Сравнительно недавно появились убедительные доказательства наличия в процессе термического окисления метана осцилляций, сопровождающихся свечением [1]. Однако механизм их появления неясен. В последнее время все больше внимания уделяется участию гетерогенных радикальных стадий в цепных радикальных реакциях газофазного окисления органических соединений [2-6]. В этом ряду метан, который является экологически более чистым топливом, занимает особое место.

В настоящей работе поставлена задача исследовать роль гетерогенных радикальных стадий в возбуждении осцилляционных режимов окисления метана в проточных условиях. На основании анализа схемы окисления метана, представленной в работе [7], выделена краткая модель, включающая основные стадии цепного радикального процесса.



где S - поверхность реактора и M - частица.

Осцилляционный режим реакции возможен при наличии отрицательной обратной связи. Эту роль в схеме выполняет стадия 6, поскольку радикал HCO быстро переходит в менее активный радикал HO₂. На основании имеющихся данных [2-6] принимается, что стадии 6 и 9 протекают на поверхности реактора. Гибель пероксидных радикалов CH₃O₂ рассматривается с учетом заполнения поверхности и ее скорость имеет вид, характерный для гетерогенных процессов: $W_9 = A[\text{CH}_3\text{O}_2]/(1 + \alpha[\text{CH}_3\text{O}_2])$ ([8], с. 532-568), где A и α - параметры.

На основании представленной модели были написаны соответствующие дифференциальные уравнения для изменений концентраций реагентов. Система решалась в квазистационарном приближении для концентраций радикалов OH , CH_3O , CH_3 на начальной стадии реакции, когда пренебрегается расходом метана и кислорода. В конечном счете система дифференциальных уравнений сводится к двум:

$$d[\text{CH}_3\text{O}_2]/dt = K_2'[\text{CH}_3\text{O}_2] - k_6'[\text{CH}_3\text{O}_2][\text{CH}_2\text{O}] - A[\text{CH}_3\text{O}_2]/(1 + \alpha[\text{CH}_3\text{O}_2]), \quad (1)$$

$$d[\text{CH}_2\text{O}]/dt = K_2'[\text{CH}_3\text{O}_2] - k_6'[\text{CH}_3\text{O}_2][\text{CH}_2\text{O}] - K_8[\text{CH}_2\text{O}]. \quad (2)$$

Введя следующие обозначения:

$$[\text{CH}_3\text{O}_2] = X, \quad [\text{CH}_2\text{O}] = Y, \quad K_2 = k_2[\text{CH}_4], \quad K_1 = k_1[\text{O}_2],$$

$$K_2' = mK_2, \quad k_6' = k_6(1 - m),$$

$$m = k_3[\text{CH}_3\text{OOH}]/(K_2 + k_2[\text{CH}_2\text{O}][\text{CH}_3\text{O}_2]), \quad 0 < m < 1,$$

систему (1) и (2) можно записать следующим образом:

$$dX/dt = K_2'X - k_6'XY - AX/(1 + \alpha X), \quad (1')$$

$$dY/dt = K_2'X - k_6'XY - K_8Y. \quad (2')$$

Как видно из полученных выражений, в принятых приближениях практически важную роль играют стадии 2, 3, 6, 8, 9.

Для выяснения возможности колебательного режима в системе использовался математический аппарат, предложенный в [9] и развитый в [8]. Наличие колебательного режима определяется существованием особой точки типа фокуса. В случае устойчивого фокуса возможны затухающие колебания, а в случае неустойчивого фокуса – самораскачивающиеся. Автоколебательный режим возможен, когда при наличии неустойчивого фокуса наблюдается предельный цикл – замкнутая кривая, на которую наматываются фазовые траектории системы.

Для анализа были выбраны начальные условия работы [1], в которой наблюдались осцилляции: $[\text{CH}_4] = 4.7 \times 10^{17}$ молек./см³, $[\text{O}_2] = 2.3 \times 10^{17}$ молек./см³, $T = 825$ К. В этих условиях $K_2 = 350$ с⁻¹. Что касается значений констант гетерогенных радикальных стадий, то они носили несколько произвольный характер, однако были в рамках допустимых значений [7].

Был проведен анализ особых точек системы дифференциальных уравнений (1) и (2), который показал, что в зависимости от величин констант скорости гетерогенных стадий и значений параметров возможно существование устойчивого и неустойчивого фокусов.

На рис.1 приведены фазовый портрет системы и изменения концентраций радикалов и формальдегида в зависимости от времени (с). При указанных значениях параметров имеет место устойчивый фокус и, как и следовало ожидать, наблюдаются затухающие колебания.

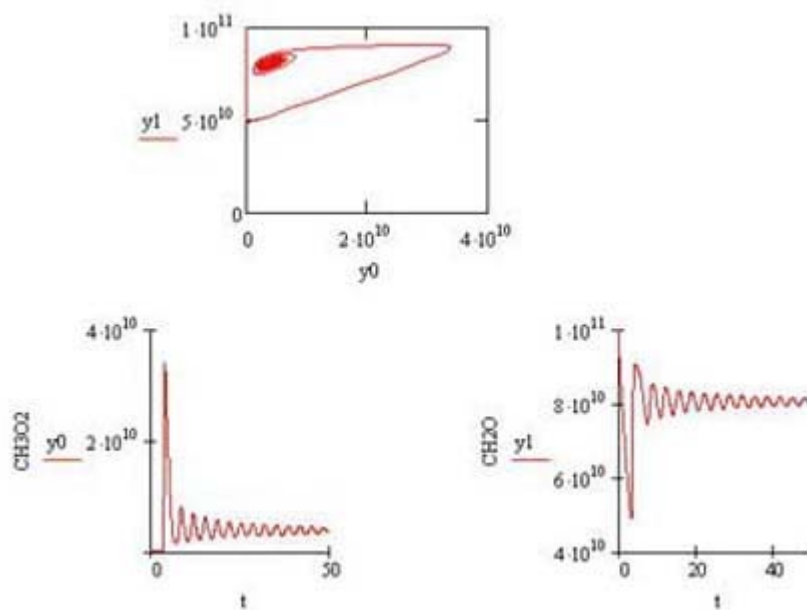


Рис. 1. Фазовый портрет системы и изменения концентрации радикалов CH_3O_2 и CH_2O в зависимости от времени. $K'_2=35 \text{ c}^{-1}$, $k'_6=3.8 \times 10^{-10} \text{ см}^3 \text{ молек.}^{-1} \text{ c}^{-1}$, $K_8=0.207 \text{ c}^{-1}$, $A=6.9 \text{ c}^{-1}$, $\alpha = 1.5 \times 10^{-10} \text{ см}^3 \text{ част.}^{-1}$, $m=0.1$.

Предельные циклы - замкнутые кривые, на которые наматываются фазовые траектории системы, имели место при значении параметра $A = 8.9$. При этом наблюдается увеличение амплитуды осцилляций. Фазовый портрет системы в этом случае представлен на рис 2. Как видно из рисунка, в системе происходят автоколебания.

Вариации параметров в варианте, представленном на рис. 2, дали следующие результаты. Уменьшение α до $8 \times 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ част.}^{-1}$ и его увеличение до $3.2 \times 10^{-10} \text{ см}^3 \text{ част.}^{-1}$ приводит к затуханию колебаний. $\alpha = 3.1 \times 10^{-10} \text{ см}^3 \text{ част.}^{-1}$ является предельным значением, ниже которого имеют место автоколебания, а выше - затухающие колебания. В варианте, представленном на рис. 1, при изменении k'_6 до 2.8 имеет место затухание, а при 1.8 колебаний нет. Уменьшение K_8 приводит к появлению автоколебаний.

Свечение в процессах окисления органических соединений обычно приписывается рекомбинации радикалов. В колебательном режиме окисления метана концентрационные колебания радикалов естественно вызовут колебания интенсивности свечения.

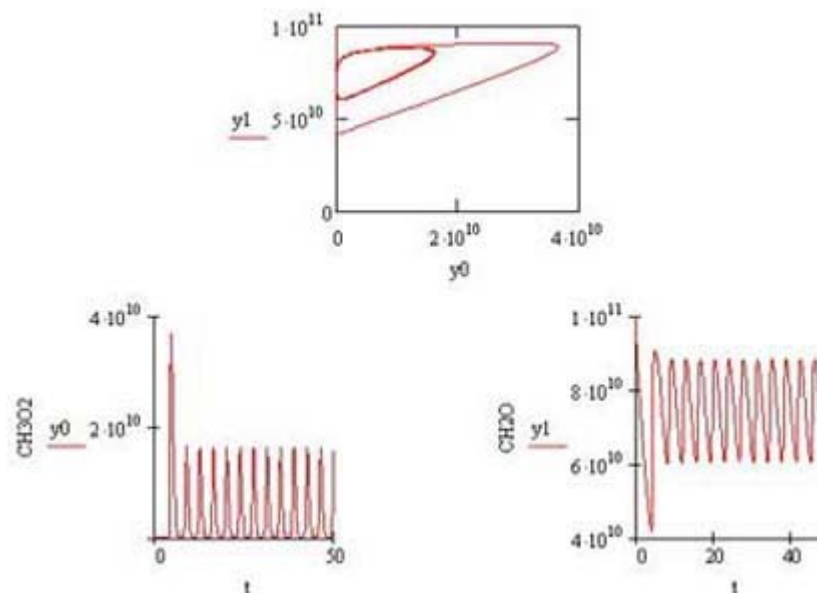


Рис. 2. Фазовый портрет системы и изменения концентрации радикалов CH_3O_2 и CH_2O в зависимости от времени. $K'_2=35 \text{ c}^{-1}$, $k'_6=3.8 \times 10^{-10} \text{ см}^3 \text{ молек.}^{-1} \text{ c}^{-1}$, $K_8=0.207 \text{ c}^{-1}$, $A=8.9 \text{ c}^{-1}$, $\alpha = 1.5 \times 10^{-10} \text{ см}^3 \text{ част.}^{-1}$, $m=0.1$.

Обобщая полученные расчетным путем результаты, можно заключить, что изменение природы поверхности реакционного сосуда, находящее в данном случае отражение в изменении констант скоростей гетерогенных радикальных стадий, влияет на характер динамического режима.

Институт химической физики им. А. Б. Налбандяна НАН РА

Литература

1. *Vanpee M.* In: Intern. Conf. On Combustion Technology for a Clean Environment. Lisboa. 1991. P. 779 -790.
2. *Bakhchadjyan R. H., Vardanyan I. A.* - Intern. J. Chem. Kinetics. 1994. V. 26. P. 595-603.
3. *Keheyan E. M., Vardanyan I. A.* - Arm. Chim. Jour. 1998. V. 51. P. 177-181.
4. *Sargsyan G. S., Yessayan R. S., Vardanyan I. A.* - J. Appl. Catalysis A. 2000. V. 203. P. 285-291.
5. *Манучарова Л. А., Царукян С. В., Варданян И. А.* - ДНАН Армении. 2003. Т. 103. № 2. С. 121-125.
6. *Manucharova L. A., Tsarukyan S. V., Vardanyan I. A.* - Intern. J. Chem. Kinetics. 2004. V. 36. P. 591-595.
7. *Vardanyan I. A., Nalbandyan A. B.* - Intern. J. Chem. Kinetics. 1985. V. 17. P. 901-924.
8. *Грей П., Скотт С.* Колебания и бегущие волны в химических системах. М. Мир. 1988. 720 с.
9. *Франк-Каменецкий Д. А.* - Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М. Наука. 1967. 492 с.

Ռուբ. Տ. Մալխասյան, Շ. Ռ. Էքսուզյան, ակադեմիկոս Ի. Ա. Վարդանյան

Մեթանի օքսիդացման օսցիլյացիոն ռեժիմների վրա հետերոգեն ռադիկալային փուլերի ազդեցության ուսումնասիրումը մաթեմատիկական մոդելավորման եղանակով

Դիտարկվել է մեթանի օքսիդացման ռեակցիայի մոդելը: Հետազոտվել է պրոցեսի վրա հետերոգեն ռադիկալային փուլերի ազդեցության խնդիրը: Ցույց է տրված, որ CH_3O_2 ռադիկալների վախճանի և ինհիբիտորի՝ ֆորմալդեհիդի հետ փոխազդեցությունը խիստ ազդում են օսցիլյացիոն ռեժիմի ձևավորվելու վրա: Կախված հետերոգեն փուլերի արագության հաստատունների բացարձակ արժեքներից իրականանում են մարվող տատանումներ կամ ինքնատատանումներ:

Rub. T. Malkhasyan, Sh. R. Eksuzyan, academician I. A. Vardanyan

Study of the Influence of Heterogeneous Radical Stages On Oscillation Modes of Methane Oxidation by the Method of Mathematical Modeling

Modeling methane oxidation reaction regarding heterogeneous radical stages has been carried out. It is shown, that the character of oscillation depends on absolute values of heterogeneous stages of CH_3O_2 radicals destruction and their interaction with inhibitor of process - CH_2O .