

КРАТКАЯ АННОТАЦИЯ РАБОТЫ

«Математическое моделирование автоколебаний в реакциях окисления метана и этана на никеле»

Устюгов В. В., Лашина Е. А.

Введение

Множественность стационарных состояний и осцилляции скорости реакции активно исследуются в различных гетерогенных каталитических системах. Повышенный интерес исследователей к данной теме можно объяснить несколькими причинами. Во-первых, изучение каталитической системы в автоколебательном режиме дает возможность исследовать систему в различных состояниях, соответствующих как высокой, так и низкой скорости реакции. Во-вторых, в режиме автоколебаний есть возможность изучать процессы, сопровождающие обратимые переходы системы между состояниями с высокой и низкой активностью. Проведение таких исследований дает более детальную информацию о механизме реакции по сравнению с рассмотрением только стационарных условий. Конечной целью таких исследований можно считать создание детального механизма реакции, описывающего как стационарные, так и осциллирующие режимы протекания каталитического процесса. В большинстве случаев, знание механизма реакции способно привести к пониманию причин дезактивации катализатора, а также к выбору оптимальных условий проведения процесса, обеспечивающих максимальный выход полезного продукта.

Данный проект посвящен исследованию автоколебаний в реакциях парциального окисления легких углеводородов на поверхности переходных металлов. Практический интерес к данным реакциям определяется необходимостью создания эффективных технологий глубокой переработки природного газа, а также попутных нефтяных газов. Известно, что окисление метана и этана на нанесенных и массивных Ni, Co и Pd катализаторах может протекать в режиме автоколебаний [1]. Похожие автоколебания были также обнаружены в реакции окисления пропана на Ni [2,3]. Автоколебания наблюдаются в условиях дефицита кислорода при температурах порядка 600-700°C. Основными продуктами являются CO, CO₂, H₂ и H₂O. При окислении пропана на Ni, например, в активные полупериоды селективность по CO достигает 98%, т.е. основным маршрутом реакции является парциальное окисление. Осцилляции концентраций продуктов и реагентов сопровождаются периодическим окислением-восстановлением поверхности катализатора и осцилляциями температуры катализатора.

Несмотря на обилие экспериментальных исследований автоколебаний в реакциях каталитического окисления легких углеводородов на никеле, механизм возникновения

автоколебаний в данной системе до сих пор остается неясным. Для получения более детальной информации целесообразно дополнить имеющиеся экспериментальные данные результатами теоретических исследований.

Соответственно, **целью данной работы** является исследование автоколебаний в реакциях окисления легких углеводородов на поверхности переходных металлов методами математического моделирования.

Основные задачи:

- 1) исследование автоколебаний в реакции окисления метана на никеле в рамках 18-стадийной микрокинетической модели, учитывающей изменение температуры катализатора и состава газовой фазы;
- 2) построение микрокинетической модели, расчет тепловых эффектов и энергий активации отдельных стадий реакции окисления этана на никеле;
- 3) математическое моделирование изотермических и неизотермических автоколебаний в реакции окисления этана на никеле.

Предполагаемые подходы к решению задач (этапы исследований)

1. На первом этапе будет проведено исследование математической модели, описывающей динамику реакции окисления метана на никеле с учетом изменения парциальных давлений продуктов и реагентов в газовой фазе, а также температуры катализатора. Для анализа динамики модели, в частности, ее стационарных и периодических решений, будут использованы методы качественной теории ОДУ, а также численные методы. Рассматриваемая модель будет представлять собой систему нелинейных обыкновенных дифференциальных уравнений (ОДУ), а найденные периодические решения системы ОДУ будут соответствовать автоколебаниям, наблюдаемым в эксперименте. Собственно 18-стадийная микрокинетическая схема будет взята из работы [4].
2. Далее будут разработаны механизм и кинетическая модель реакции окисления этана на никеле. Фактически, для этого в упомянутой выше 18-стадийной микрокинетической схеме, стадии адсорбции и диссоциации метана будут заменены на соответствующие стадии адсорбции и диссоциации этана. Далее, в рамках феноменологического метода UBI-QEP [5] будут рассчитаны тепловые эффекты и энергии активации отдельных стадий. Метод UBI-QEP позволяет рассмотреть адсорбцию, диссоциацию, рекомбинацию и десорбцию молекулярных фрагментов на поверхности металлов, где в качестве входных параметров используются теплоты адсорбции атомов и полные энергии связей молекул в газовой фазе.
3. На втором этапе будут исследованы изотермические и неизотермические автоколебания в реакции окисления этана на никеле в рамках математической модели с сосредоточенными параметрами.

Имеющийся научный задел; экспериментальное оборудование

Авторы данного проекта имеют опыт изучения автоколебаний с помощью как экспериментальных, так и теоретических методов. Устюгов В.В. принимал участие в экспериментальном исследовании автоколебаний в реакции окисления пропана на никелевой фольге [3]. Было установлено, что автоколебания скоростей образования продуктов реакции сопровождаются периодическим окислением и восстановлением поверхности никеля. Устюговым В.В. также освоена методика расчета энергий активации и тепловых эффектов элементарных реакций в рамках феноменологического метода UBI-QEP [5]. В частности, им рассчитаны данные параметры для 18-стадийной микрокинетической схемы, описывающей окисление метана на Ni. Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными.

Детальное исследование изотермической модели реакции окисления метана на никеле проведено Лашиной Е.А. [6]. Модель построена на основе 18-стадийной микрокинетической схемы, предложенной в работе [4]. Найдены значения параметров, при которых в модели существуют автоколебания. Показано, что автоколебания скоростей образования продуктов реакции сопровождаются периодическими процессами окисления и восстановления поверхности никеля, что согласуется с имеющимися экспериментальными и теоретическими исследованиями. Кроме того, Лашина Е.А. имеет опыт в области математического моделирования автоколебаний в реакции окисления CO на поверхности металлов [7].

Использованная литература

1. Bychkov V.Yu., Tyulenin Yu.P., Slinko M.M., Korchak V.N. Nonlinear behaviour during methane and ethane oxidation over Ni, Co and Pd catalysts// Surf. Sci. 2009. V. 603. P. 1680.
2. Gladky A.Yu., Ermolaev V.K., Parmon V.N. // Catal. Lett. 2001. V. 77. P. 103.
3. Gladky A.Y., **Ustugov V.V.**, Sorokin A.M., Nizovskii A.I., Parmon V.N., Bukhtiyarov V.I. Thermography study of propane oxidation to synthesis-gas over nickel// Chem. Eng. J. 2005. V. 107. P. 33.
4. Ren X.B., Li H.Y., Guo X.Y. Monte Carlo simulation of the oscillatory behavior in partial oxidation of methane on nickel catalyst// Surf. Sci. 2008. V. 602. P. 300.
5. Шусторович Е.М., Зейгарник А.В. // ЖФХ. 2006. V. 80, № 1. С. 8.
6. **Лашина Е.А.**, Чумакова Н.А., Каичев В.В., **Устюгов В.В.**, Чумаков Г.А., Бухтияров В.И. Математическое моделирование автоколебаний в реакции окисления метана на никеле: изотермическая модель// Кин. Кат. – отправлена в печать.
7. **Lashina E.A.**, Chumakova N.A., Chumakov G.A., Boronin A.I. Chaotic dynamics in the three-variable kinetic model of CJ oxidation on platinum group metals // Chem. Eng. J. 2009. V. 154. P. 82.