Math-Net.Ru

All Russian mathematical portal

E. A. Lashina, N. A. Chumakova, G. A. Chumakov, Self-sustained oscillations on the back branch of the inverse hysteresis in a mathematical model of catalytic CO oxidation over palladium, *Sib. Zh. Ind. Mat.*, 2019, Volume 22, Number 4, 44–53

DOI: <https://doi.org/10.33048/sibjim.2019.22.405>

Use of the all-Russian mathematical portal Math-Net.Ru implies that you have read and agreed to these terms of use

<http://www.mathnet.ru/eng/agreement>

Download details:

IP: 34.227.88.159

April 26, 2023, 18:23:24

АВТОКОЛЕБАНИЯ НА ВЕТВИ ОБРАТНОГО ГИСТЕРЕЗИСА В МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ОКСИДА УГЛЕРОДА НА ПЛЛАДИИ*)

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

Изучается математическая модель, описывающая динамику реакции окисления оксида углерода на палладиевом катализаторе в изотермическом реакторе идеального смешения. Рассматриваются условия, когда при повышении температуры на поверхности и в объеме палладия могут формироваться различные кислородные формы. При понижении температуры происходит восстановление катализатора к исходному состоянию. Модель является системой нелинейных обыкновенных дифференциальных уравнений (ОДУ) с кусочно-непрерывными правыми частями (дискретно-непрерывная динамическая система). В случае непрерывных функций в правой части системы ОДУ на основе теории бифуркаций и численных методов определена структура максимальных семейств стационарных и периодических решений в зависимости от температуры. Для дискретно-непрерывной системы приведены достаточные условия, при которых на зависимости степени превращения основного реагента от температуры существует обратный гистерезис. На одной из ветвей гистерезиса (при понижении температуры) имеют место автоколебания. Найдены параметры, при которых качественно описываются экспериментальные данные.

Ключевые слова: автоколебания, обратный гистерезис, дискретно-непрерывная динамическая система, гетерогенная каталитическая реакция, реактор идеального смешения.

DOI 10.33048/SIBJIM.2019.22.405

Введение. Исследования нелинейной динамики гетерогенных каталитических реакций методами математического моделирования представлены в большом числе работ (см., например, [1–3]). В простейшем случае кинетическая модель, построенная на основе закона действующих масс, является системой двух нелинейных уравнений, имеет не более трех стационарных состояний и качественно описывает гистерезис на кривых зависимости скорости реакции от температуры или концентрации реагента в газовой фазе.

Теорема Корзухина [4] утверждает, что в кинетической модели большой размерности, подчиняющейся закону действующих масс, часть концентраций может изменяться любым заранее заданным образом в течение конечного отрезка времени, если система содержит три существенно различных масштаба времени. Используя малые параметры и метод квазистационарных концентраций, основанный на теореме Тихонова [5, 6], мы можем свести кинетическую модель, содержащую большое число дифференциальных уравнений, к системе дифференциально-алгебраических уравнений.

*) Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проекты АААА-А17-117041710084-2, АААА-А17-117041710076-7) и Института математики СО РАН (проект I.1.5.3).

Другой подход к построению малоразмерных моделей связан с введением предположения о зависимости констант скоростей или энергий активации отдельных стадий механизма реакции от покрытия поверхности катализатора адсорбированными веществами [7, 8]. Так, например, нами была разработана математическая модель с быстрой, умеренной и медленной переменными, учитывающая нелинейную «ступенчатую» зависимость констант скоростей отдельных стадий от концентрации кислорода, адсорбированного на поверхности катализатора [9, 10]. Зависимость такого типа соответствует наблюдаемому в экспериментах резкому изменению активности катализатора. В рамках предложенной малоразмерной модели, на основе принципа блочного построения сложной динамики полной модели с использованием глобальной динамики подсистем меньшей размерности описаны сложные колебания релаксационного типа, наблюдаемые в экспериментах.

Гистерезис (например, температурный) — явление, которое состоит в том, что величина, характеризующая состояние системы (например, W — скорость реакции), неоднозначно зависит от величины, характеризующей внешние условия (например, T — температура катализатора) [11–13]. Температура катализатора как параметр управления изменяется в достаточно широком интервале.

Предположим, что в ходе повышения температуры T фиксируется скорость реакции $W_h(T)$ как некоторая функция температуры. Существуют условия, когда в результате понижения температуры имеет место другая зависимость $W_c(T)$ скорости реакции от температуры, т. е. $W_c(T) \neq W_h(T)$ для $T_{\min} < T < T_{\max}$ и $W_c(T) = W_h(T)$ для $T \notin (T_{\min}, T_{\max})$. Если для $T_{\min} < T < T_{\max}$ имеет место неравенство $W_c(T) > W_h(T)$ (соответственно $W_c(T) < W_h(T)$), то полученную зависимость называют гистерезисом против часовой стрелки или прямым гистерезисом (соответственно гистерезисом по часовой стрелке или обратным гистерезисом).

Если свойства каталитической системы изменяются непрерывно, без резких скачков, то скорости реакции при нагреве и охлаждении совпадают $W_h(T) = W_c(T)$ и явление гистерезиса отсутствует. Но в некоторых случаях изменение температуры катализатора может привести к резкому, скачкообразному переходу катализатора в новое состояние с иной структурой поверхности, иным фазовым составом и тому подобному. Если это состояние достаточно стабильно, то охлаждение катализатора не сразу ведет к возврату системы в первоначальное состояние и возникает гистерезис [11–13].

При экспериментальном исследовании кинетики реакции окисления оксида углерода на палладиевых катализаторах обнаружено, что кривая зависимости степени превращения оксида углерода от температуры катализатора в режиме нагрева отличается от такой же зависимости, полученной в режиме охлаждения (наблюдается обратный гистерезис). Более того, в некотором диапазоне температур в режиме охлаждения обнаружены автоколебания [10]. Дополнительные исследования [14] показали, что в условиях нагрева образуются «толстые слои» оксида палладия, восстановление которых происходит при понижении температуры.

Целью данной работы является исследование математической модели и описание обратного гистерезиса, наблюдаемого в экспериментах. Предлагаемая кинетическая модель является системой нелинейных обыкновенных дифференциальных уравнений с кусочно-непрерывными правыми частями. Система содержит параметр $u \in \{0, 1\}$, характеризующий структуру объема катализатора. Кроме того, определяются два различных критических значения одной из переменных, что позволяет рассматривать кусочно-непрерывную математическую модель как совокупность двух подсистем с непрерывными правыми частями. При критических значениях заданной переменной в исходной модели происходит скачок с одной непрерывной ветви на другую.

В работе выполнен параметрический анализ семейств стационарных состояний и предельных циклов на непрерывных ветвях исходной дискретно-

непрерывной модели с использованием качественных методов теории дифференциальных уравнений [15] и численных методов [3],

1. Математическая модель. Рассмотрим математическую модель, описывающую динамику безразмерных концентраций веществ на поверхности палладиевого катализатора, а также парциальных давлений оксида углерода и кислорода в газовой фазе [16]:

$$\begin{aligned}
 \dot{x}_1 &= k_1 P_{\text{CO}}(\xi_1 - x_1 - y_1) - k_{1r}x_1 - k_3x_1y_1, \\
 \dot{y}_1 &= 2k_2 P_{\text{O}_2}(\xi_1 - x_1 - y_1)^2 - k_3x_1y_1 - k_4y_1, \\
 \dot{\xi}_1 &= k_8x_2 - k_4y_1, \\
 \dot{x}_2 &= k_5 P_{\text{CO}}(\xi_2 - x_2 - y_2) - k_{5r}x_2 - k_7x_2y_2 - k_8x_2, \\
 \dot{y}_2 &= 2k_6 P_{\text{O}_2}(\xi_2 - x_2 - y_2)^2 - k_7x_2y_2 - k_9y_2, \\
 \dot{\xi}_2 &= k_4y_1 - k_8x_2 - k_9y_2 + k_{11}v, \\
 \dot{v} &= k_{10}P_{\text{CO}}(1 - \xi_1 - \xi_2 - v) - (k_{10r} + k_{11})v, \\
 \dot{P}_{\text{CO}} &= a(P_{\text{CO}}^0 - P_{\text{CO}}) - bP_{\text{CO}}[k_1(\xi_1 - x_1 - y_1) + k_5(\xi_2 - x_2 - y_2) + k_{10}(1 - \xi_1 - \xi_2 - v)] + b[k_{1r}x_1 + k_{5r}x_2 + k_{10r}v], \\
 \dot{P}_{\text{O}_2} &= a(P_{\text{O}_2}^0 - P_{\text{O}_2}) - bP_{\text{O}_2}[k_2(\xi_1 - x_1 - y_1)^2 + k_6(\xi_2 - x_2 - y_2)^2],
 \end{aligned} \tag{1}$$

Система (1) является расширением модели, рассмотренной нами ранее в [10]. А именно, в системе (1) предполагается, что поверхность катализатора может состоять из центров трех типов: металлический и окисленный палладий и двумерный оксид палладия. Пусть индекс $j = 1$ соответствует металлической поверхности палладия, а $j = 2$ — окисленной поверхности катализатора. В модели использованы следующие обозначения: $j = 1, 2$; ξ_j — доля активных центров на поверхности катализатора двух типов; x_j и y_j — безразмерные концентрации оксида углерода и кислорода, адсорбированных на поверхности катализатора; v — безразмерная концентрация оксида углерода, адсорбированного по поверхности двумерного оксида; P_{CO} , P_{O_2} и P_{CO}^0 , $P_{\text{O}_2}^0$ [торр] — парциальные давления оксида углерода и кислорода в газовой фазе в реакторе и на входе в реактор.

Согласно закону Аррениуса константы скоростей k_i отдельных стадий реакции зависят от температуры катализатора T :

$$k_i = k_{i,0} \exp(-E_i/(RT)) \text{ [с}^{-1}\text{]}, \quad i = 1r, 3, 4, 5r, 7, 8, 9, 10r, 11,$$

где E_i — энергия активации i -й стадии [ккал/моль], $R = 1,987 \cdot 10^{-3}$ — универсальная газовая постоянная [ккал/(моль · К)]. Индексы $i = 1, \dots, 11$ соответствуют номерам стадий в механизме реакции. При этом стадии 1, 5, 10 являются обратимыми, для кинетических параметров обратных стадий используются индексы $1r$, $5r$ и $10r$. В уравнениях, описывающих изменение значений P_{CO} и P_{O_2} , присутствуют два параметра, значения которых определяются условиями эксперимента: $a = 12,5$ обозначает обратное время пребывания смеси в реакторе, $b = 0,005T$ — коэффициент обмена между поверхностью катализатора и газовой фазой.

Математическая модель (1) описывает динамику концентраций реагентов на поверхности и в объеме катализатора, а также в газовой фазе при изотермических условиях в проточном реакторе идеального смешения. При этом температура является внешним параметром (параметром управления). Область изменения переменных определяется следующими условиями:

$$\xi_j, x_j, y_j, v, P_{\text{CO}}, P_{\text{O}_2} \geq 0, \quad x_j + y_j \leq \xi_j, \quad v \leq 1 - \xi_1 - \xi_2, \quad \xi_1 + \xi_2 \leq 1, \quad j = 1, 2.$$

В векторном виде модель (1) можно записать следующим образом:

$$\begin{aligned}\dot{\mathbf{X}}_1 &= F_1(\mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2, \mathbf{P}), \\ \dot{\mathbf{X}}_2 &= F_2(\mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2, \mathbf{P}), \\ \dot{\mathbf{P}} &= a(\mathbf{P}^0 - \mathbf{P}) - bG(\mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2, \mathbf{P}),\end{aligned}\tag{1'}$$

где $\mathbf{X}_1 = (x_1, y_1, \xi_1)^T$, $\mathbf{X}_2 = (x_2, y_2, \xi_2, v)^T$ и $\mathbf{P} = (P_{\text{CO}}, P_{\text{O}_2})^T$, а компоненты векторов F_1 , F_2 и G очевидным образом определяются правыми частями уравнений системы (1).

Если значения параметров выбраны таким образом, что $\mathbf{X}_2 \equiv \mathbf{0}$ и $\mathbf{P} \equiv \mathbf{P}^0$, то из системы (1') мы получаем кинетическую модель реакции на поверхности металлического палладия при постоянном составе газовой фазы и изотермических условиях, которая преобразуется к виду

$$\dot{\mathbf{X}}_1 = F_1(\mathbf{X}_1, \mathbf{0}, \mathbf{P}^0).\tag{1''}$$

Изучения стационарных и периодических решений в системах вида (1'') проводились во многих работах (см., например, [1, 2, 9, 17]. В частности, было показано, что в зависимости от параметров система (1'') имеет не более трех стационарных состояний и/или устойчивый и неустойчивый предельные циклы. Если предположить, что компонента ξ_1 вектора $\mathbf{X}_1$ является медленной по сравнению с компонентами x_1 и y_1 , то при некоторых значениях параметров система (1'') может иметь релаксационные автоколебания.

Аналогичными свойствами обладает подсистема относительно вектора переменных $\mathbf{X}_2$, где векторы $\mathbf{X}_1 \equiv \mathbf{0}$ и $\mathbf{P} \equiv \mathbf{P}^0$. Тем самым система (1'') в случае, когда $\mathbf{P} \equiv \mathbf{P}^0$, при некоторых значениях параметров имеет решения, представляющие собой суперпозицию релаксационных колебаний разной амплитуды и периода (многопиковые колебания).

В работе [9] рассмотрен случай, когда некоторые параметры системы (1'') являются функциями параметров состояния каталитической системы, т. е. зависят от входящих в систему переменных. Показано, что в этом случае система (1'') может иметь не только релаксационные и многопиковые колебания, но и нерегулярную динамику.

В данной работе рассматривается случай, когда величина

$$E_7 = E_7(u, \xi_b)\tag{2}$$

является кусочно-постоянной функцией дискретного параметра u , принимающего значения нуль (соответствует тому, что поверхность палладия имеет структуру металла) и единица (поверхность палладия имеет структуру оксида), при этом

$$E_7(0, \xi_b) = E_7^m, \quad E_7(1, \xi_b) = E_7^{\text{ox}}, \quad E_7^{\text{ox}} > E_7^m.$$

Эта зависимость отражает влияние окисленности катализатора на его активность: химическое превращение на поверхности окисленного палладия происходит при более высокой температуре (что соответствует большей энергией активации). Предполагается также, что существуют два критических значения переменной $\xi_b = 1 - \xi_1 - \xi_2$: $\xi_b^0 = \delta_0$ и $\xi_b^1 = 1 - \delta_1$, при которых значения E_7 изменяются скачком. Здесь $0 < \delta_k \ll 1$, $k = 0, 1$.

Пусть поверхность катализатора имеет структуру металла: $u = 0$, $E_7 = E_7^m$ и $\xi_b < \xi_b^1$. Если в некоторый момент времени значение переменной ξ_b достигает значения $\xi_b = \xi_b^1$, то это означает, что по активности катализатор приблизился к свойствам окисленного палладия (энергия активации E_7 повышается) и в системе (1) (или (1')) происходит скачок к другим значениям

параметров: при $\xi_b > \xi_b^1$ необходимо рассматривать $u = 1$ и $E_7 = E_7^{\text{ox}}$. И наоборот, пусть $u = 1$ и $E_7 = E_7^{\text{ox}}$. Если в некоторый момент времени значение переменной $\xi_b = \xi_b^0$, то в системе также происходит скачок и при $\xi_b < \xi_b^0$ рассматривается $u = 0$ и $E_7 = E_7^{\text{m}}$.

Далее приведены результаты исследования системы (1) для следующих значений параметров k_i :

$$\begin{aligned} k_1 &= 10^4, \quad k_{1r} = 10^{13} \exp(-25/(RT)), \quad k_2 = 5 \cdot 10^4, \quad k_3 = 10^{13} \exp(-25/(RT)), \\ k_4 &= 2 \cdot 10^{13} \exp(-25/(RT)), \quad k_5 = 10^4, \quad k_{5r} = 10^{13} \exp(-27/(RT)), \\ k_6 &= 5 \cdot 10^4, \quad k_7^{\text{m}} = 10^{13} \exp(-E_7^{\text{m}}/(RT)), \quad k_7^{\text{ox}} = 10^{13} \exp(-E_7^{\text{ox}}/(RT)), \\ k_8 &= 5 \cdot 10^{13} \exp(-28/(RT)), \quad k_9 = 2 \cdot 10^{10} \exp(-25/(RT)), \quad k_{10} = 2000, \\ k_{10r} &= 10^{14} \exp(-22/(RT)), \quad k_{11} = 6 \cdot 10^{14} \exp(-35/(RT)). \end{aligned}$$

Эти значения близки к значениям, рассмотренным в работе [10].

2. Семейства стационарных решений с параметром T . Пусть $E_7 = \text{const}$. Стационарные состояния $(\mathbf{X}_1^{\text{st}}, \mathbf{X}_2^{\text{st}}, \mathbf{P}^{\text{st}})$ системы (1') определяются системой алгебраических уравнений

$$\begin{aligned} F_1(\mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2, \mathbf{P}) &= 0, \\ F_2(\mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2, \mathbf{P}) &= 0, \\ a(\mathbf{P}^0 - \mathbf{P}) - bG(\mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2, \mathbf{P}) &= 0. \end{aligned} \tag{3}$$

При изменении параметра T решения системы (3) образуют однопараметрическое семейство S_{st} стационарных состояний в пространстве $(T, \mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2, \mathbf{P})$. Как показали расчеты, это семейство может иметь S-образный вид, т. е. при некоторых значениях T существуют несколько стационарных состояний системы (1').

Для изучения влияния параметра E_7 на однопараметрические семейства стационарных состояний системы (1') будем использовать метод продолжения стационарного состояния по параметру (см., например, [3]). Устойчивость и тип стационарного состояния $(\mathbf{X}_1^{\text{st}}, \mathbf{X}_2^{\text{st}}, \mathbf{P}^{\text{st}})$ будем определять, используя первый метод Ляпунова, т. е. вычисляя для этого собственные значения матрицы Якоби

$$\left(\begin{array}{ccc} \frac{\partial F_1}{\partial \mathbf{X}_1} & \frac{\partial F_1}{\partial \mathbf{X}_2} & \frac{\partial F_1}{\partial \mathbf{P}} \\ \frac{\partial F_2}{\partial \mathbf{X}_1} & \frac{\partial F_2}{\partial \mathbf{X}_2} & \frac{\partial F_2}{\partial \mathbf{P}} \\ -b \frac{\partial G}{\partial \mathbf{X}_1} & -b \frac{\partial G}{\partial \mathbf{X}_2} & -a\mathbf{E} - b \frac{\partial G}{\partial \mathbf{P}} \end{array} \right) \bigg|_{(\mathbf{X}_1^{\text{st}}, \mathbf{X}_2^{\text{st}}, \mathbf{P}^{\text{st}})}$$

системы, линеаризованной в окрестности стационарного состояния. Здесь $\mathbf{E}$ — единичная матрица. Варьируя параметр E_7 , получим однопараметрическое семейство $S_{\text{st}}(E_7)$ кривых, определяющих стационарные состояния в зависимости от температуры.

Одной из основных характеристик, которые можно измерить в ходе эксперимента, является конверсия реагирующего вещества (в данном случае это степень превращения оксида углерода):

$$\kappa_{\text{CO}} = \frac{P_{\text{CO}}^0 - P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}}^0},$$

где P_{CO}^0 — парциальное давление СО на входе в проточный реактор идеального смешения.

Проекция семейства $S_{\text{st}}(E_7)$ на плоскости $(T, \varkappa_{\text{CO}})$ и (T, ξ_1) показаны на рис. 1. Сплошные линии соответствуют устойчивым стационарным состояниям, пунктирные обозначают семейство стационарных состояний седлового типа.

Рис. 1. Проекция семейств S_{st} стационарных состояний на плоскость $(T, \varkappa_{\text{CO}})$ для $E_7 = 7$ (слева) и $E_7 = 25$ (справа); на вкладках показаны проекции на плоскость (T, ξ_1)

Пусть $E_7 = 7$. В этом случае семейство S_{st} имеет гистерезисный вид (см. рис. 1, слева). Для значений $313,6 \leq T \leq 468,6$ К система (1) имеет два устойчивых стационарных состояния и одно неустойчивое. Для значений T вне этого интервала стационарное состояние определяется однозначно и является устойчивым.

Увеличение значений E_7 приводит к изменению структуры семейства S_{st} . Например, при $E_7 = 25$ для каждого значения температуры система имеет единственное устойчивое стационарное состояние (см. рис. 1, справа).

Координаты стационарных состояний при $T \leq 400$ К, соответствующих малым значениям $\varkappa_{\text{CO}}$, мало изменяются при изменении $7 \leq E_7 \leq 25$. Аналогично, для значений температуры $T \geq 950$ К множества $S_{\text{st}}(E_7)$ стационарных состояний мало изменяются в рассмотренном диапазоне значений E_7 .

3. Семейства устойчивых предельных циклов с параметром T .

Рассмотрим $E_7 = 23$. В этом случае при всех значениях T система (1) имеет единственное стационарное состояние, которое является устойчивым для $T > 513,6$ и $T < 469,36$ К (см. рис. 2, сплошная линия). Для промежуточных значений T система (1) имеет неустойчивое стационарное состояние типа узел или фокус (см. рис. 2, штрих-пунктирная линия) и устойчивый предельный цикл S_{lc} . Устойчивый предельный цикл малой амплитуды зарождается при $T \approx 513,6$ К в результате бифуркации Андронова — Хопфа. При $T \approx 469,36$ К устойчивый предельный цикл большой амплитуды исчезает в результате слияния его с неустойчивым предельным циклом. На рис. 2 кривыми, обозначенными большими точками, показаны максимальное и минимальное значения $\varkappa_{\text{CO}}$ на предельном цикле S_{lc} в зависимости от T . Таким образом, при $E_7 = 23$ в пространстве $(T, \mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2, \mathbf{P})$ существует поверхность $\{S_{\text{lc}}(T)\}$, образованная устойчивыми предельными циклами системы (1) с параметром T .

Форма и период колебаний существенно зависят не только от значения температуры T , но также от соотношения параметров k_i в системе (1). В частности, мы варьировали соотношение k_3/k_7 . Если $k_3/k_7 > 1$, то в системе (1)

существуют релаксационные и многопиковые колебания. Отметим, что при некоторых значениях температуры величина $\varkappa_{\text{CO}}$ на периодическом решении принимает значения, близкие к максимальным, на интервале времени, соответствующем большей части периода (см. рис. 3).

Рис. 2. Проекция семейств S_{st} стационарных состояний на плоскость $(T, \varkappa_{\text{CO}})$ и максимальные и минимальные значения $\varkappa_{\text{CO}}$ на предельном цикле S_{lc} в зависимости от T для $E_7 = 23$

Рис. 3. Колебания степени превращения $\varkappa_{\text{CO}}$ для $T = 457, 4; 460; 490; 500; 505, 5$ (слева направо), $k_3 = 10^{13} \exp(-18/(RT))$, $E_7 = 23$

4. Зависимость $\varkappa_{\text{CO}}$ от температуры T . Рассмотрим систему (1), описывающую динамику реакции окисления CO в проточном реакторе идеального смешения в условиях термoprogramмируемой реакции, когда температура T изменяется с постоянной скоростью согласно уравнению

$$\dot{T} = h, \quad (4)$$

где $h = \text{const}$ — скорость изменения температуры. Положительные значения $h > 0$ соответствуют повышению, а отрицательные $h < 0$ — понижению температуры.

Рассмотрим следующие начальные условия: $\xi_1|_{t=0} = 1$ (поверхность фольги металлическая); $P_{\text{O}_2}|_{t=0} = P_{\text{O}_2}^0$ и $P_{\text{CO}}|_{t=0} = P_{\text{CO}}^0$; начальные значения остальных переменных модели будем варьировать. Пусть $P_{\text{O}_2}^0 = 5$ и $P_{\text{CO}}^0 = 1$. (Реакция проводится в условиях избытка кислорода в газовой фазе.)

Решая задачу Коши для системы (1), (2), (4) с указанными начальными данными, рассмотрим кривые на плоскости (T, κ_{CO}) . Уравнение (4) рассматривается при $h > 0$ (увеличение температуры), пока не будет получено некоторое заданное значение T_k , где $T_k > T_0 = T|_{t=0}$. Затем, используя полученные значения всех переменных в качестве начальных данных, решаем задачу Коши для системы (1), (2), (4) при условии $h < 0$ (уменьшение температуры).

В случае, когда изменение температуры происходит медленно, $\|h\| \ll 1$, система (1), (4) содержит малый параметр h и является регулярно возмущенной [18]. На некотором конечном интервале времени $[0, t_1]$ решение $\mathbf{X}_1(t)$, $\mathbf{X}_2(t)$, $\mathbf{P}(t)$, $T(t)$ системы (1), (4) с начальными условиями $T(0) = T_0$ можно аппроксимировать решением $\tilde{\mathbf{X}}_1(t)$, $\tilde{\mathbf{X}}_2(t)$, $\tilde{\mathbf{P}}(t)$ системы (1) при условии $T \equiv T_0$. При этом существует $\varepsilon > 0$ такое, что для всех $t \in [0, t_1]$ выполнено неравенство

$$\sqrt{(\mathbf{X}_1(t) - \tilde{\mathbf{X}}_1(t))^2 + (\mathbf{X}_2(t) - \tilde{\mathbf{X}}_2(t))^2 + (\mathbf{P}(t) - \tilde{\mathbf{P}}(t))^2 + (T(t) - T_0)^2} < \varepsilon.$$

Рассмотрим множество $\mathbf{S} \subset (T, \mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2, \mathbf{P})$, являющееся объединением устойчивых ветвей семейства стационарных состояний $\{S_{\text{st}}\}$ и семейства устойчивых предельных циклов $\{S_{\text{lc}}\}$. Рассмотрим семейство систем (1) с параметром T . Пусть решение $\tilde{\mathbf{X}}_1(t)$, $\tilde{\mathbf{X}}_2(t)$, $\tilde{\mathbf{P}}(t)$ задачи Коши для системы (1) при $T = T_0$ на некотором конечном интервале времени $t \in [0, t_2]$ таково, что точка $(\tilde{\mathbf{X}}_1(t_2), \tilde{\mathbf{X}}_2(t_2), \tilde{\mathbf{P}}(t_2))$ лежит в некоторой Δ -окрестности множества $\mathbf{S}$.

Таким образом, существуют значение $\|h\| \ll 1$ и интервал времени $t \in [0, t_3]$ такие, что точка траектории $(\mathbf{X}_1(t), \mathbf{X}_2(t), \mathbf{P}(t), T(t))$ системы (1), (4) в момент времени $t = t_3$ попадает в некоторую малую Δ -окрестность притягивающего множества $\mathbf{S}$ и далее не покидает ее. Следовательно, динамика системы (1), (2), (4) определяется структурой притягивающего множества (аттрактора) $\mathbf{S}$.

Более того, динамика системы (1), (4) с учетом зависимости $E_7 = E_7(u, \xi_b)$ (см. (2)) определяется объединением притягивающих множеств $\mathbf{S}(E_7^{\text{m}}) \cup \mathbf{S}(E_7^{\text{ox}})$.

Пусть $E_7^{\text{m}} = 15$ и $E_7^{\text{ox}} = 23$. Рассмотрим динамику величины κ_{CO} , определяемую при интегрировании системы (1), (4) при малых значениях h . Проекция решения задачи Коши для системы (1), (2), (4) при $|h| = 1/6$ на плоскость (T, κ_{CO}) представлена на рис. 4. В начальный момент времени мы рассматриваем условие $\xi_b(0) = 0$, где $\xi_b = 1 - \xi_1 - \xi_2$. Тогда $u = 0$ и $E_7 = E_7^{\text{m}}$. На решении задачи Коши при $h > 0$ значения T увеличиваются и увеличиваются значения ξ_b . Существует момент времени $t = t_1$, когда выполняется неравенство $\xi_b(t_1) > \xi_b^1$. По введенному выше предположению в этом случае происходит скачок на другую ветвь $u = 1$, и далее система (1), (2), (4) рассматривается при $E_7 = E_7^{\text{ox}}$.

Интегрирование системы (1), (2), (4) проводилось до тех пор, пока $T \leq T_k = 950$ К. Далее решение системы (1), (2), (4) рассматривалось с условием $h < 0$. При этом рассматривалось $E_7 = E_7^{\text{ox}}$ до тех пор, пока выполняется условие $\xi_b > \xi_b^0$. Динамика системы (1), (2), (4) в этом случае определена семейством $\mathbf{S}(E_7^{\text{ox}})$ (см. рис. 2). При некоторых значениях T имеют место колебания значений κ_{CO} .

Заключение. Рассмотрена математическая модель, описывающая динамику реакции окисления оксида углерода на палладиевом катализаторе в реакторе идеального смешения в условиях термопрограммируемой реакции. В модели учитывается влияние состояния структуры поверхности и объема катализатора на его активность.

Рассматриваемая модель является системой обыкновенных дифференциальных уравнений с кусочно-непрерывными правыми частями, в которой выделяются две подсистемы с непрерывными правыми частями, отличающиеся друг от друга значением одного из параметров. Переход от одной подмодели

Рис. 4. Проекция траектории системы (1), (2), (4) на плоскостях (T, x_{CO}) и (T, ξ_b) ; кривые 1 соответствуют $h > 0$, кривые 2 — $h < 0$; $\|h\| = 1/6$, $E_7 = E_7(u, \xi_b)$

к другой происходит в случае, когда одна из переменных достигает одного из двух критических значений.

В работе использованы качественные методы теории динамических систем и численные методы, проведен параметрический анализ модели, в частности, исследованы предельные множества, построены максимальные семейства стационарных состояний и предельных циклов. Приведены значения параметров, при которых структура предельных множеств такова, что расширенная система, учитывающая медленное изменение температуры катализатора, качественно описывает обратный гистерезис, на одной из ветвей которого имеют место автоколебания.

Авторы выражают благодарность Е. М. Славинской и А. И. Боронину за полезные рекомендации в ходе построения математической модели и обсуждение результатов исследования, представленных в данной работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Яблонский Г. С., Быков В. И., Горбань А. Н. Кинетические модели каталитических реакций. Новосибирск: Наука, 1983.
2. Slinko M. M., Jaeger N. I. Oscillating Heterogeneous Catalytic Systems. Amsterdam: Elsevier, 1994.
3. Холоднюк М., Клич А., Кубичек М., Марек М. Методы анализа нелинейных динамических моделей. М.: Мир, 1991.
4. Жаботинский А. М. Концентрационные автоколебания. М.: Наука, 1974.
5. Тихонов А. Н. Системы дифференциальных уравнений, содержащие малые параметры при производных // Мат. сб. 1952. Т. 31, № 3. С. 575–586.
6. Вольперт А. И., Худяев С. И. Анализ в классах разрывных функций. М.: Наука, 1975.
7. Ivanov E. A., Chumakov G. A., Slinko M. G., Bruns D. D., Luss D. Isothermal sustained oscillations due to the influence of adsorbed species on the catalytic reaction rate // Chem. Engrg. Sci. 1980. V. 35. P. 795–803.
8. Chumakov G. A., Chumakova N. A., Lashina E. A. Modeling the complex dynamics of heterogeneous catalytic reactions with fast, intermediate, and slow variables // Chem. Engrg. J. 2015. V. 282. P. 11–19.
9. Lashina E. A., Chumakova N. A., Chumakov G. A., Boronin A. I. Chaotic dynamics in the three-variable kinetic model of CO oxidation on platinum group metals // Chem. Engrg. J. 2009. V. 154. P. 82–87.

10. Lashina E. A., Slavinskaya E. M., Chumakova N. A., Stonkus O. A., Gulyaev R. V., Stadnichenko A. I., Chumakov G. A., Boronin A. I., Demidenko G. V. Self-sustained oscillations in CO oxidation reaction on PdO/Al₂O₃ catalyst // Chem. Engrg. Sci. 2012. V. 83. P. 149–158.
11. Яблонский Г. С., Быков В. И., Елохин В. И. Кинетика модельных реакций гетерогенного катализа. Новосибирск: Наука, 1984.
12. Bykov V. I., Tsybenova S. B., Yablonsky G. Chemical Complexity via Simple Models: Mod-elics. Berlin: De Gruyter, 2018.
13. Субботин А. Н., Гудков Б. С., Якерсон В. И. Явление температурного гистерезиса в гетерогенном катализе // Изв. РАН. Сер. Химия. 2000. № 8. С. 1379–1385.
14. Slavinskaya E. M., Stonkus O. A., Gulyaev R. V., Ivanova A. S., Zaikovskii V. I., Kuznetsov P. A., Boronin A. I. Structural and chemical states of palladium in Pd/Al₂O₃ catalysts under self-sustained oscillations in reaction of CO oxidation // Appl. Catal. A-Gen. 2011. V. 401. P. 83–97.
15. Шильников Л. П., Шильников А. Л., Тураев Д. В., Чуа Л. Методы качественной теории в нелинейной динамике. Ч. 1. Москва; Ижевск: изд. Ин-та компьют. исследований, 2004.
16. Lashina E. A., Slavinskaya E. M., Chumakova N. A., Chumakov G. A., Stadnichenko A. I., Boronin A. I. Hysteresis effect and coexistence of the steady state and self-oscillations under CO oxidation over Pd foil // Book of Abstracts 10 Internat. Conf. «Mechanisms of Catalytic Reactions». BIC, 2016. С. 29.
17. Волокитин Е. П., Тресков С. А. Бифуркационный анализ математической модели реакции каталитического окисления окиси углерода // Мат. моделирование. 1991. V. 3, № 11. С. 110–115.
18. Васильева А. Б., Бутузов В. Ф. Асимптотические методы в теории сингулярных возмущений. М.: Высш. школа, 1990.

Поступила в редакцию 19 августа 2019 г.

После доработки 19 августа 2019 г.

Принята к публикации 5 сентября 2019 г.

Лашина Елена Александровна

Чумакова Наталья Алексеевна

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

просп. Акад. Лаврентьева, 5

Новосибирский государственный университет

ул. Пирогова, 1

Чумаков Геннадий Александрович

Институт математики им. С.Л. Соболева СО РАН

просп. Акад. Коптюга, 4

630090 г. Новосибирск

Новосибирский государственный университет

E-mail: chumakov@math.nsc.ru; lashina@catalysis.ru; chum@catalysis.ru