

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ  
ВОЗМОЖНОСТИ ВОЗНИКНОВЕНИЯ  
НЕСТАЦИОНАРНЫХ РЕЖИМОВ ПРИ ПАРЦИАЛЬНОМ  
ОКИСЛЕНИИ МЕТАНА**

*Арутюнов Артём Владимирович*

*Студент*

*Факультет ВМК МГУ имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия*

*E-mail: aarutyunovv@gmail.com*

Парциальное окисление важнейшего компонента природного газа - метана при температурах ниже  $1000^{\circ}\text{C}$  описывается сложной системой уравнений химической кинетики, которая для адекватного описания явления должна учитывать сотни элементарных химических процессов. Наиболее важной особенностью этой химической системы, представляющей собой радикальный разветвленно-цепной процесс, является ее нелинейный характер, так как все основные стадии зарождения, продолжения, разветвления и обрыва цепей протекают с участием нестабильных высокореакционных вторичных промежуточных соединений. То есть уравнения химической кинетики, описывающие поведение этой системы, а следовательно, и соответствующая ей система дифференциальных уравнений, заведомо нелинейны по отношению к исходным реагентам. Это создает предпосылки для сложного поведения системы, включая существование различных режимов при практически одних и тех же условиях с резким переходом между ними, возможность появления области отрицательного температурного коэффициента скорости реакции, холодных пламён, температурного гистерезиса скорости реакции, а также колебательных режимов и других нелинейных процессов, многие из которых наблюдались экспериментально. Исследование этой сложной нелинейной системы методами математического моделирования является одним из важнейших направлений в создании новых процессов переработки природного газа и гарантии их стабильной промышленной реализации. В данной работе изучается возможность возникновения нестационарных режимов при парциальном окислении метана. Компьютерное моделирование проводилось на основе упрощенной кинетической модели процесса, включающей обыкновенные дифференциальные уравнения химической кинетики. Показано, что в системе, описывающей горение и окисление метана в условиях реактора идеального смешения, может наблюдаться осциллирующий режим, который возникает при определенных значениях параметров, харак-

теризующих теплофизические свойства смеси, ее состав и скорость подачи, а также геометрию реактора. Колебательный режим процесса связан как с характерными особенностями химической кинетики процесса, так и с процессами выделения и отвода тепла и реагирующих веществ. При этом колебания наблюдаются лишь в сравнительно небольшом диапазоне изменения параметров, характеризующих свойства системы. Исходная система ОДУ имеет вид [1]:

$$\rho \frac{\partial Y_j}{\partial t} = \omega_j + \frac{\rho}{\tau_r} (Y_j^0 - Y_j), j = 1, 2, \dots, M \quad (1)$$

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \Phi + \omega_j + \frac{\rho c_p}{\tau_r} (T_j - T) + h \frac{S}{V} (T_0 - T) \quad (2)$$

Начальное условие:

$$t = 0, T = T_0, Y_j = Y_j^0 \quad (3)$$

Здесь приняты обозначения:  $t$  – время,  $M$  – число химических компонент в газовой смеси;  $Y_j$  – массовая доля компонента  $j$ ,  $T$  – температура,  $\rho$  – плотность смеси,  $c_p$  – теплоемкость при постоянном давлении,  $\omega_j$  – скорость образования или расходования компонента  $j$  в ходе химической реакции,  $\tau_r$  – время прохождения подаваемой смеси через реактор,  $\Phi$  – скорость тепловыделения,  $h$  – коэффициент теплоотдачи в окружающую среду,  $V$  и  $S$  – соответственно объем и площадь поверхности сферического реактора, индекс 0 относится к условиям на входе в реактор. Полагалось, что температура стенки реактора поддерживается постоянной и равной температуре на входе в реактор  $T_0$ . К системе (1)-(2) нужно добавить ряд соотношений, характеризующих скорости реакции и тепловыделения, уравнение состояния идеального газа, связь между массовой и мольной долями компонента. В ходе расчетов было установлено, что в определенном диапазоне изменения варьируемых параметров наблюдаются незатухающие периодические колебания температуры. Амплитуда и частота этих колебаний зависят от параметров, характеризующих свойства газовой смеси и реактора. В некоторых случаях амплитуда колебаний температуры может достигать нескольких сот градусов, как это показано на рисунке 1. Отметим, что аналогичные колебания наблюдаются и для концентрации многих химических компонент смеси. Область изменения параметров  $T_0, p, \varphi, h, \tau_r, V$ , внутри которой наблюдаются осцилляции, является относительно небольшой. Во всех остальных случаях с течением времени устанавливает-

ся стационарный режим, т.е. значения температуры и концентраций становятся постоянными во времени.

### Иллюстрации

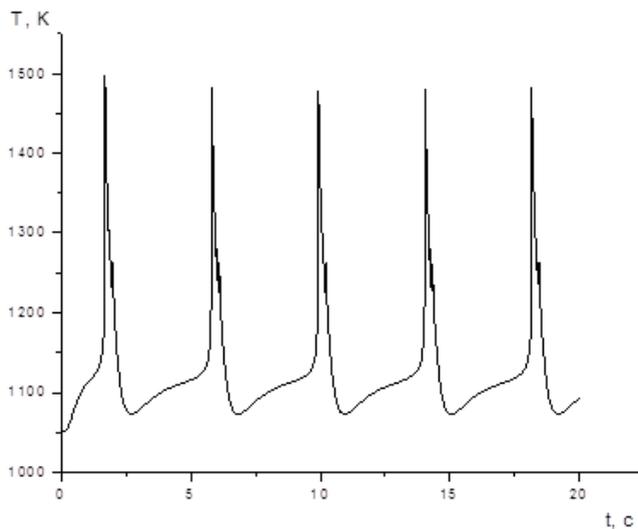


Рисунок 1 - Колебания температуры при значениях:  $T_0=1050$  К,  $p=1$  атм.,  $\varphi=0.8$ ,  $h=0.0042$  кал/(см<sup>2</sup>\*с\*К),  $\tau_r =0.5$  с,  $V=0.1$  м<sup>3</sup>

### Литература

1. Theory Manual. Chemkin Software RD01400-C01-004-001A. June 2004. [https://ay14-15.moodle.wisc.edu/prod/pluginfile.php/119333/mod\\_resource/content/1/СHEMKIN\\_Theory.pdf](https://ay14-15.moodle.wisc.edu/prod/pluginfile.php/119333/mod_resource/content/1/СHEMKIN_Theory.pdf).
2. Быков В.И., Цыбенова С.Б. Нелинейные модели химической кинетики. М.: КомКнига, 2011.