

В. Д. БЕЛЯЕВ, М. М. СЛИНЬКО, член-корреспондент АН СССР М. Г. СЛИНЬКО,  
В. И. ТИМОШЕНКО

### АВТОКОЛЕБАНИЯ В ГЕТЕРОГЕННОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ ВОДОРОДА С КИСЛОРОДОМ

Современный этап математического моделирования химических процессов характеризуется переходом к динамическим задачам на всех масштабных уровнях. Для их решения необходима кинетическая модель, описывающая протекание процесса в нестационарных условиях. Одним из эффективных методов исследования нестационарных систем является изучение периодических процессов. Особый интерес представляют устойчивые периодические незатухающие колебания. Примером таких колебаний могут служить автоколебания. Автоколебания часто наблюдаются в технике, физике и биологии в нелинейных системах и являются мощным средством их изучения. Целью настоящей работы было исследование условий возникновения автоколебаний в гетерогенной каталитической системе.

Любая автоколебательная система содержит в себе четыре элемента: постоянный (неколебательный) источник энергии или вещества; колебательная система; устройство, регулирующее поступление энергии или вещества из источника; обратная связь между колебательной системой и регулирующим устройством, осуществляющая управление дозировкой подачи энергии или вещества в колебательную систему.

Гетерогенная каталитическая система при определенных условиях может содержать все эти элементы и, следовательно, быть автоколебательной. Постоянным неколебательным источником вещества является стационарный поток реагирующих веществ, поступающих в реактор. Колебательная система представляет собой совокупность промежуточных веществ, взаимосвязанных стадиями химического превращения. Устройство, регулирующим поступление вещества из источника в колебательную систему, служит катализатор. Катализатор активно влияет на протекание стадий химической реакции, в свою очередь, реагирующие вещества также воздействуют на состав и свойства катализатора (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>). Таким образом, воздействие реакционной среды на катализатор можно рассматривать как обратную связь в автоколебательной гетерогенной системе.

Ранее нами были обнаружены устойчивые автоколебания скорости реакции водорода с кислородом на никелевом катализаторе (<sup>3</sup>). В данной работе приведены результаты исследования этих колебаний. Реакция окисления водорода на никеле изучалась в проточной установке электротермографическим методом. В качестве катализатора использовалась никелевая фольга размером 600×1×0,0025 мм, которая служила плечом моста Уитстона. Реакция проводилась в условиях, когда разбаланс моста Уитстона полностью определялся теплом, выделяющимся в ходе химической реакции, протекающей на фольге. Специальный терморегулятор поддерживал заданную температуру фольги постоянной с точностью до 0,02° путем изменения тока питания моста. Потенциометр КСП-4 при выключенном терморегуляторе регистрировал изменение сопротивления фольги, а при включенном терморегуляторе — изменение тока питания моста. Скорость тепловыделения рассчитывалась по разности токов через фольгу до реакции и во время реакции. С помощью масс-спектрометра МХ-6202 не-

прерывно следили за концентрацией кислорода в газовом потоке как на входе, так и на выходе реактора.

Реакция окисления водорода была изучена при температуре 150–300° С, давления водорода от 40 до 760 тор и парциальном давлении кислорода до 10 тор. Было найдено, что при малых давлениях кислорода реакция имеет первый порядок по кислороду. При увеличении давления кислорода порядок реакции уменьшается до нулевого. При температуре фольги выше 180° в области изменения порядка реакции наблюдались незатухающие колебания скорости реакции с частотой от 1 до 20 мин<sup>-1</sup>. Они были зарегистрированы по изменениям сопротивления фольги, тока питания моста и концентрации кислорода в потоке газа после реактора. С ростом температуры наблюдалось увеличение амплитуды и частоты колебаний, а также расширение области давлений кислорода, при которых существовали колебания. На рис. 1 показана зависимость амплитуды колебаний от давления кислорода на входе в реактор при разных температурах. Максимальная амплитуда колебаний достигала 40% от средней скорости реакции.

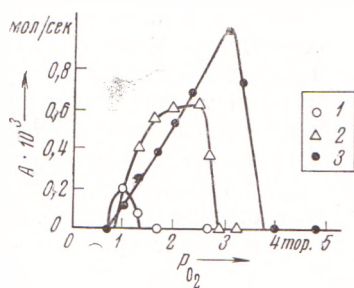


Рис. 1. Зависимость амплитуды колебаний от температуры и парциального давления кислорода в исходной смеси. 1—240°, 2—250°, 3—260°

Амплитуда и частота установившихся автоколебаний не зависят от начального состояния системы и полностью определяются составом поступающей в реактор смеси и температурой катализатора. В то же время исходное состояние катализатора существенно влияет на процесс установления автоколебаний. Так, на катализаторе, предварительно обработанном водородом, частота и амплитуда колебаний устанавливаются через 1–2 мин. После обработки катализатора кислородом для этого необходимо 15–20 мин.

Специальными опытами было доказано, что автоколебания не связаны с особенностями проведения эксперимента и аппаратуры; они не являются также термокинетическими, т. е. не вызваны взаимодействием процессов переноса тепла и вещества с химической реакцией, так как наблюдаются и при постоянной температуре катализатора.

Полученные нами экспериментальные данные: увеличение амплитуды и частоты колебаний с ростом температуры, наличие критических условий возникновения колебаний по концентрации кислорода в газовой фазе, зависимость процесса установления автоколебаний от состояния катализатора, — указывают на то, что наблюдаемые автоколебания имеют химическую природу и обусловлены особенностями механизма гетерогенно-каталитической реакции.

Будем считать, что поверхность никелевой фольги однородна и реакция протекает по механизму:



Нестационарная кинетическая модель реакции имеет вид:

$$\begin{aligned} d[\text{O}_2]/dt &= \alpha([\text{O}_2]^0 - [\text{O}_2]) - \beta k_1[\text{O}_2]\theta^2 + \beta k_{-1}\theta_0^2, \\ d[\text{H}_2]/dt &= \alpha([\text{H}_2]^0 - [\text{H}_2]) - \beta k_2[\text{H}_2]\theta^2 + \beta k_{-2}\theta_{\text{H}}^2, \\ d[\text{H}_2\text{O}]/dt &= \alpha([\text{H}_2\text{O}]^0 - [\text{H}_2\text{O}]) + \beta k_4\theta_{\text{H}}\theta_{\text{HO}}, \\ d\theta_0/dt &= 2k_1[\text{O}_2]\theta^2 - 2k_{-1}\theta_0^2 - k_3\theta_0\theta_{\text{H}}, \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned}d\theta_{\text{H}}/dt &= 2k_2[\text{H}_2]\theta^2 - 2k_{-2}\theta_{\text{H}}^2 - k_3\theta_0\theta_{\text{H}} - k_4\theta_{\text{H}}\theta_{\text{HO}}, \\d\theta_{\text{HO}}/dt &= k_3\theta_0\theta_{\text{H}} - k_4\theta_{\text{H}}\theta_{\text{HO}}, \\ \theta &= 1 - \theta_0 - \theta_{\text{H}} - \theta_{\text{HO}}.\end{aligned}\quad (5)$$

Здесь  $\alpha = v/V_p$ ,  $\beta = SaRT/V_p$ ,  $k_i$  и  $k_{-i}$  — константы скорости  $i$ -й стадии в прямом и обратном направлении,  $v$  — поток реакционной смеси,  $a$  — поверхностная концентрация активных центров,  $V_p$  — объем реактора,  $S$  — поверхность катализатора,  $\theta_j$  — степень покрытия катализатора  $j$ -ым промежуточным веществом,  $[\text{H}_2]^0$ ,  $[\text{O}_2]$  и  $[\text{H}_2\text{O}]$  — парциальные давления водорода, кислорода и воды в исходной и реакционной смеси.

Предположим, что адсорбированный кислород OZ изменяет каталитические свойства поверхности никеля и наибольшее влияние оказывает на третью стадию. Будем считать, что энергия активации этой стадии зависит от степени покрытия кислородом

$$E_3 = E_3^0 + \mu RT \theta_0. \quad (6)$$

Из эксперимента известны лишь  $[\text{O}_2]$ , скорость образования воды ( $k_4\theta_{\text{H}}\theta_{\text{HO}}$ ) и оценки порядка величин констант «скоростей» первой и второй стадий. Эти оценки позволяют считать равновесными степени покрытия водородом и кислородом поверхности, свободной от гидроксильных групп. Это дает возможность рассматривать вместо полной упрощенную кинетическую модель (6), (7)

$$\begin{aligned}d[\text{O}_2]/dt &= \alpha([\text{O}_2]^0 - [\text{O}_2]) - \beta k_3\theta_0\theta_{\text{H}}, \\d\theta_{\text{HO}}/dt &= k_3\theta_{\text{H}}\theta_0 - k_4\theta_{\text{H}}\theta_{\text{HO}}, \\ \theta_0 &= \frac{(1 - \theta_{\text{HO}}) \sqrt{[\text{O}_2] k_1/k_{-1}}}{1 + \sqrt{[\text{O}_2] k_1/k_{-1}} + \sqrt{[\text{H}_2] k_2/k_{-2}}}, \\ \theta_{\text{H}} &= \frac{(1 - \theta_{\text{HO}}) \sqrt{[\text{H}_2] k_2/k_{-2}}}{1 + \sqrt{[\text{O}_2] k_1/k_{-1}} + \sqrt{[\text{H}_2] k_2/k_{-2}}}.\end{aligned}\quad (7)$$

Расчетные значения частоты и амплитуды по модели (6), (7) совпадают с наблюдаемыми.

Институт катализа  
Сибирского отделения Академии наук СССР  
Новосибирск

Поступило  
5 IX 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Г. К. Боресков, ЖФХ, 32, 2739 (1958); 33, 1969 (1959). <sup>2</sup> М. Г. Слинко, Гетерогенный катализ в химической промышленности. Матер. Всесоюз. совещ. 1953 г., М., 1955, стр. 212. <sup>3</sup> В. Д. Беляев, М. М. Слинко и др., Кинетика и катализ, 14, 810 (1973).