

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

# УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 4

АПРЕЛЬ — 1980 г.

ТОМ XLIX

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ  
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 541.124

## АВТОКОЛЕБАНИЯ СКОРОСТИ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

*М. Г. Слинько, М. М. Слинько*

Дан обзор экспериментальных данных по изучению автоколебаний скорости гетерогенных каталитических реакций. Рассмотрены физико-химические основы возникновения этого явления. Показано, что автоколебания скорости гетерогенных каталитических реакций могут быть обусловлены изменением свойств катализатора под воздействием адсорбированных или растворенных в тонком приповерхностном слое катализатора реагирующих веществ. Подробно рассмотрены кинетические модели реакции водорода с кислородом на никелевых и платиновых катализаторах, фазовые портреты которых содержат предельные циклы. Приведены также модели автоколебаний скорости реакции взаимодействия кислорода с окисью углерода на платиновых катализаторах. Обсуждено значение автоколебаний скорости реакции для развития теории гетерогенного катализа.

Библиография — 69 ссылок.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	561
II. Экспериментальные данные . . . . .	562
III. Физико-химические основы автоколебаний скорости реакции . . . . .	569
IV. Математические модели . . . . .	571
V. Заключение . . . . .	584

### I. ВВЕДЕНИЕ

Необходимым условием существования автоколебаний является наличие в системе обратной связи достаточной силы. Она обеспечивает поступление в систему достаточного количества энергии, которое регулируется движением самой колебательной системы. Математической основой теории автоколебаний является теория бифуркаций динамических систем<sup>1, 2</sup>.

Гетерогенные каталитические системы обладают всеми характерными чертами нелинейных динамических систем, поэтому при определенных условиях возможны автоколебания скорости гетерогенной каталитической реакции. Поскольку автоколебания очень чувствительны к структуре и свойствам системы, они представляют значительный интерес для познания глубокого механизма химических реакций и установ-

ления общих черт протекания реакций в различных областях катализа: гомогенного, ферментативного и гетерогенного. Автоколебания скорости реакции в гомогенных химических и биологических системах в последнее время интенсивно изучаются, и имеется ряд достаточно полных обзоров<sup>3-8</sup>. В данном обзоре изложены работы, посвященные автоколебаниям только в гетерогенных каталитических системах.

## II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

Реакция окисления окиси углерода на платиновых катализаторах — одна из первых гетерогенных каталитических систем, в которой были обнаружены в кинетической области автоколебания скорости реакции. В работе<sup>9</sup> эта реакция изучена в проточно-циркуляционной установке; катализатор представлял собой платиновую сетку, изготовленную из проволоки диаметром 0,04 мм и имеющую 3600 отверстий на квадратный сантиметр. Реакционные смеси содержали большой избыток воздуха. При очень малых давлениях окиси углерода в воздухе в системе наблюдались устойчивые стационарные состояния, и скорость реакции имела второй порядок по концентрации окиси углерода. При повышении давления окиси углерода появлялись устойчивые колебания. С увеличением парциального давления окиси углерода амплитуда и частота колебаний возрастили, средняя скорость реакции достигала своего максимума. Дальнейшее повышение парциального давления окиси углерода приводило к резкому падению скорости реакции и к исчезновению колебаний.

Аналогичную зависимость скорости реакции взаимодействия окиси углерода с кислородом от концентрации окиси углерода в газовой фазе наблюдали и авторы<sup>10</sup> при изучении данной реакции на зерне катализатора, содержащем 0,3% Pt, нанесенной на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Реакция проводилась в проточном реакторе в потоке воздуха, содержащем малые количества окиси углерода. На рис. 1а показаны устойчивые колебания скорости реакции, наблюдавшиеся в области максимума скорости реакции. Период колебаний составлял несколько минут. Так же, как и при проведении реакции окисления окиси углерода на платиновой сетке, с повышением концентрации CO в исходной смеси наблюдалось увеличение амплитуды колебаний. С повышением температуры катализатора частота колебаний увеличивалась, а амплитуда уменьшалась. При температуре выше 250° С колебания исчезали. Авторы<sup>10</sup> отмечали высокую чувствительность характеристик колебаний по отношению к свойствам катализатора. При переходе от одного зерна катализатора к другому было обнаружено изменение амплитуды и периода колебаний.

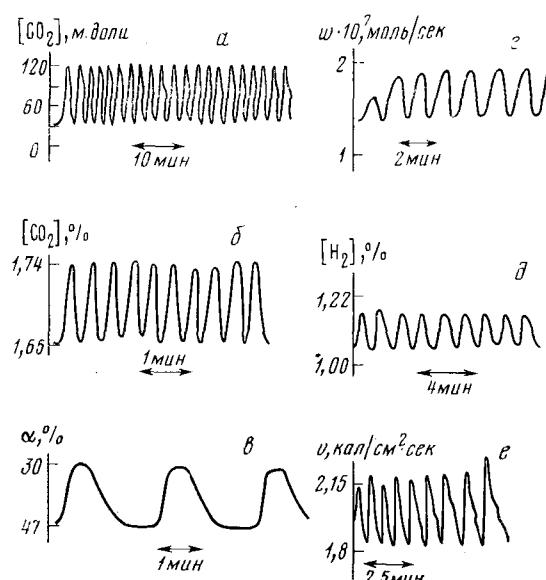
Авторы работы<sup>11</sup> также изучали реакцию взаимодействия CO и O<sub>2</sub> на нанесенном катализаторе, содержащем 0,035% платины. При температурах катализатора <260° найденная ими зависимость скорости реакции от концентрации окиси углерода имела максимум при содержании окиси углерода в кислороде <0,5%; \* в области этого максимума авторы обнаружили колебания скорости реакции с периодом порядка 20 сек (рис. 1б).

При исследовании влияния адсорбции окиси углерода и кислорода на изменение контактной разности потенциалов (КРП) между платиновым электродом и кремниевым электродом сравнения в<sup>12</sup> обнаружено резкое изменение КРП при [CO]=2%. Авторы<sup>12</sup> показали, что такому составу реакционной смеси отвечает максимум скорости реакции вза-

\* Здесь и далее для описания концентраций реагирующих веществ в исходной смеси используются объемные проценты.

модействия CO и O<sub>2</sub> при 200° С. Для обнаружения автоколебаний скорости этой реакции авторы использовали два метода. В первом случае реакцию окисления CO проводили на платиновой проволоке диаметром 0,03 мм. Амплитуда колебаний сопротивления проволоки, вызванных колебаниями скорости реакции, соответствовала изменению температуры катализатора на 5°. Колебания наблюдались в потоке кислорода, содержащем 2% окиси углерода. Во втором случае реакция окисления CO осуществлялась на электроде, изготовленном из кремния *n*-типа; на электрод был нанесен тонкий (100 Å) слой платины. При 170° С и [CO]=1% авторы<sup>12</sup> наблюдали колебания фототока с периодом

Рис. 1. Общий вид автоколебательных процессов в различных гетерогенных катализитических системах: а — автоколебания скорости реакции окисления окиси углерода на пористом зерне платинированной γ-окиси алюминия (180° С; 1% CO; воздух)<sup>10</sup>; б — автоколебания скорости реакции окисления CO на Pt-катализаторе, нанесенном на α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>11</sup>; в — автоколебания скорости (степени превращения  $\alpha$ ) реакции окисления CO на Pt-катализаторе в виде фольги в реакторе идеального смешения (239° С; 1,08% CO; воздух)<sup>14</sup>; г — автоколебания скорости реакции ( $\omega$ ) окисления водорода на никелевой фольге (245° С; 0,8% O<sub>2</sub>; 99% H<sub>2</sub>)<sup>55</sup>; д — автоколебания скорости реакции окисления водорода на платиновой проволоке (221° С; 3,48% H<sub>2</sub>; воздух)<sup>53</sup>; е — автоколебания скорости тепловыделения реакции окисления этилена на платиновой проволоке (390° С; 2% C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>; 98% O<sub>2</sub>)<sup>24</sup>



~20 сек, вызванные колебаниями состава адсорбированного слоя в процессе окисления окиси углерода на платиновом катализаторе. Показано<sup>13</sup>, что амплитуда колебаний достигает своего максимального значения, когда расположенные на поверхности катализатора реагирующие вещества находятся в стехиометрическом соотношении.

Исследование реакции взаимодействия CO с O<sub>2</sub> на платиновой фольге проведено в<sup>14</sup>. Реакцию проводили при атмосферном давлении в интервале температур 200—250° С в проточном реакторе безградиентном по температуре и концентрации. Авторы изучали зависимость степени превращения окиси углерода от скорости потока реакционной смеси. Концентрация окиси углерода в воздухе менялась при этом от 1 до 4%. В зависимости от условий проведения эксперимента наблюдали установление либо устойчивых стационарных состояний, либо автоколебаний скорости реакции (рис. 1в). Амплитуда и период автоколебаний увеличивались с уменьшением степени превращения при постоянном давлении CO в исходной смеси. Аналогичное увеличение периода и амплитуды колебаний наблюдалось при повышении концентрации CO в исходной смеси. С ростом температуры период и амплитуда колебаний уменьшались.

Почти одновременно с автоколебаниями в реакции окисления окиси углерода на платиновых катализаторах были обнаружены автоколеба-

ния в реакции взаимодействия водорода с кислородом на никелевой фольге<sup>15, 16</sup> (рис. 1г). Температура фольги поддерживалась постоянной с точностью до 0,02° с помощью специального терморегулятора. При температуре >180° наблюдалась автоколебания скорости реакции с периодом от 3 до 60 сек. Реагирующая смесь содержала большой избыток водорода, а концентрация кислорода не превышала 1 об.%. С ростом температуры до 350° наблюдалось увеличение амплитуды и частоты колебаний, а также расширение области давлений кислорода, при которых существовали колебания. Максимальная амплитуда колебаний составляла 40% от среднего значения скорости реакции. Одновременно с автоколебаниями скорости реакции авторы работы<sup>17</sup> обнаружили и исследовали колебания контактной разности потенциалов (КРП) никелевой пластины. При температурах >200°С наблюдалась колебания как скорости реакции, так и изменения КРП с периодом от 12 до 120 сек. Амплитуда и частота колебаний КРП не зависела от линейной скорости потока газов через реактор.

Автоколебания скорости реакции найдены также в случае окисления водорода и на платиновых катализаторах<sup>18</sup> (рис. 1д). Из-за различия в характере воздействия платиновых и никелевых катализаторов на разные реагирующие вещества автоколебания скорости на платиновых катализаторах наблюдались при других соотношениях компонентов в реакционной смеси (избыток кислорода и малые количества водорода). Во время проведения реакции на платиновой проволоке автоколебания скорости зафиксированы при температуре катализатора >135° для реакционной смеси, содержащей 21,5% O<sub>2</sub> и >0,5% H<sub>2</sub>. С увеличением температуры от 160 до 220°С наблюдалось уменьшение амплитуды и периода автоколебаний, который изменялся в интервале от 220 до 6 сек.

При проведении реакции окисления водорода на платиновой фольге одновременно с автоколебаниями скорости реакции зафиксированы и колебания КРП<sup>18</sup>. Автоколебания скорости реакции наблюдались в интервале температур 85—130° С при таких же составах реакционной смеси, что и в случае платиновой проволоки. С повышением концентрации водорода в реакторе амплитуда и период колебаний увеличивались, достигали максимальных значений, а затем уменьшались. При варьировании температуры катализатора в интервале 85—130° С период автоколебаний изменялся от 60 до 2 мин.

Авторы работ<sup>10, 19</sup> также наблюдали автоколебания скорости реакции окисления водорода на зерне катализатора, содержащем 0,4% платины, но в неизотермических условиях. Период колебания температуры центра платинового зерна составлял 60 мин, а амплитуда — 60° (около среднего значения 170° С). Температуру газового потока, состоящего из смеси воздуха и 3,14% водорода, поддерживали равной 53° С. Авторы делают вывод, что, несмотря на неизотермические условия проведения эксперимента, автоколебания не связаны с особенностями взаимодействия массо- и теплопереноса для зерна катализатора. Такой вывод был сделан в соответствии с большими значениями периода колебаний и с отсутствием сдвига фазы между колебаниями температуры катализатора и концентрации образовавшейся воды.

Автоколебания скорости реакции окисления этилена кислородом на платиновой проволоке изучены в<sup>20</sup> методом компенсационной электротермографии. Автоколебания скорости зафиксированы при температуре катализатора выше 275° С (рис. 1е) при наличии избытка кислорода. Амплитуда колебаний возрастала с увеличением концентрации этилена и с понижением температуры катализатора.

Обнаружены автоколебания скорости и в реакциях окисления циклогексана на цеолитах NaX, LiY, KY<sup>21, 22</sup> и пропилена на поверхности твердых растворов CoO — MgO<sup>23</sup>. Период автоколебаний скорости окисления циклогексана ~0,5—10 мин; в процессе колебаний периодически менялись концентрации реагентов и температура. Методом ИК-спектроскопии на поверхности цеолита в ходе реакции обнаружены соединения перекисного типа. Авторы предполагают, что процесс окисления циклогексана протекает по гетерогенно-гомогенному механизму.

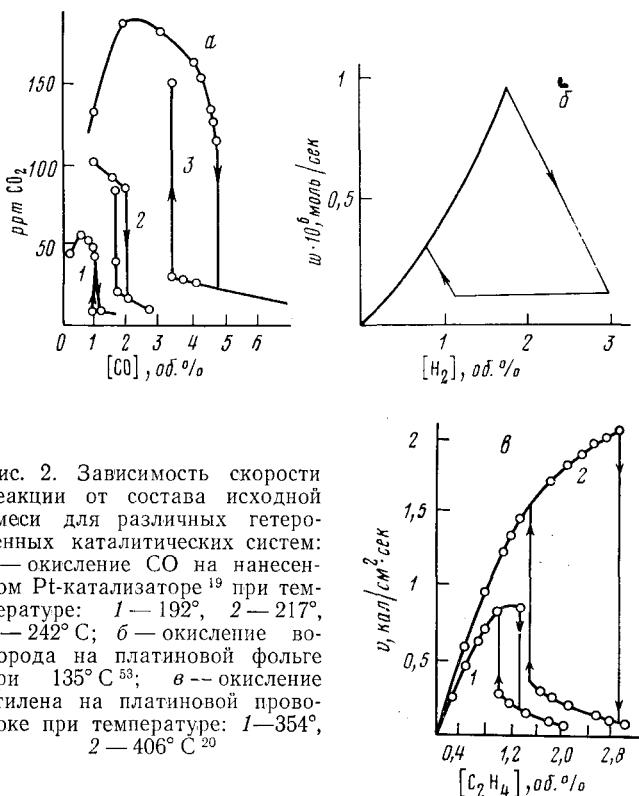


Рис. 2. Зависимость скорости реакции от состава исходной смеси для различных гетерогенных катализитических систем:  
а — окисление СО на нанесенном Pt-катализаторе<sup>19</sup> при температуре: 1 — 192°, 2 — 217°, 3 — 242° С; б — окисление водорода на платиновой фольге при 135° С<sup>53</sup>; в — окисление этилена на платиновой проволоке при температуре: 1 — 354°, 2 — 406° С<sup>20</sup>

Как видно из приведенных выше данных, автоколебания скорости реакции в большинстве случаев наблюдаются в катализитических системах, которые состоят из реагентов, резко различающихся по своим окислительно-восстановительным свойствам, и катализатора, устойчивого к образованию новых объемных фаз при заданном составе реакционной смеси. Для ряда гетерогенных катализитических систем периодические режимы существуют в области неоднозначной зависимости скорости реакции от состава реакционной смеси при циклическом изменении последнего (т. е. в области гистерезиса). Такие явления были обнаружены в реакции окисления СО на платиновых катализаторах<sup>9, 10, 19</sup>, в реакции окисления этилена на платиновой проволоке<sup>20</sup> и при окислении на платиновой фольге<sup>53</sup>. На рис. 2 показаны зависимости скорости указанных реакций от состава реакционной смеси; все зависимости аналогичны. При увеличении концентрации компонента, находящегося в реакционной смеси в недостатке, наблюдается постепенное увеличение скорости реакции; затем скорость резко уменьшается. Понижение концентрации окиси углерода, этилена или водорода приводит к увеличению скорости

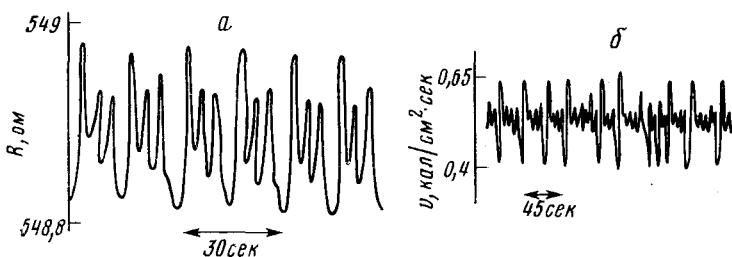


Рис. 3. Форма колебаний, наблюдавшихся на платиновых катализаторах в виде проволоки: *а* — изменение сопротивления платиновой проволоки  $R$  во время реакции окисления водорода ( $2,8\% \text{ H}_2$ ;  $17,5\% \text{ O}_2$ ;  $79,7\% \text{ N}_2$ )<sup>53</sup>; *б* — колебания скорости тепловыделения  $v$  во время реакции окисления этилена ( $0,5\% \text{ C}_2\text{H}_4$ ;  $99,5\% \text{ O}_2$ )<sup>20</sup>

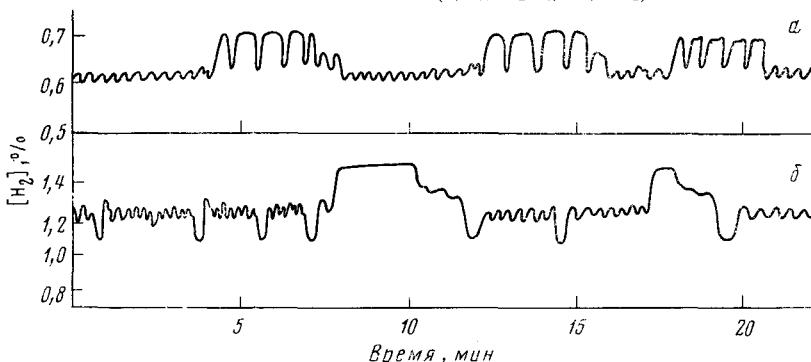


Рис. 4. Сложные колебательные режимы, наблюдавшиеся на платиновой проволоке в реакции окисления водорода: *а* —  $202^\circ\text{C}$ ;  $2,13\% \text{ H}_2$ ;  $21,5\% \text{ O}_2$ ; *б* —  $216^\circ\text{C}$ ;  $1,74\% \text{ H}_2$ ,  $15,6\% \text{ O}_2$ <sup>53</sup>

реакции; это увеличение, однако, происходит при другой (более низкой) концентрации недостающего компонента.

Автоколебания скорости наблюдались либо на восходящей ветви, либо в области максимума зависимости скорости реакции от состава реакционной смеси. В<sup>14</sup> обнаружен гистерезис скорости реакции окисления CO при циклическом изменении скорости потока реакционной смеси через реактор. Концентрация окси углерода на входе в реактор поддерживалась при этом постоянной. Периодические изменения скорости реакции наблюдались в области неединственности стационарных состояний вокруг верхнего неустойчивого стационарного состояния.

Как показывают данные измерения контактной разности потенциалов в ходе катализитической реакции, области максимальных значений скорости реакции и множественности стационарных состояний характеризуются высокой чувствительностью активности катализатора к составу газовой фазы и поверхности слоя. Сильное влияние состава адсорбированного слоя на скорость катализитического процесса является, по-видимому, одной из главных причин возникновения нелинейных кинетических зависимостей скорости реакции от состава газовой фазы. Такие сложные зависимости, содержащие области неединственности стационарных состояний, обнаружены в реакциях взаимодействия окси углерода с водородом на никелевом катализаторе<sup>24</sup> и окисления аммиака на платиновых катализаторах<sup>25, 26</sup>.

Из рис. 1 видно, что форма наблюдавшихся в различных реакциях колебаний меняется в широких пределах от близкой к гармоничным до

формы релаксационных колебаний (релаксационные колебания характеризуются сменой быстрых и медленных движений в течение одного цикла). Возможно появление также более сложных колебаний. На рис. 3а приведены сложные колебания скорости окисления водорода на платиновой проволоке<sup>53</sup>. На рис. 3б показаны сложные колебания скорости тепловыделения реакции окисления этилена на платиновой проволоке<sup>20</sup>. Обнаружены также сложные нерегулярные динамические режимы протекания реакции окисления водорода на платиновой проволоке, представленные на рис. 4<sup>54</sup>. Видно, что колебания с малыми амплитудой и периодом могут сменяться колебаниями с большими значениями этих величин (рис. 4а). Через неравные промежутки времени колебательный режим может также нарушаться резким падением скорости реакции, а затем снова возвращаться в первоначальное состояние (рис. 4б).

Автоколебания скорости гетерогенных катализитических реакций наблюдались в реакторах различного типа как на нанесенных, так и на металлических катализаторах. При изучении окисления CO на платиновых катализаторах это явление обнаружено в проточных реакторах<sup>10, 12, 13, 19</sup>, в безградиентном реакторе с рециклиром<sup>9</sup>, в реакторе Карберри<sup>11</sup> и в реакторе идеального смешения<sup>14</sup>. Автоколебания скорости реакций окисления водорода на никелевых и платиновых катализаторах<sup>18</sup>, этилена на платиновой проволоке<sup>20</sup> и циклогексана на цеолитных катализаторах<sup>21</sup> изучались в проточных реакторах.

В большинстве случаев автоколебательные режимы обнаружены в изотермических условиях или при незначительном изменении температуры катализатора в ходе колебаний. Так, при проведении реакции окисления CO на нанесенном катализаторе температура платинового зерна менялась на 2°<sup>10, 19</sup>, а при изучении автоколебаний скорости этой же реакции на платиновых катализаторах в виде фольги<sup>14</sup> и проволоки<sup>12</sup>— на 3 и 5° соответственно. Автоколебания скорости реакции водорода с кислородом обнаружены на никелевой фольге, температура которой поддерживалась постоянной в ходе колебаний с точностью до 0,02° С<sup>16</sup>. Это доказывает, что автоколебания скорости приведенных выше реакций не связаны с влиянием процессов переноса тепла и вещества на скорость реакции.

Характер наблюдаемых автоколебаний определяется температурой катализатора, составом реагирующей смеси и поверхности катализатора. Для всех исследуемых реакций окисления на металлических катализаторах найдено увеличение частоты автоколебаний с повышением температуры и концентрации компонента, находящегося в избытке. Более сильно частота автоколебаний зависит от концентрации компонента, содержащегося в исходной смеси в меньшем количестве. В работах<sup>11, 14</sup> сообщается об увеличении периода автоколебаний скорости реакции окисления окси углерода при повышении концентрации окси углерода. Однако в<sup>9</sup> наблюдали при увеличении содержания окси углерода в исходной смеси уменьшение периода автоколебаний скорости этой же реакции.

Зависимость периода автоколебаний скорости реакции водорода с кислородом на платиновой фольге от исходной концентрации водорода имеет максимум, высота которого зависит от температуры<sup>18</sup>. С повышением температуры катализатора амплитуда автоколебаний скорости реакции водорода с кислородом на платиновых катализаторах уменьшалась. Аналогичная зависимость амплитуды колебаний скорости от температуры зафиксирована во всех работах, где изучалась реакция окси углерода с кислородом. На никелевых катализаторах, наоборот,

наблюдалось увеличение амплитуды автоколебаний скорости реакции окисления водорода при повышении температуры до 350°. Амплитуды автоколебаний зависят также и от состава реакционной смеси. С повышением давления CO амплитуда автоколебаний скорости окисления CO на платиновом катализаторе возрастала. На никелевых и платиновых катализаторах в ряде опытов наблюдался максимум на зависимости амплитуды автоколебаний скорости реакции окисления водорода от состава реакционной смеси. На платиновой фольге найдена замкнутая область существования автоколебаний в плоскости изменений концен-

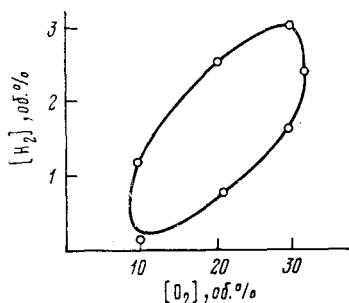


Рис. 5. Область существования автоколебаний скорости реакции окисления H<sub>2</sub> на платиновой фольге в плоскости изменения концентраций водорода и кислорода при 85° С<sup>18</sup>

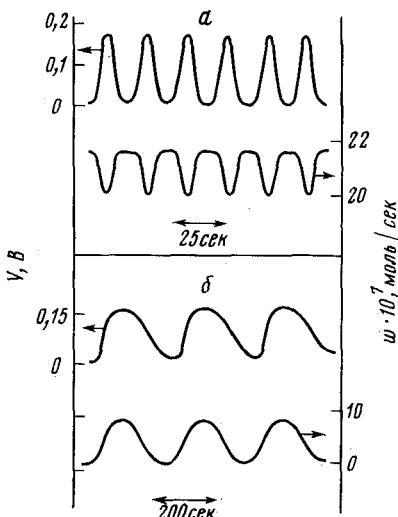


Рис. 6. Автоколебания скорости реакции окисления водорода на никелевом (а) и платиновом (б) катализаторах, записанные одновременно с измерением величины изменения КРП<sup>18</sup>

трации водорода и кислорода, показанная на рис. 5<sup>18</sup>. Наличие критических концентраций реагирующих веществ и температуры катализатора, при которых появляются и исчезают автоколебания скорости, а также зависимость амплитуды и частоты автоколебаний от этих параметров указывают на химическую природу наблюдаемого явления. Периодическое изменение величины контактной разности потенциалов, которое наблюдали одновременно с автоколебаниями скорости реакции, свидетельствует об изменении состава адсорбированного слоя. На рис. 6 показаны автоколебания скорости реакции взаимодействия водорода с кислородом на никелевом (а) и платиновом (б) катализаторах, измеренные одновременно с величиной контактной разности потенциалов. Видно, что колебания величины КРП имеют ту же форму и период, что и автоколебания скорости реакции. На никелевом катализаторе эти величины колеблются в противофазе, тогда как на платиновой фольге сдвиг по фазе между колебаниями КРП и скорости реакции отсутствует.

Анализ колебаний КРП затруднен из-за нелинейной зависимости изменения работы выхода электрона от концентрации адсорбированных веществ. Однако известно, что адсорбция кислорода на никеле и платине приводит к увеличению работы выхода, и это воздействие на изменение работы выхода сильнее, чем влияние концентрации водорода или

окиси углерода. Следовательно, форма автоколебаний скорости реакции окисления водорода и колебаний КРП позволяет прийти к выводу, что увеличение степени покрытия кислородом поверхности никеля и уменьшение его концентрации на поверхности платины приводят к падению скорости реакции. В работе<sup>13</sup> приведены зависимости изменения КРП между платиной и кремнием от соотношения окиси углерода и кислорода в реакторе при разных температурах. Показано, что увеличение [CO] вызывает увеличение КРП и уменьшение скорости реакции окисления CO. Форма колебаний фототока, зафиксированная во время протекания этой реакции на платиновом электроде, аналогична форме колебаний изменения КРП во время окисления водорода на платиновой фольге. Быстрый процесс уменьшения количества окиси углерода или водорода на поверхности, приводящий к увеличению скорости реакции, сменяется более медленной стадией возвращения состава поверхности в первоначальное состояние.

### III. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ АВТОКОЛЕБАНИЙ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ

Автоколебательные системы хорошо известны в физике, технике и биологии. Особенно широко автоколебания используются в радиотехнике, механике, управлении технологическими процессами. Из теории колебаний известно<sup>2</sup>, что в большинстве случаев автоколебательная система должна содержать в себе четыре основных элемента: постоянный (неколебательный) источник энергии или вещества; колебательную систему; устройство, регулирующее поступление энергии или вещества из источника в колебательную систему; обратную связь между колебательной системой и регулирующим устройством (регулятором), осуществляющую управление дозировкой подачи энергии или вещества. Автоколебательные системы со специальной связью, управляющей работой клапана, называются системами с внешней обратной связью. Внешние связи могут отсутствовать, и управление клапаном может осуществляться непосредственно колебательной системой. Такие автоколебательные системы называются системами с внутренней обратной связью.

Автоколебательные системы делятся на системы почти гармонические и разрывные, или релаксационные. Первые обладают высокой добродорностью, за период колебания поступает относительно малое количество энергии, и энергия в колебательной системе обменивается между элементами. В системах второго типа существенную роль играют диссиликтивные силы. В колебательной системе имеется один накопитель энергии, то запасающий, то рассеивающий ее. Период релаксационных колебаний часто может быть разделен на этапы, резко различающиеся скоростью изменения состояния системы. Граница между релаксационными и гармоническими автоколебаниями нерезкая, и их можно рассматривать как единое физическое явление.

Автоколебательные режимы невозможны в линейных системах и могут возникать только при наличии в системе нелинейности. В большинстве случаев источником нелинейности системы является обратная связь. Однако наличие обратной связи не является достаточным условием возникновения автоколебаний; необходима определенная сила этой обратной связи.

В гомогенных химических системах обратная связь определяется автокаталитическими и ингибиторными брутто-стадиями<sup>5</sup>, благодаря которым в системе появляется замкнутая последовательность стадий. Дэгн<sup>6</sup> указал на четыре возможных типа обратной связи в гомогенных

химических системах. Наличие в системе хотя бы одной обратной связи приводит к появлению наблюдаемых кинетических зависимостей, отличных от закона действующих масс. Однако Корзухин<sup>27</sup> доказал, что для любого изменения концентрации некоторых из реагентов в течение конечного промежутка времени можно построить химическую систему, состоящую из элементарных стадий, скорости которых описываются законом действующих масс.

Обратная связь в биохимических системах в большинстве случаев осуществляется с помощью воздействия субстрата или продукта на активность фермента и его свойства<sup>28</sup>.

Гетерогенные каталитические системы имеют много общих черт с ферментативными системами. Реагирующие вещества, адсорбируемые на поверхности катализатора, также могут оказывать большое влияние на его каталитические свойства. Рассматривая катализатор и реакционную среду как единую гетерогенную каталитическую систему, можно показать, что при определенных условиях гетерогенная каталитическая система содержит все элементы автоколебательной системы. Постоянным неколебательным источником вещества является стационарный поток реагирующих веществ, поступающих в реактор и к поверхности катализатора. Колебательная система представляет собой совокупность адсорбированных веществ, концентрации которых могут периодически изменяться во времени. Катализатор, управляя накоплением и расходованием адсорбированных веществ в результате адсорбции и протекания реакции, выступает в роли регулятора, а воздействие реагирующих веществ на свойства катализатора может выступать как внутренняя обратная связь от системы на регулятор.

Для существования незатухающих колебаний скорости необходимо, чтобы на одном этапе цикла происходило накопление, т. е. чтобы скорость хемосорбции веществ превосходила скорость реакции, а на другом этапе скорость реакции должна быть выше скорости накопления. Катализатор как регулятор в этом случае выполняет поочередно роль отрицательной и положительной обратной связи. Это оказывается возможным, если активность катализатора зависит от концентрации реагирующих веществ на поверхности катализатора. Применение дифракции медленных электронов для изучения каталитических систем позволило обнаружить структурные изменения катализатора под действием реагирующих веществ в ходе адсорбции и реакции<sup>29, 30</sup>. К таким изменениям относятся перегруппировка и образование новых граней на поверхности катализатора, реконструкция поверхности с образованием смешанных упорядоченных поверхностных слоев, содержащих атомы катализатора и реагирующего вещества, смещение положения атомов катализатора за счет образования химических связей с реагирующими веществами. Образование структур на поверхности платины наблюдалось на различных гранях во время адсорбции окиси углерода<sup>31</sup> и водорода<sup>32</sup>, в то время как адсорбция кислорода не изменяла поверхностную структуру чистой платины вплоть до полного насыщения кислородом<sup>31, 33</sup>. На никеле, наоборот, в зависимости от грани и поверхностной концентрации обнаружены упорядоченные поверхностные структуры во время адсорбции кислорода<sup>29, 34, 35</sup>, в то время как водород способен образовывать упорядоченную структуру лишь на грани (110) монокристалла никеля<sup>36</sup>.

На гранях (110) и (100) монокристалла никеля обнаружено<sup>37</sup> наличие периода нарастания скорости реакции при уменьшении покрытия поверхности кислородом. Авторы<sup>37</sup> предполагают, что реакция для своего развития требует зарождения «островков» фазы чистого никеля,

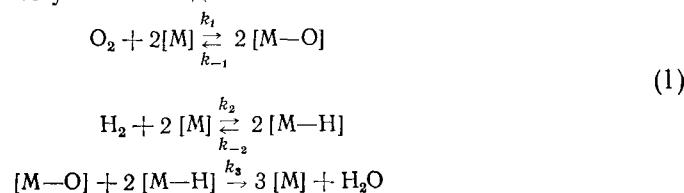
и скорость реакции определяется длиной границы этих островков. Аналогичный топохимический характер протекания реакции предложен в<sup>38</sup> для описания взаимодействия водорода с кислородом, предварительно адсорбированным на грани никеля (110), и в<sup>39</sup> для реакции окисления водорода на платиновом катализаторе.

Изменение свойств катализатора, происходящее в результате адсорбции и реакции, может быть объяснено в рамках теории электронного газа, развитой Темкиным<sup>40</sup>. Согласно этой теории, энергетические свойства поверхности определяются количеством электронов в приповерхностном слое катализатора и, следовательно, количеством адсорбированных на поверхности катализатора атомов, поставляющих и забирающих эти электроны. Изменение количества адсорбированного вещества приводит к линейному изменению энергии активации процессов адсорбции и реакции на поверхности катализатора. При адсорбции веществ с разными донорно-акцепторными свойствами происходят изменения в свойствах электронного газа, что выражается во влиянии адсорбции одного вещества на адсорбцию другого. Так, адсорбция окиси углерода может изменять реакционные свойства адсорбированного на платине водорода<sup>41</sup>. В ее присутствии наблюдалось также изменение скорости адсорбции кислорода на платиновом катализаторе<sup>31</sup>. Влияние кислорода на прочность связи водорода и окиси углерода с поверхностью платины обнаружено в<sup>42</sup>. С увеличением степени покрытия поверхности адсорбированным кислородом наблюдали увеличение количества водорода или окиси углерода, адсорбированных в состоянии со значительно большими энергиями связи, чем на чистой поверхности.

#### IV. МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ

Математической основой моделирования автоколебательных систем является общая теория колебаний, согласно которой автоколебания возникают в нелинейных системах с обратной связью. Для выяснения механизма действия обратной связи в гетерогенном катализе необходимо иметь представление об изменении концентраций реагирующих веществ на поверхности катализатора в ходе протекания реакции. В рассмотренных выше работах проведение таких измерений не представлялось возможным, поэтому построение детальной математической модели затруднено. Одним из первых предложенных способов действия обратной связи в гетерогенных катализитических системах был механизм, согласно которому реагирующие вещества оказывали воздействие на активность и свойства катализатора<sup>16</sup>. На возможность осуществления такого механизма обратной связи указывают экспериментальные данные по изучению адсорбции и реакций ряда веществ на металлических катализаторах, приведенные в предыдущем разделе. Этот вид обратной связи использован в работе<sup>18</sup> для построения математической модели реакции водорода с кислородом на никелевых и платиновых катализаторах.

Математическая модель реакции окисления водорода на элементе поверхности катализатора должна передавать основные черты процесса: адсорбцию водорода и кислорода и реакцию взаимодействия адсорбированных веществ без уточнения деталей механизма:



Здесь  $[M]$  — свободное место на поверхности катализатора;  $[M-O]$  и  $[M-H]$  — адсорбированные на свободном месте катализатора кислород и водород;  $k_i$  ( $i = \pm 1, \pm 2, \pm 3$ ) — константы скоростей соответствующих стадий реакции.

Экспериментальные исследования данной реакции показали незначительную зависимость характеристик автоколебаний от скорости потока реагирующих веществ через реактор. Колебания величины КРП обнаружены при относительно малом изменении состава газовой фазы. Следовательно, можно утверждать, что автоколебания скорости реакции обусловлены периодическими процессами на поверхности катализатора. Это позволило считать давления водорода и кислорода постоянными и принять их равными средним за период значениям.

Кинетическая модель, описывающая изменение поверхностных концентраций адсорбированных кислорода ( $\theta_O$ ) и водорода ( $\theta_H$ ), имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \frac{d\theta_O}{dt} &= k_1 p_{O_2} (1 - \theta_O - \theta_H)^2 - k_{-1}\theta_O^2 - k_3\theta_O\theta_H^2 = Q(\theta_O, \theta_H), \\ \frac{d\theta_H}{dt} &= k_2 p_{H_2} (1 - \theta_O - \theta_H)^2 - k_{-2}\theta_H^2 - 2k_3\theta_O\theta_H^2 = P(\theta_O, \theta_H), \end{aligned} \quad (2)$$

где  $p_{O_2}$  и  $p_{H_2}$  — давления кислорода и водорода в газовой фазе.

Система (2) не имеет на фазовой плоскости предельных циклов, так как для нее выполнено условие критерия Бендиксона: если в некоторой односвязной области на фазовой плоскости выражение  $\partial P/\partial x + \partial Q/\partial y$  знакопостоянно, то в этой области не существует замкнутых контуров. Легко видеть, что во всей фазовой плоскости  $\theta_O$  и  $\theta_H$  выражение  $\partial Q(\theta_O, \theta_H)/\partial\theta_O + \partial P(\theta_O, \theta_H)/\partial\theta_H$  всегда отрицательно. В этом случае при любых параметрах в системе (2) существует только единственное устойчивое стационарное состояние типа узла или фокуса. В системе невозможны автоколебания скорости, так как в ней отсутствует один из основных элементов автоколебательной системы — обратная связь.

Обратная связь, осуществляющаяся через воздействие реагирующих веществ на активность и свойства катализатора, может выражаться в зависимости энергий активации стадий адсорбции и реакции от концентрации водорода и кислорода на поверхности катализатора. Продолжим анализ простейший случай, когда концентрация адсорбированных веществ влияет только на скорость поверхностного взаимодействия реагирующих веществ, причем энергия активации этой стадии линейно зависит от степени покрытия поверхности кислородом и водородом согласно уравнению (3):

$$E_3 = E_{30} + \alpha_1\theta_O + \alpha_2\theta_H. \quad (3)$$

Константа скорости третьей стадии запишется тогда в следующем виде:

$$k_3 = k_{30} e^{(\mu_1\theta_O + \mu_2\theta_H)},$$

где параметры  $\mu_1 = \alpha_1/RT$  и  $\mu_2 = \alpha_2/RT$  могут быть как больше, так и меньше нуля.

Изменение скорости реакции окисления водорода на никелевых катализаторах, протекающей в условиях избытка водорода при малых концентрациях кислорода в газовой фазе, может быть обусловлено изменением количества адсорбированного кислорода<sup>37</sup>. Если константа скорости третьей стадии изменяется со степенью покрытия поверхности

кислорода следующим образом:

$$k_3 = k_{30} e^{-\mu_1 \theta_O}, \quad (4)$$

где  $\mu_1 > 0$ ;  $\mu_2 = 0$ , то с учетом (4) система (2) запишется в следующем виде:

$$\begin{aligned} \frac{d \theta_O}{dt} &= k_1 p_{O_2} (1 - \theta_O - \theta_H)^2 - k_{-1} \theta_O^2 - k_{30} \theta_O \theta_H^2 e^{-\mu_1 \theta_O} = Q(\theta_O, \theta_H), \\ \frac{d \theta_H}{dt} &= k_2 p_{H_2} (1 - \theta_O - \theta_H)^2 - k_{-2} \theta_H^2 - 2k_{30} \theta_O \theta_H^2 e^{-\mu_1 \theta_O} = P(\theta_O, \theta_H). \end{aligned} \quad (5)$$

Здесь функции  $Q(\theta_O, \theta_H)$  и  $P(\theta_O, \theta_H)$  определены в области  $G = \{(\theta_O, \theta_H) : \theta_O + \theta_H \leq 1; \theta_O \geq 0; \theta_H \geq 0\}$ , и все  $k_i > 0$  ( $i = \pm 1, \pm 2, \pm 3$ ).

Система (5) исследовалась в<sup>55</sup> методом фазовой плоскости. Были найдены соотношения между параметрами, при которых в системе возможно появление единственного неустойчивого стационарного состояния, окруженного устойчивым предельным циклом. Для нахождения периодических решений системы (5) использовалась следующая теорема.

Пусть  $C$  — цикл без контакта и  $F$  — ограниченная им область. Если выполняются следующие условия: 1) все траектории, пересекающие  $C$  при возрастании  $t$ , входят в  $F$ ; 2) в области  $F$  имеется единственное неустойчивое стационарное состояние типа узла или фокуса, существует по крайней мере один устойчивый предельный цикл.

Линеаризация системы (5) в окрестности стационарного состояния  $\theta_O^s$  и  $\theta_H^s$  приводит к алгебраическим выражениям следующего вида:

$$\begin{aligned} \frac{d \theta_O}{dt} &= a_{11} (\theta_O - \theta_O^s) + a_{12} (\theta_H - \theta_H^s), \\ \frac{d \theta_H}{dt} &= a_{21} (\theta_O - \theta_O^s) + a_{22} (\theta_H - \theta_H^s), \end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned} a_{11} &= \left( \frac{\partial Q}{\partial \theta_O} \right)_{\theta_O^s, \theta_H^s}, \quad a_{12} = \left( \frac{\partial Q}{\partial \theta_H} \right)_{\theta_O^s, \theta_H^s}, \\ a_{21} &= \left( \frac{\partial P}{\partial \theta_O} \right)_{\theta_O^s, \theta_H^s}, \quad a_{22} = \left( \frac{\partial P}{\partial \theta_H} \right)_{\theta_O^s, \theta_H^s}. \end{aligned}$$

Устойчивость стационарного состояния определяется корнями следующего характеристического уравнения:

$$\lambda^2 - (a_{11} + a_{22})\lambda + (a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21}) = \lambda^2 - \sigma\lambda + \Delta = 0 \quad (6)$$

Достаточным условием существования единственного стационарного состояния во всей области параметров является условие

$$\frac{d Q(\theta_O, \theta_H)}{d \theta_O} < 0. \quad (7)$$

При выполнении условия (7) всегда выполняется следующее неравенство:  $\Delta(\theta_O, \theta_H) > 0$  на кривой

$$P(\theta_O, \theta_H) = 0. \quad (8)$$

Обозначая  $k_1 p_{O_2} (1 - \theta_O - \theta_H)^2 - k_{-1} \theta_O^2 = G_0$  — транспорт кислорода к поверхности и  $k_{30} \theta_O \theta_H^2 e^{-\mu_1 \theta_O} = w$  — скорость реакции, условие (8) можно

записать как:

$$\frac{dG_O}{d\theta_O} < \frac{dw}{d\theta_O}. \quad (9)$$

Физический смысл условия (9) состоит в том, что в стационарном состоянии изменение скорости реакции с изменением концентрации кислорода на поверхности должно быть больше изменения скорости его транспорта к поверхности. Условие (9) справедливо при выполнении следующего неравенства:

$$2k_{-1} > k_{-2}(\mu_1 - 1). \quad (10)$$

Для возникновения в системе (5) предельных циклов одновременно с условием (10) должно выполняться условие  $\sigma(\theta_O^s, \theta_H^s) > 0$ . Это достигается при  $\mu_1 > 30$ . Большие значения  $\mu_1$ , при которых в системе (5) возникают автоколебания скорости реакции, свидетельствуют о необходимости наличия сильного влияния адсорбированных веществ на свойства катализатора.

Система (2) исследовалась также при наличии в ней различных функциональных типов воздействия концентрации реагирующих веществ на свойства катализатора. Вид обратной связи задавался функцией  $f_i(\theta_O)$  в выражении для изменения константы скорости третьей стадии от степени покрытия поверхности кислородом:

$$k_3 = k_{30}f_i(\theta_O).$$

Для возникновения автоколебаний в системе (2) с  $f_1(\theta_O) = (1 - \theta_O)^{\mu_1}$  должно быть  $\mu_1 > 20$ , а с обратной связью типа  $f_2(\theta_O) = (1 + \theta_O)^{-\mu_1}$  должно быть  $\mu_1 > 37$ .

Подробное исследование \* системы типа (2) с указанными видами обратной связи проведено в общем виде для системы, учитывающей различные порядки адсорбции и десорбции реагирующих компонентов, и может быть использовано для нахождения условий возникновения автоколебаний в кинетических моделях как для реакции окисления водорода на никелевых и платиновых катализаторах, так и для реакции окисления окси углерода на платиновых катализаторах.

Математическая модель автоколебательной гетерогенной катализитической реакции вида (5) имеет много общих черт с системой дифференциальных уравнений, описывающих поведение неизотермического реактора идеального смешения<sup>43</sup>. Одноковая структура дифференциальных уравнений обуславливает аналогичность динамического поведения процессов, происходящих в реакторе идеального смешения и на элементе поверхности катализатора. Детальное исследование свойств проточного реактора идеального смешения, проведенное в<sup>44</sup>, показало многообразие фазовых портретов, наблюдавшихся в этой системе. Определяющими параметрами являются кинетический критерий и критерий адиабатического разогрева, величина Дамкеллера и скорость отвода тепла холодильником. В зависимости от значения этих параметров возможны девять типов фазовых портретов, из которых на пяти фазовых портретах возможны устойчивые предельные циклы. Причина автоколебаний заключается в наличии обратной связи, которая осуществляется через воздействие температуры реакционной смеси на скорость реакции. Это влияние температуры аналогично автокатализу. При повышении температуры происходит резкое увеличение скорости реакции относительно скорости подачи реагентов. Это приводит к уменьшению концентрации

\* См. E. A. Ivanov, G. A. Chumakov, M. G. Slinko, D. D. Bruns, D. Luss, Chem. Eng. Sci., в печати.

реагентов в реакторе и к снижению температуры, которое в свою очередь вызывает резкое падение скорости реакции относительно скорости подачи реагентов. При последующем увеличении количества реагирующих веществ в реакторе до критической концентрации опять начинается резкое возрастание скорости реакции.

Для термокинетических колебаний хорошо известно условие (11), выполнение которого во всей области значений параметров гарантирует единственность стационарного состояния

$$\frac{d G_T}{d T} > \frac{d w}{d T}, \quad (11)$$

здесь  $G_T$  — транспорт тепла в реактор,  $w$  — скорость реакции. Условия (9) и (11) аналогичны по форме и отличаются только знаком из-за различного влияния адсорбированных веществ и температуры на скорость реакции.

В адиабатическом реакторе идеального смешения автоколебания скорости реакции невозможны. Для возникновения автоколебаний необходим дополнительный отвод тепла холодильником. Аналогично этому для возникновения автоколебаний скорости реакции взаимодействия водорода с кислородом на никелевом катализаторе необходим дополнительный отвод кислорода с поверхности катализатора за счет его десорбции.

Для системы (5) найдены наборы параметров, при которых происходит возникновение предельных циклов<sup>55</sup>. Один из таких предельных циклов, существующих вокруг единственного неустойчивого стационарного состояния, представлен на рис. 7.

В соответствии с характером изменения покрытия поверхности водородом и кислородом можно представить себе следующий механизм возникновения автоколебаний. При увеличении количества адсорбированного кислорода на поверхности никелевого катализатора скорость реакции уменьшается, и поверхность покрывается кислородом и водородом. Далее вследствие десорбции кислорода происходит быстрое уменьшение концентрации кислорода на поверхности катализатора. После достижения определенного значения  $\theta_0$  величина  $e^{-\mu_0}$  начинает быстро возрастать с уменьшением  $\theta_0$ , адсорбированные водород и кислород реагируют с большой скоростью и поверхность почти полностью освобождается от кислорода. Затем снова начинается адсорбция кислорода, приводящая к повышению его концентрации на поверхности катализатора и к торможению реакции. Этим процессом полученный цикл заканчивается. Приведенный механизм автоколебаний скорости реакции аналогичен механизму термокинетических автоколебаний в реакторе идеального смешения, только подача реагентов осуществляется хемосорбцией, а ускорение реакции определяется влиянием количества адсорбированного кислорода на скорость образования воды.

Для описания автоколебаний скорости, наблюдавшихся в реакции окисления водорода на платине, была также использована обратная связь типа (3)<sup>53</sup>. Однако с учетом другого состава реакционной смеси и падения стационарной скорости реакции при увеличении давления водорода в газовой фазе рассматривалось влияние только концентрации водорода на энергию активации стадии взаимодействия адсорбированных веществ, а  $\alpha$ , полагалось равным нулю. Считая  $\mu_2 = \alpha_2/RT$ , зависимость константы скорости третьей стадии от покрытия поверхности водородом можно записать в виде, аналогичном (4):

$$k_3 = k_{30} e^{-\mu_2 \theta_H}. \quad (12)$$

С учетом (12) систему (2) можно записать в следующем виде:

$$\begin{aligned}\frac{d\theta_O}{dt} &= k_1 p_{O_2} (1 - \theta_O - \theta_H)^2 - k_{-1} \theta_O^2 - k_{30} \theta_O \theta_H^2 e^{-\mu_2 \theta_H} \\ \frac{d\theta_H}{dt} &= k_2 p_{H_2} (1 - \theta_O - \theta_H)^2 - k_{-2} \theta_H^2 - 2k_{30} \theta_O \theta_H^2 e^{-\mu_2 \theta_H}\end{aligned}\quad (13)$$

Механизм возникновения автоколебаний в этой системе аналогичен механизму, приведенному выше для системы (5).

Модели (5) и (13) сравнивались с экспериментальными данными, полученными для реакции взаимодействия водорода с кислородом на

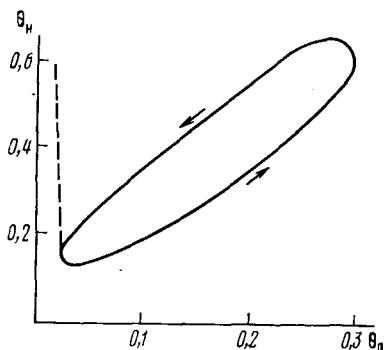


Рис. 7

Рис. 7. Предельный цикл модели (5), найденный при следующих значениях параметров системы:  
 $k_1 p_{O_2} = 15,6 \text{ сек}^{-1}$ ;  $k_{-1} = 1 \text{ сек}^{-1}$ ;  $k_2 p_{H_2} = 30 \text{ сек}^{-1}$ ;  
 $k_{-2} = 0$ ;  $k_3 = 10^{-5} \text{ сек}^{-1}$ ;  $\mu_1 = 40^{55}$

Рис. 8. Фазовые портреты системы (15), полученные при различных значениях параметров модели<sup>56</sup>

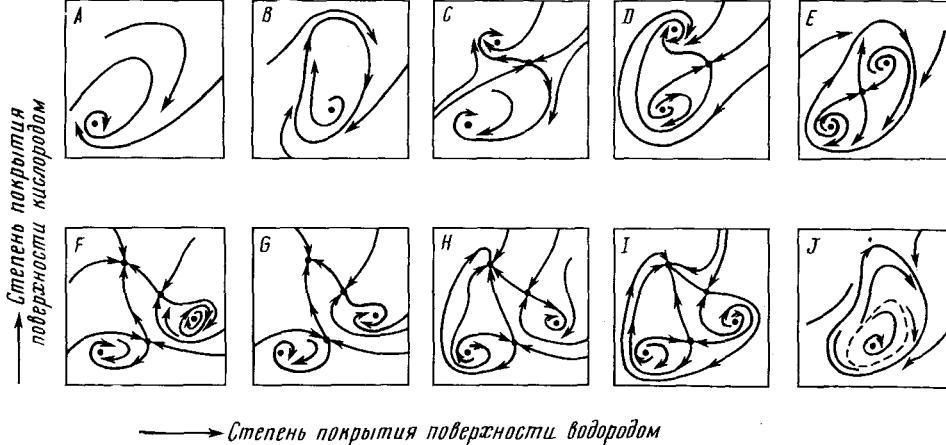
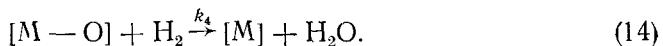


Рис. 8

никелевых и платиновых катализаторах соответственно. Эти модели правильно отражают характер изменения амплитуды и критических условий появления и исчезновения автоколебаний при изменении состава реакционной смеси. Однако модели ограничены в описании низкочастотных колебаний. При совпадении средних за период расчетных и экспериментальных скоростей максимальный период автоколебаний, рассчитанных по моделям (5) и (13), составлял  $\sim 1 \text{ сек}$ . Такие частоты наблюдались на никелевой фольге и платиновой проволоке при высоких температурах. При более низких температурах наблюдались низкочастотные колебания, которые не удается описать моделями (5) и (13).

Максимальные периоды в моделях (5) и (13) достигаются при уменьшении  $k_{-1}$  и  $k_{-2}$  соответственно. При приближении этих констант к нулю автоколебания скорости реакции исчезают. Это указывает на необходимость существования дополнительного отвода с поверхности катализатора вещества, влияющего на катализитическую активность металла.

Учитывая малые скорости десорбции кислорода с платиновых<sup>45</sup> и никелевых<sup>46</sup> катализаторов, авторы работы<sup>56</sup> к механизму (1) добавили стадию ударного механизма Или — Ридила, в течение которой адсорбированный кислород может удаляться с поверхности, вступая во взаимодействие с водородом из газовой фазы.



Учет этой стадии приведет к появлению в математической модели (5) дополнительного члена, описывающего отвод кислорода с поверхности никеля. Динамическое поведение новой системы не изменится, если константа скорости четвертой стадии не будет зависеть от степени покрытия поверхности адсорбированными веществами. Естественно предположить, что адсорбированный кислород при проведении реакции окисления водорода на никелевом катализаторе уменьшает скорости всех стадий образования воды. Полагая энергию активации четвертой стадии  $E_4$  линейно возрастающей с покрытием поверхности кислородом:  $E_4 = E_{40} + \alpha_4 \theta_O$ , получим математическую модель в следующем виде:

$$\begin{aligned} \frac{d\theta_O}{dt} &= k_1 p_{O_2} (1 - \theta_O - \theta_H)^2 - k_{-1} \theta_O^2 - k_{30} \theta_O \theta_H^2 e^{-\mu_1 \theta_O} - k_{40} p_{H_2} \theta_O e^{-\mu_4 \theta_O}, \\ \frac{d\theta_H}{dt} &= k_2 p_{H_2} (1 - \theta_O - \theta_H)^2 - k_{-2} \theta_H^2 - 2k_{30} \theta_O \theta_H^2 e^{-\mu_1 \theta_O}. \end{aligned} \quad (15)$$

С помощью модели (15) удается получить значительно лучшее совпадение экспериментальных и расчетных данных. Автоколебания с малыми частотами при большой средней за период скорости реакции возникают, если выполняется следующее соотношение между константами:

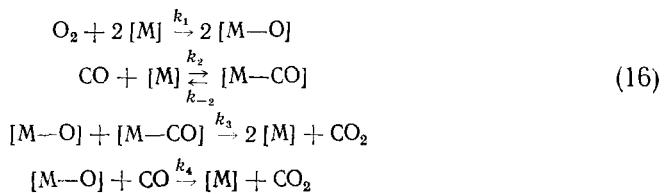
$$k_1 p_{O_2}, k_{-4} \gg k_2 p_{H_2}, k_{-2}, k_{30}.$$

В этом случае медленное изменение степени покрытия поверхности водородом обеспечивает низкую частоту колебаний, а высокая скорость реакции достигается за счет быстрого протекания ударной стадии.

Качественное исследование системы (15) проведено Беляевым, Чумаковым и Плихтой\*. Показано, что введение еще одного параметра по сравнению с системой (5) приводит к усложнению динамического поведения системы. На рис. 8 показаны типы фазовых портретов, которые возможны в данной системе. Видно, что в зависимости от значений параметров в системе могут возникать до пяти стационарных состояний, устойчивые и неустойчивые предельные циклы.

Динамическое поведение реакций окисления водорода и окиси углерода удивительно похоже. На это обратил внимание Лэнгмюр еще в 1918 г.<sup>47</sup>. Кучаев и Темкин подтвердили это экспериментальными исследованиями<sup>45, 48</sup>. Они обнаружили, что кинетические закономерности этих двух реакций имеют много общих черт и могут быть описаны аналогичными механизмами, включающими в себя как ударный, так и адсорбционный маршруты реакции. Для реакции окисления CO в работе<sup>48</sup> предложен следующий механизм:

\* Цитировано по статье Т. И. Зеленяк, М. Г. Слинко, Кинетика и катализ, 18, 1977 г., 1235.



Кинетическая модель, отвечающая механизму (16), имеет вид, аналогичный системе (2), и отличается от нее только порядками адсорбции и десорбции одного из компонентов реакционной смеси, а также дополнительным членом, описывающим взаимодействие адсорбированного кислорода с окисью углерода из газовой фазы:

$$\begin{aligned}
 \frac{d\theta_O}{dt} &= k_1 p_{O_2} (1 - \theta_O - \theta_{CO})^2 - k_{-1}\theta_O^2 - k_3\theta_O\theta_{CO} - k_4 p_{CO}\theta_O, \\
 \frac{d\theta_{CO}}{dt} &= k_2 p_{CO} (1 - \theta_O - \theta_{CO}) - k_{-2}\theta_{CO} - k_3\theta_O\theta_{CO}
 \end{aligned} \tag{17}$$

Различие порядков скорости адсорбции и десорбции реагирующих веществ обуславливает возможность появления в системе (17) нескольких стационарных состояний, так как условие (8) может нарушаться. Однако критерий Бендиксона сохраняет отрицательный знак во всей области значений параметров, и поэтому автоколебания невозможны. Для объяснения появления автоколебаний, по аналогии с предыдущими системами, следует учесть экспериментально наблюдаемое падение скорости реакции с увеличением давления CO в газовой фазе. Тогда можно предположить следующие зависимости энергий активации третьей и четвертой стадии от степени покрытия поверхности катализатора окисью углерода:

$$\begin{aligned}
 E_3 &= E_{30} + \alpha_1\theta_{CO}, \\
 E_4 &= E_{40} + \alpha_2\theta_{CO}.
 \end{aligned} \tag{18}$$

Учитывая воздействие адсорбированной окиси углерода на константы скорости третьей и четвертой стадии, получим кинетическую модель протекания реакции окисления окиси углерода, аналогичную (15)

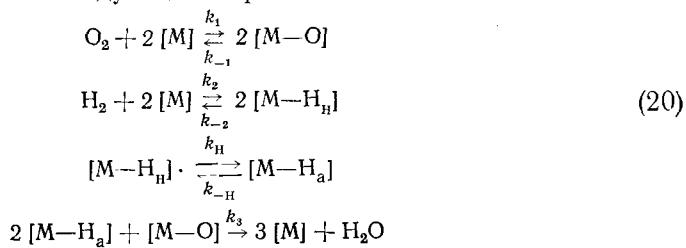
$$\begin{aligned}
 \frac{d\theta_O}{dt} &= k_1 p_{O_2} (1 - \theta_O - \theta_{CO})^2 - k_{-1}\theta_O^2 - k_{30}\theta_O\theta_{CO}e^{-\mu_1\theta_{CO}} - k_{40}p_{CO}\theta_O e^{-\mu_2\theta_{CO}}, \\
 \frac{d\theta_{CO}}{dt} &= k_2 p_{CO} (1 - \theta_O - \theta_{CO}) - k_{-2}\theta_{CO} - k_{30}\theta_O\theta_{CO}e^{-\mu_1\theta_{CO}}.
 \end{aligned} \tag{19}$$

Эта система может быть использована для сопоставления расчетных и экспериментальных параметров колебаний в реакции окисления CO на платине.

Механизм (16) и обратная связь вида (3) использованы также в<sup>14</sup> для построения кинетической модели автоколебаний скорости реакции окисления CO на платиновых катализаторах. Авторы рассмотрели четыре типа моделей, состоящих из двух дифференциальных уравнений и различающихся выбором динамических переменных. Математический анализ модели, включающей в качестве динамических переменных давления кислорода и окиси углерода в газовой фазе, показал, что автоколебания скорости реакции возможны лишь при нереалистичных значениях параметров модели. Колебательные режимы обнаружены в моделях, где в качестве одной из динамических переменных выбиралось

давление окиси углерода в газовой фазе, а второй динамической переменной служили степени покрытия поверхности либо кислородом, либо окисью углерода, либо одной из форм адсорбированной окиси углерода. При таком выборе динамических переменных поверхностная концентрация другого реагирующего вещества считалась равновесной по отношению к его давлению в газовой фазе. Авторы<sup>14</sup> никак не мотивируют выбор динамических переменных моделей. Остается неясным, почему только одна из поверхностных концентраций является стационарной по отношению к газовой фазе. Экспериментальные данные по измерению величины КРП и фототока во время автоколебаний скорости реакции показывают, что более вероятной причиной возникновения автоколебаний скорости реакции являются колебания состава поверхности катализатора, который может быть нестационарен по отношению к составу газовой фазы.

Данные, полученные при изучении автоколебаний скорости гетерогенных каталитических реакций, показывают, что периоды автоколебаний меняются в широких пределах от 1 до 3600 сек. Нижняя граница этого интервала определяется инерционностью, а верхняя стабильностью приборов, с помощью которых происходит фиксация автоколебательных режимов. Наличие автоколебаний с большими периодами заставляет предположить существование явлений, понижающих частоты автоколебаний. Одной из таких причин может служить наличие на поверхности неактивной формы реагирующего вещества, которая является своеобразным буфером активной формы на поверхности и может понижать частоты автоколебаний. Известно<sup>49</sup>, что на платиновых катализаторах возможно существование двух форм адсорбированного водорода. Можно предположить, что адсорбция водорода на поверхности платинового катализатора происходит с образованием неактивной формы  $H_n$ . Эта форма может переходить затем на поверхности в активную форму  $H_a$ , вступающую во взаимодействие с адсорбированным кислородом. Механизм реакции записывается следующим образом:



Если активный на поверхности водород меняет константу скорости третьей стадии следующим образом:

$$k_3 = k_{30} e^{-\mu_2 \theta_{H_a}},$$

то кинетическая модель в соответствии с механизмом (20) записывается в следующем виде:

$$\begin{aligned}
 \frac{d\theta_O}{dt} &= k_1 p_{O_2} (1 - \theta_O - \theta_{H_a} - \theta_{H_n})^2 - k_{-1} \theta_O^2 - k_{30} \theta_O \theta_{H_a}^2 e^{-\mu_2 \theta_{H_a}}, \\
 \frac{d\theta_{H_n}}{dt} &= k_2 p_{H_2} (1 - \theta_O - \theta_{H_a} - \theta_{H_n})^2 - k_{-2} \theta_{H_n}^2 - k_H \theta_{H_n} + k_{-H} \theta_{H_a}, \\
 \frac{d\theta_{H_a}}{dt} &= k_H \theta_{H_n} - k_{-H} \theta_{H_a} - 2k_{30} \theta_O \theta_{H_a}^2 e^{-\mu_2 \theta_{H_a}}
 \end{aligned} \tag{21}$$

Если  $k_n, k_{-n} \gg k_1, k_{-1}, k_2, k_{-2}, k_3$ , то активная и неактивная формы водорода находятся в равновесии и между их поверхностными концентрациями существует линейная связь:

$$\theta_{H_a} = K_p \theta_{H_n}, \quad (22)$$

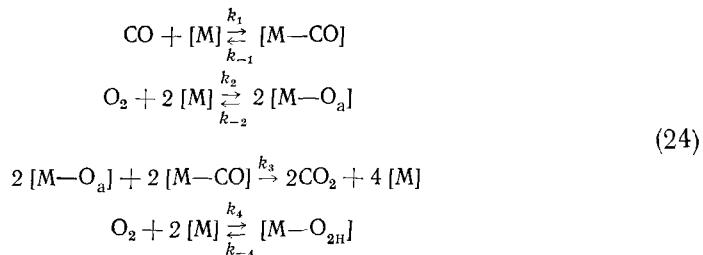
где  $K_p = k_{-n}/k_n$ .

Учитывая (22), можно записать систему дифференциальных уравнений (23), описывающую изменение концентрации поверхностного кислорода и полной концентрации адсорбированного в двух формах водорода:

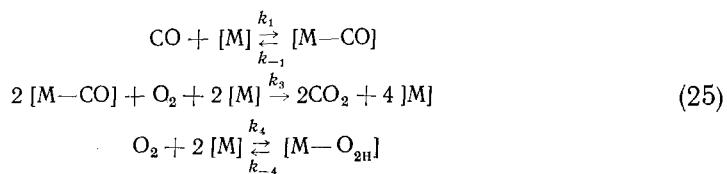
$$\begin{aligned} \frac{d\theta_O}{dt} &= k_1 p_{O_2} (1 - \theta_O - (1 + K_p) \theta_{H_a})^2 - k_{-1} \theta_O^2 - k_{30} \theta_O \theta_{H_a}^2 e^{-\mu_2 \theta_{H_a}} \\ (1 + K_p) \frac{d\theta_{H_a}}{dt} &= k_2 p_{H_2} (1 - \theta_O - (1 + K_p) \theta_{H_a})^2 - k_{-2} K_p \theta_{H_a}^2 - \\ &- 2 k_{30} \theta_O \theta_{H_a}^2 e^{-\mu_2 \theta_{H_a}}. \end{aligned} \quad (23)$$

В системе (23) по сравнению с системой (13) появляется в левой части дифференциального уравнения член инерционности  $(1 + K_p)$ . Появление этого члена приводит к увеличению периода колебаний при значениях параметров, близких к значениям для системы (13). Так, при условии, что активной формы водорода в два раза больше, чем неактивной ( $K_p = 0,5$ ), период автоколебаний увеличивается в два раза.

Возможный механизм возникновения автоколебаний с участием активной и неактивной форм одного из реагирующих веществ был рассмотрен также в<sup>50</sup>. Полагая существование двух форм адсорбированного на платине кислорода, автор предложил следующий механизм реакции окисления окиси углерода на платиновых катализаторах:



Далее он считает количество кислорода, адсорбированного в активной форме, равновесным по отношению к его давлению в газе, и малым из-за большой скорости десорбции ( $k_{-2} \gg k_2 p_{O_2}$ ). При сделанных предположениях механизм (24) принимает следующий вид:



Обратная связь в данной системе также осуществляется через влияние адсорбированных веществ на скорость стадии образования двуокиси углерода. Однако принимается, что это влияние осуществляется не путем воздействия адсорбируемых веществ на каталитические свойства, а через изменение числа активных участков поверхности катализатора,

участвующих в реакции. Такой вид обратной связи может осуществляться при сделанном авторами<sup>50</sup> предположении о малой концентрации активной формы кислорода в результате большой скорости ее десорбции с поверхности платины. Несмотря на то, что этот факт противоречит экспериментальным данным о малых скоростях десорбции кислорода с платины, авторам<sup>50</sup> удалось описать область возникновения и периоды автоколебаний скорости реакции окисления CO на платиновой сетке, которые наблюдались в работе<sup>9</sup>.

Буферная емкость для адсорбированного вещества, активного в реакции, может создаваться не только на поверхности катализатора за счет неактивных в реакции веществ, но также и в приповерхностном слое катализатора — за счет растворенных реагирующих веществ. Хорошая растворимость водорода в никеле<sup>51</sup> может привести к насыщению приповерхностного слоя никеля водородом при протекании реакции в избытке этого газа. Если считать скорость растворения водорода пропорциональной степени покрытия катализатора водородом и доле свободных для растворенного водорода вакансий в металле, а скорость диффузии водорода из металла — пропорциональной его растворенному количеству и доле свободной от адсорбированного водорода поверхности, то изменение доли растворенного в никеле водорода будет описываться следующим уравнением<sup>55</sup>:

$$\frac{dz_H}{dt} = K_5 \theta_H (1 - z_H) - K_{-5} z_H (1 - \theta_H), \quad (26)$$

где  $K_5 = k_5 N S / V$ ;  $K_{-5} = k_{-5} N S / V$ ;  $z_H$  — концентрация водорода, растворенная в приповерхностном слое катализатора, отнесенная к предельной концентрации растворенного водорода;  $N$  — количество адсорбированных атомов на 1 см<sup>2</sup> катализатора;  $S$  — площадь катализатора;  $V$  — объем приповерхностного слоя катализатора.

Если  $K_5 = K_{-5} = K \gg k_1, k_{-1}, k_2, k_{-2}, k_3$ , то доля растворенного в металле водорода будет пропорциональна его поверхностной концентрации:  $z_H = K \theta_H$ .

Если добавить уравнение (26) к механизму (1), то система (5) запишется в следующем виде:

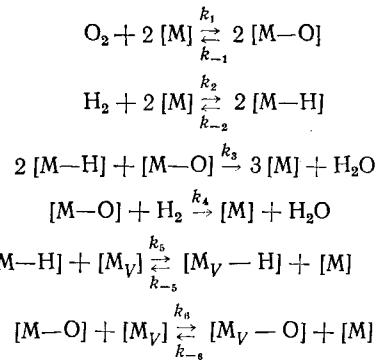
$$\begin{aligned} \frac{d\theta_O}{dt} &= k_1 p_{O_2} (1 - \theta_O - \theta_H)^2 - k_{-1} \theta_O^2 - k_{30} \theta_O \theta_H e^{-\mu_1 \theta_O}, \\ \frac{d\theta_H}{dt} &= k_2 p_{H_2} (1 - \theta_O - \theta_H)^2 - k_{-2} \theta_H^2 - 2k_{30} \theta_O \theta_H e^{-\mu_1 \theta_O} - \frac{dz_H}{dt}. \end{aligned} \quad (27)$$

Так как  $dz_H/dt = K d\theta_H/dt$ , получаем систему (28), отличающуюся от (5) только членом инерционности. Он появляется в уравнении, описывающем изменение доли покрытия поверхности водородом:

$$\begin{aligned} \frac{d\theta_O}{dt} &= k_1 p_{O_2} (1 - \theta_O - \theta_H)^2 - k_{-1} \theta_O^2 - k_{30} \theta_O \theta_H e^{-\mu_1 \theta_O}, \\ (1 + K) \frac{d\theta_H}{dt} &= k_2 p_{H_2} (1 - \theta_O - \theta_H)^2 - k_{-2} \theta_H^2 - 2k_{30} \theta_O \theta_H e^{-\mu_1 \theta_O}. \end{aligned} \quad (28)$$

При увеличении  $K$  увеличивается количество растворенного водорода, находящегося в равновесии с адсорбированным водородом, что вызывает увеличение периода автоколебаний.

В общем случае в приповерхностном слое металла могут растворяться оба компонента газовой фазы, и полный механизм взаимодействия водорода и кислорода в этом случае будет включать следующие стадии:



Здесь  $[M_V]$  — атом приповерхностного слоя металлического катализатора;  $[M_V - H]$  и  $[M_V - O]$  — атомы водорода и кислорода, растворенные в приповерхностном слое.

Считая, что в тонком приповерхностном слое катализатора происходит практически полное перемешивание, можно записать обобщенную кинетическую модель в следующем виде:

$$\begin{aligned} \frac{d\theta_O}{dt} &= k_1 p_{O_2} (1 - \theta_O - \theta_H)^n - k_{-1}\theta_O^p - k_4 p_{H_2} \theta_O - k_3 \theta_O \theta_H^q - \beta_O \frac{dz_O}{dt}, \\ \frac{d\theta_H}{dt} &= k_2 p_{H_2} (1 - \theta_O - \theta_H)^m - k_{-2}\theta_H^q - 2k_3 \theta_O \theta_H^q - \beta_H \frac{dz_H}{dt}, \\ \frac{dz_H}{dt} &= k_5 \theta_H (1 - z_H) - k_{-5} z_H (1 - \theta_H - \theta_O), \\ \frac{dz_O}{dt} &= k_6 \theta_O (1 - z_O) - k_{-6} z_O (1 - \theta_H - \theta_O), \end{aligned} \quad (29)$$

где  $n, m, p, q$  — порядки соответствующих стадий,  $\beta_O, \beta_H$  — предельные количества растворенных в приповерхностном слое кислорода и водорода, выраженные в числе монослоев.

Для описания экспериментальных данных, полученных при изучении реакции окисления водорода на платиновых катализаторах, были сделаны дополнительные предположения<sup>57</sup>: 1) адсорбция и десорбция водорода протекает по второму порядку, а адсорбция и десорбция кислорода — по первому:  $m=q=2, n=p=1$ , 2) в приповерхностном слое платинового катализатора концентрация кислорода изменяется мало:  $dz_O/dt \sim 0$ ; 3) растворенный в тонком приповерхностном слое платины водород линейно увеличивает энергию активации стадий образования воды:

$$E_3 = E_{30} + \gamma_3 z_H,$$

$$E_4 = E_{40} + \gamma_4 z_H.$$

Учет этих предположений приводит к следующим зависимостям констант стадий образования воды от количества растворенного водорода:

$$k_3 = k_{30} e^{-\mu_3 z_H}; \quad k_4 = k_{40} e^{-\mu_4 z_H}.$$

где  $\mu_1 = \gamma_3/RT$ ,  $\mu_2 = \gamma_4/RT$ . При сделанных предположениях кинетическая модель (29) принимает вид

$$\begin{aligned} \frac{d\theta_O}{dt} &= k_1 p_{O_2} (1 - \theta_O - \theta_H) - k_{-1}\theta_O - k_{40} p_{H_2} \theta_O e^{-\mu_2 z_H} - k_{30} \theta_O \theta_H^2 e^{-\mu_1 z_H}, \\ \frac{d\theta_H}{dt} &= k_2 p_{H_2} (1 - \theta_O - \theta_H)^2 - k_{-2}\theta_H^2 - 2k_{30} \theta_O \theta_H^2 e^{-\mu_1 z_H} - \beta_H \frac{d z_H}{dt}, \\ \frac{d z_H}{dt} &= k_5 \theta_H (1 - z_H) - k_{-5} z_H (1 - \theta_H - \theta_O). \end{aligned} \quad (30)$$

Система (30) в зависимости от значений параметров позволяет описать как релаксационные автоколебания, так и близкие к гармоническим в широком интервале изменения частот. Форма автоколебаний определяется соотношением группы констант  $k_1 p_{O_2}$ ,  $k_2 p_{H_2}$ ,  $k_4$ ,  $k_3$ ,  $k_{-2}$  скоростей процессов, происходящих на поверхности, и констант  $k_5$ ,  $k_{-5}$ , характеризующих участие в реакции приповерхностного слоя. Период автоколебаний зависит от интенсивности обмена между поверхностью и объемом слоя.

Оригинальная математическая модель, также состоящая из трех дифференциальных уравнений, предложена в<sup>52</sup> для описания экспериментальных данных по автоколебаниям скорости реакции окисления CO на платиновых катализаторах<sup>12, 13</sup>. В основу модели авторы<sup>52</sup> заложили механизм (16). Для объяснения причины возникновения автоколебаний скорости реакции они сделали предположение о наличии разницы температур между первыми активными слоями катализатора и внешней средой, температура которой принималась равной температуре глубинных слоев катализатора. Считалось также, что скорости всех стадий экспоненциально зависят от температуры поверхностного слоя катализатора. Механизм возникновения автоколебаний в этом случае сводится к следующему: в первый момент взаимодействие адсорбированных реагирующих веществ протекает с малой скоростью, и освобождающиеся за счет реакции места на поверхности катализатора сразу же занимаются кислородом. Выделяющееся в ходе реакции тепло ускоряет протекание поверхностного взаимодействия окиси углерода с кислородом, и этот автокатализитический процесс заканчивается только тогда, когда вся поверхность металла покрывается кислородом. После этого происходит быстрый процесс охлаждения поверхности, и начинается снятие с нее кислорода за счет его взаимодействия с окисью углерода, содержащейся в газовой фазе; эта реакция происходит практически при постоянной температуре поверхностного слоя. Как только концентрация кислорода на поверхности уменьшится, а концентрация окиси углерода увеличится, начинается приповерхностное взаимодействие этих веществ, приводящее к новому повышению температуры поверхностного слоя, и цикл повторяется.

Как видно из приведенного механизма, обратная связь в этом случае осуществляется за счет влияния температуры приповерхностного слоя на скорость реакции. Математическая модель имеет вид, аналогичный модели (30), однако третье уравнение описывает изменение не концентрации растворенного в приповерхностном слое водорода, а температуры поверхностного слоя катализатора. Анализ математической модели показал, что приведенный выше механизм автоколебаний скорости возможен при больших временах тепловой релаксации. Оценки времен тепловой релаксации в ходе реакций на металлах приводят гораздо к меньшим величинам, поэтому приведенная авторами<sup>52</sup> модель физически необоснована.

## V. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как видно из приведенного выше материала, в последние годы резко возросло число работ и статей, посвященных изучению автоколебаний скорости гетерогенных катализитических реакций. Это связано с тем, что открытие этого явления имеет существенное значение для развития теории кинетики реакций гетерогенного катализа. Обнаруженные в гетерогенном катализе автоколебания скорости показывают, что катализитические свойства поверхности изменяются под воздействием протекающего катализитического процесса, и состав поверхности может быть нестационарным по отношению к составу газовой фазы. Автоколебания скорости реакции существуют только вдали от равновесных условий. Из этого следует, что механизм гетерогенных катализитических реакций может быть разным вблизи и вдали от равновесных условий. Реакция на различных удаленных друг от друга активных участках поверхности катализатора протекает синхронно.

Амплитуда и период автоколебаний скорости реакции очень чувствительны к структуре катализитической системы и значению ее параметров. Возможны квазигармонические, релаксационные, сложные и хаотические колебательные режимы. Частоты автоколебаний изменяются в широких пределах. Возникновение колебаний с малыми частотами свидетельствует о протекании в системе стадий более медленных, чем стадия образования конечных продуктов.

Математические модели автоколебаний скорости гетерогенных катализитических реакций состоят из системы двух или нескольких нелинейных дифференциальных уравнений. Их вид и свойства зависят от вида воздействия результата катализитического процесса на закономерности протекания этого процесса. Эта обратная связь может быть обусловлена различными причинами, а именно: а) изменением константы скорости реакции под воздействием изменения концентрации реагирующих веществ на поверхности или в тонком приповерхностном слое катализатора; б) конкуренцией стадий адсорбции реагирующих веществ и изменением числа активных мест на поверхности катализатора в ходе реакции; в) перегревом тонкого слоя поверхности катализатора; г) возникновением гомогенно-гетерогенных стадий в ходе катализитического процесса; д) сложной последовательностью трех и более поверхностных стадий.

Современные возможности проведения экспериментальных исследований в области катализа ограничены из-за отсутствия методов непрерывного наблюдения за составом и температурой поверхности и приповерхностного слоя катализатора. Поэтому на данном этапе исследований выбор того или иного типа обратной связи и полное количественное описание автоколебаний скорости гетерогенных катализитических реакций затруднены. Для развития теории автоколебаний необходимо также установить связь между протеканием реакции на молекулярном уровне и наблюдавшейся скоростью; выяснить причины синхронизации колебаний на отдельных активных местах поверхности. Таким образом, можно надеяться, что исследования в области автоколебаний скорости позволят полнее изучить кинетику и раскрыть механизм гетерогенных катализитических реакций.

За время подготовки обзора к печати изучение автоколебательных режимов сформировалось в новую область кинетики гетерогенных катализитических реакций. Впервые исследования автоколебаний скорости гетерогенных катализитических реакций были включены в программу международного конгресса, посвященного кинетике физико-химиче-

ских колебаний, который состоялся 19 сентября 1979 года в Аахене (ФРГ). За прошедшее время существенно увеличилось число гетерогенных катализитических систем, в которых наблюдалось данное явление. Это реакция взаимодействия NO и CO на поликристаллической платине<sup>58</sup>, реакция окисления метанола на алюмосиликатных катализаторах, содержащих Pd<sup>59</sup>, окисление амиака на платиновородиевых катализаторах<sup>60</sup> и окисление октана, гексана и пропан-1-ола на платиновых катализаторах в присутствии органофосфорных соединений<sup>61</sup>. Автоколебания скорости реакции взаимодействия NO и CO интересны тем, что они возникают при давлении всего лишь  $5 \cdot 10^{-4}$  мм рт. ст., тогда как автоколебания скорости во всех других известных системах наблюдались только при атмосферном давлении.

Дальнейшее изучение автоколебаний скорости реакции окисления CO на нанесенных и металлических платиновых катализаторах показало высокую чувствительность области существования колебаний и их свойств к составу реакционной смеси. Найдено, что добавление 1-бутина<sup>62</sup> и органофосфорных соединений<sup>61</sup> в исходную реакционную смесь вызывает появление автоколебаний скорости этой реакции. В работе<sup>63</sup> показано, что при использовании в реакции окисления окиси углерода на нанесенных платиновых катализаторах полученного электролитически кислорода возникают автоколебания скорости реакции, свойства которых отличны от свойств колебаний скорости реакции, протекающей с использованием кислорода, выделенного из воздушной смеси и содержащего существенно большее количество примесей. Моделирование автоколебаний скорости реакции в данной системе продолжено в работах<sup>64, 65</sup>. Наиболее полное описание экспериментальных данных, опубликованных ранее<sup>9</sup>, представлено в работе<sup>65</sup>. Авторы использовали модель (17), учтя изменение величин энергий активации третьей и четвертой стадий механизма (16) при адсорбции обоих компонентов реакционной смеси. Модель учитывает также влияние адсорбированного кислорода на энергию активации стадии десорбции CO и влияние обоих адсорбированных компонентов на энергию активации стадии адсорбции кислорода.

Продолжено также исследование автоколебаний скорости реакции окисления водорода на платиновых<sup>66</sup> и никелевых<sup>67</sup> катализаторах. Особое внимание уделялось изучению сложных и нерегулярных динамических режимов, получивших в последнее время название хаотических колебаний. Тщательное экспериментальное доказательство существования хаотических колебаний в реакции окисления водорода на никелевой фольге проведено в работе<sup>67</sup>. В статье<sup>68</sup> предложен механизм данной реакции, кинетическая модель которого может описывать наблюдаемые в работе<sup>67</sup> хаотические колебания скорости реакции. Интерес к сложным и хаотическим колебаниям объясняется тем, что они могут возникать только в системах, описываемых тремя и более дифференциальными уравнениями. Это накладывает дополнительные ограничения на возможный механизм реакции. Так, предложенный в работе<sup>68</sup> механизм реакции включает стадии попеременного окисления — восстановления поверхности. Предполагается, что восстановленная поверхность не активна, а адсорбция реагирующих веществ и реакция между ними происходят только на окисленной поверхности. Математическая модель реакции включает также уравнение, описывающее изменение температуры поверхности катализатора. В работе<sup>66</sup> обнаружены хаотические колебания скорости реакции окисления H<sub>2</sub> на платиновой проволоке. Авторы<sup>66</sup> считают, что хаотические колебания могут быть вызваны неполной синхронизацией скорости реакции на разных местах поверхности катализатора.

Гомогенно-гетерогенный механизм окисления циклогексана на цеолите NaX рассмотрен в статье<sup>69</sup>. В работе предложена нестационарная кинетическая модель, которая описывает изменение концентраций перекисных соединений и радикалов в газовой фазе, образующихся в процессе окисления циклогексана. Модель качественно описывает результаты, полученные ранее<sup>22</sup>.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Андронов, Собрание трудов, Изд-во АН СССР, М., 1956.
2. А. А. Андронов, А. А. Витт, С. Е. Хайкин, Теория колебаний, ГИФМЛ, М., 1959.
3. Сб. Колебательные процессы в биологических и химических системах, т. 1, «Наука», М., 1967.
4. Сб. Колебательные процессы в биологических и химических системах, т. 2, Пущино-на-Оке, 1971.
5. J. J. Higgins, Ind. Eng. Chem., 59, 19 (1967).
6. H. Degn, J. Chem. Educ., 49, 302 (1972).
7. А. М. Жаботинский, Концентрационные колебания, «Наука», М., 1974.
8. Faraday Sympos. Chem. Soc., 9 (1975).
9. P. Hugo, M. Jakubith, Chem. Ing. Techn., 44, 383 (1972).
10. H. Beuch, P. Fieguth, E. Wicke, Chem. Ing. Techn., 44, 445 (1972).
11. E. McCarthy, J. Zahradnic, G. C. Kuczynski, J. J. Carberry, J. Catal., 39, 29 (1975).
12. J. P. Dauchot, J. Van Cakenberghe, Nature, Phys. Sci., 249, 61 (1973).
13. J. P. Dauchot, J. Van Cakenberghe, Japan J. Appl. Phys., 1974, Suppl. 2, 533.
14. M. Sheintuch, R. A. Schmitz, Catal. Rev. Sci. Eng., 15, № 1, 107 (1977).
15. В. Д. Беляев, М. М. Слинько, М. Г. Слинько, В. И. Тимошенко, Кинетика и катализ, 14, 10 (1973).
16. В. Д. Беляев, М. М. Слинько, М. Г. Слинько, В. И. Тимошенко, ДАН СССР, 214, 1098 (1974).
17. В. Д. Беляев, М. Г. Слинько, В. И. Тимошенко, Кинетика и катализ, 16, 555 (1975).
18. V. D. Belyaev, M. M. Slin'ko, M. G. Slin'ko, Proc. Int. Cong. on Catalysis, London, 1976, р. В-15.
19. H. Beusch, P. Fieguth, E. Wicke, I. Int. Symp. on Chemical Reaction Engineering, Washington, 1970, 1972, р. 615.
20. С. А. Жуков, В. В. Барелко, ДАН СССР, 229, 655 (1976).
21. И. Л. Цитовская, О. В. Альтшуллер, О. В. Крылов, ДАН СССР, 212, 1400 (1973).
22. О. В. Альтшуллер, А. Д. Берман, И. Л. Цитовская, А. В. Елинек, А. А. Кадушин, А. А. Ухарский, О. В. Крылов, Всесоюзн. конф. по механизму гетерогенных катализитических реакций, ИХФ АН СССР, М., 1974, препр. 77.
23. А. А. Кадушин, Н. К. Концев, О. В. Крылов, В. А. Матышак, Д. М. Шопов, Там же, препр. 102.
24. М. Г. Слинько, В. С. Бесков, Н. А. Дубяга, ДАН СССР, 204, 1174 (1972).
25. В. В. Барелко, Ю. Е. Володин, Там же, 211, 1373 (1973).
26. J. Horowitz, Annals of the New York Academy of Sciences, 213, 5 (1973).
27. М. Д. Корзухин, в сб. Колебательные процессы в биологических и химических системах, «Наука», М., 1967, стр. 231.
28. Е. Е. Сельков, в кн. Бионика, «Наука», М., 1965, стр. 173.
29. J. W. May, Adv. Catal., 21, 151 (1970).
30. G. A. Somorjai, Catal. Rev., 7 (1) (1972).
31. G. Knieringer, F. P. Netzer, Surface Sci., 49, 125 (1975).
32. A. E. Morgan, G. A. Somorjai, Там же, 12, 405 (1968).
33. H. P. Bonzel, R. Ku, Там же, 33, 91 (1972).
34. P. H. Holloway, J. B. Hudson, Там же, 43, 123 (1974).
35. J. E. Demuth, T. N. Rhodin, Там же, 45, 249 (1974).
36. K. Christmann, O. Schober, G. Ertl, M. Neumann, J. Chem. Phys., 60, 4528 (1974).
37. К. А. Дадаян, Г. К. Боресков, В. И. Савченко, Н. И. Булгаков, Кинетика и катализ, 18, 574 (1977).
38. J. W. May, L. H. Germer, The Structure and Chemistry of Solid Surfaces, G. A. Somorjai, Wiley, N. Y., 1969.
39. А. М. Колчин, В. Ф. Малахов, в сб. Докл. Совещ. по изотопному обмену на твердых катализаторах, Новосибирск, 1973, препр. 27.
40. М. И. Темкин, I Советско-японский семинар по катализу, Новосибирск, 1971, препр. 15.
41. Y. Nishiyama, H. Wise, J. Catal., 32, 50 (1974).
42. R. W. McCabe, L. D. Schmidt, Surface Sci., 60, 85 (1976).
43. Д. Перлмуттер, Устойчивость химических реакторов, «Химия», М., 1976.
44. W. H. Ray, A. Uppal, A. B. Poore, Chem. Eng. Sci., 29, 967 (1974).

45. *B. Л. Кучаев, М. И. Темкин*, Кинетика и катализ, 13, 1024 (1972).
46. *D. Brennan, D. O. Naughard, B. M. Trapnell*, Proc. Roy. Soc., A-256, 81 (1960).
47. *J. Langmuir*, J. Am. Chem. Soc., 40, 1394 (1918).
48. *V. L. Kuchaev*, Proc. VI Int. Congress on Catalysis, London, 1976, прерг. А-25.
49. *R. Lewis, R. Gomer*, Surface Sci., 17, 333 (1969).
50. *G. Eigenberger*, Proc. IV Int. Symp. on Chemical Reaction Engineering, Heidelberg, W. Germany, Dechema, 1976, p. 290.
51. *W. M. Robertson*, VI Konferenz der Kernforschungsanlage, Julich, 1977, Bd. 2, S. 449.
52. *R. Dagonnier, J. Nuyts*, J. Chem. Phys., 65, 2061 (1976).
53. *M. М. Слинько*, Канд. дисс., Ун-т Дружбы народов, М., 1977.
54. *М. Г. Слинько, А. К. Аветисов*, Кинетика и катализ, 19, 17 (1978).
55. *В. Д. Беляев*, Канд. дисс., Новосибирск, ИК СО АН СССР, 1977.
56. *Т. И. Зеленяк, М. Г. Слинько*, Кинетика и катализ, 18, 1235 (1977).
57. *Г. А. Чумаков, М. М. Слинько, В. Д. Беляев, М. Г. Слинько*, ДАН СССР, 234, 399 (1977).
58. *W. Adlhoch, H. G. Lintz, T. Weisker*, in «Kinetics of Physicochemical Oscillations», preprints of the International Symposium on kinetics of Physicochemical Oscillations, Aachen, 1979, v. 1, p. 231.
59. *N. I. Jaeger, P. J. Plath, E. van Raaij*, там же, p. 183.
60. *J. Barcicki, A. Wojnowski*, React. Kinet. Catal. Letters, 9, 59 (1978).
61. *T. Lamb, R. P. Scott, P. Watts, D. Holland, S. J. Gentry, A. Jones*, Chem. Commununs, 882 (1977).
62. *M. R. Culpit, C. N. Kenney*, V Int. Symp. on Chemical Reaction Engineering, ACS Symp. Ser., 65, 475 (1978).
63. *P. Vargherese, J. J. Carberry, E. E. Wolf*, J. Catalysis, 55, 76 (1978).
64. *M. Sheintuch, R. A. Schmitz*, см. <sup>62</sup>, p. 487.
65. *M. Ali, P. Hugo*, см. <sup>58</sup>, p. 161.
66. *J. E. Zuniga, D. Luss*, J. Catalysis, 53, 312 (1978).
67. *R. A. Schmitz, G. T. Renola, P. C. Garrigan*, Annals N. V. Acad. Sci., 316, 638 (1979).
68. *R. A. Schmitz, G. T. Renola, A. P. Ziodas*, см. <sup>58</sup>, p. 221.
69. *А. Д. Берман, А. В. Елинек*, ДАН СССР, 248, 643 (1979).

Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова, Москва;  
Институт нефтехимического синтеза  
им. А. В. Топчиева  
АН СССР, Москва