

8. Исаченко В. П., Осипова В. А., Сукомел А. С. Теплопередача. — М.: Энергоиздат, 1981.  
 9. Уэндланд У. Термические методы анализа. — М.: Мир, 1978.  
 10. Исаков Г. Н. Моделирование нестационарных процессов тепломассопереноса и воспламенения в реакционноспособных средах. — Томск: Изд-во Том. ун-та, 1988.

634050, г. Томск,  
 НИИ прикладной математики  
 и механики при ТГУ

Посупила в редакцию 6/XI 1992

УДК 534

Н. Н. Смирнов, В. В. Южаков

## ДИНАМИКА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СО НА Pt С УЧЕТОМ ВНЕШНЕДИФфуЗИОННОГО ТОРМОЖЕНИЯ

Впервые исследован процесс нестационарного окисления окиси углерода на сферическом платиновом катализаторе с учетом влияния внешней диффузии. В противоположность случаю, когда внешнедиффузионным торможением пренебрегается и существует только один основной вид фазовой плоскости катализатора, в работе, благодаря учету влияния внешней диффузии, найдены четыре дополнительных режима работы катализатора, и именно они позволяют объяснить разрывный характер зависимости стационарной скорости реакции от давления смеси и концентраций реагентов. Установлено, что зависимость скорости реакции от времени при переходе катализатора к стационарному состоянию может быть немонотонной и на нее влияют начальное состояние катализатора и безразмерные определяющие параметры. Показано, что в зависимости от значений внешних определяющих параметров может существовать шесть, пять, четыре и два стационарных состояния, являющихся в фазовой плоскости особыми точками типа «седло» или «узел».

В последнее время неизменно возрастает значимость изучения реакции окисления СО на катализаторах платиновой группы. Сконструированы нейтрализаторы выхлопных газов для автомобилей и установки для очистки промышленных выбросов от окиси углерода. Однако, несмотря на большое количество исследований, посвященных данному вопросу, многие эффекты реакции остаются необъясненными.

В большинстве работ предполагается, что в газовой фазе происходит идеальное перемешивание, т. е. значения параметров газа у поверхности катализатора и во внешнем потоке [1—3] одинаковы. Однако скорость каталитических реакций, как и других гетерогенных реакций, в большинстве случаев зависит не только от кинетики поверхностных превращений, но и от диффузии реагентов к поверхности катализатора [4—6].

В данной работе показано, что учет влияния внешней диффузии позволяет объяснить изменение количества стационарных состояний катализатора и скачки скорости реакции при непрерывном изменении внешних параметров.

Пусть реакция протекает на одиночном сферическом катализаторе радиуса  $r_0 = \text{const}$ , температура которого постоянна. Предполагая, что 1) влияние массовых сил и излучения несущественно, 2) химические реакции в газе отсутствуют, а протекают только на поверхности катализатора, 3) давление смеси постоянно,  $p = \text{const}$ , 4) скорость центра масс системы  $v = 0$ , получаем, что уравнение импульса обращается в тождество, а уравнение изменения массы для  $i$ -го компонента принимает вид

$$\rho \frac{dY_i}{dt} = - \text{div } \bar{I}_i, \quad (1)$$

где  $\bar{I}_i$  — вектор потока диффузии;  $\rho$  — плотность смеси;  $Y_i$  — массовая концентрация  $i$ -го компонента.

Далее считаем, что задача обладает сферической симметрией. Граничные условия уравнения (1):

1) во внешнем потоке (при  $r \rightarrow \infty$ ):  $Y_i = Y_{ie}$ ,  $Y_{ie}$  — заданные концентрации компонентов;

2) на поверхности катализатора ( $r = r_0$ )

$$I_i|_{r=r_0}(t) = g_i(t), \quad (2)$$

$I_i$  — радиальная компонента  $\bar{I}_i$ ;  $g_i$  — скорость рождения  $i$ -го компонента на поверхности в результате химической реакции.

Рассмотрим квазистационарную модель процесса, т. е. предположим, что в каждый момент времени распределение концентраций в газовой фазе такое же, как и в стационарной задаче [5], т. е.

$$Y_i(t) = (Y_{iw}(t) - Y_{ie}) \frac{r_0}{r} + Y_{ie}. \quad (3)$$

Из (1), используя граничные условия (2) и предположение о квазистационарности распределения концентраций в газе (3), получим уравнение для изменения концентраций газообразных реагентов около поверхности катализатора

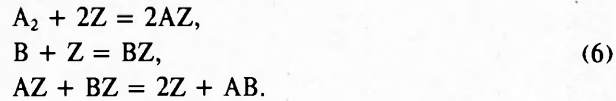
$$\frac{dY_{iw}}{dt} = \frac{2D}{r_0^2} (Y_{ie} - Y_{iw}) + \frac{2g_i}{r_0\rho_w}, \quad (4)$$

где  $\rho_w$  — плотность смеси около поверхности катализатора;  $D$  — коэффициент диффузии.

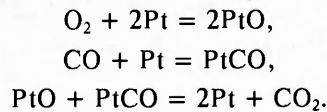
Для реакции вида



рассмотрим простейший трехстадийный адсорбционный каталитический механизм Ленгмюра — Хиншельвуда [1, 5, 6]:



Здесь  $A_2$  и  $B$  — молекулы реагентов, вступающих в реакцию;  $Z$  — атомы металла (катализатора). Так, для реакции окисления окиси углерода на платине каталитический механизм (6) имеет вид



Исходя из постулатов Ленгмюра, скорость  $j$ -й стадии поверхности реакции может быть определена соотношением [5]

$$\epsilon_j = k_j \prod_{i=1}^{N_1} p_i^{v_{ij}'} \prod_{i=N_1+1}^N \gamma_i^{v_{ij}'} - k_{-j} \prod_{i=1}^{N_1} p_i^{v_{ij}''} \prod_{i=N_1+1}^N \gamma_i^{v_{ij}''}, \quad (7)$$

где  $p_i$  ( $i = 1, \dots, N_1$ ) — парциальное давление газообразных реагентов у поверхности;  $\gamma_i$  — поверхностная концентрация реагента ( $i = N_1 + 1, \dots, N$ );  $k_j$  — константа скорости реакции;  $v_{ij}'$  и  $v_{ij}''$  — стехиометрические коэффициенты  $i$ -го компонента в  $j$ -й реакции до и после реакции соответственно.

Для механизма (6) запишем нестационарную кинетическую модель. Пренебрегая скоростями обратных реакций из-за их малости по сравнению со скоростями прямых реакций, получим

$$\begin{aligned} \frac{d\gamma_A}{dt} &= k_1 p_{A_2} \gamma_Z^2 - k_3 \gamma_A \gamma_B, \\ \frac{d\gamma_B}{dt} &= k_2 p_{B_w} \gamma_Z - k_3 \gamma_A \gamma_B, \\ \gamma_A + \gamma_B + \gamma_Z &= I, \end{aligned} \quad (8)$$

$\gamma_A, \gamma_B, \gamma_Z$  — поверхностные концентрации соединений AZ, BZ и атомов металла Z;  $p_{A_2w}, p_{Bw}$  — парциальные давления реагентов  $A_2$  и B у поверхности катализатора.

Скорость образования конечного продукта AB (скорость реакции) определяется соотношением

$$\epsilon = k_3 \gamma_A \gamma_B. \quad (9)$$

Скорость рождения  $i$ -го компонента на поверхности

$$g_i(t) = \mu_i \frac{N_Z}{N_A} \sum_j \epsilon_j(t) (v_{ij}'' - v_{ij}'), \quad (10)$$

$N_A$  — число Авогадро;  $N_Z$  — плотность атомов на поверхности;  $\mu_i$  — молярная масса  $i$ -го компонента.

Подставляя выражения для скоростей рождения компонентов на поверхности катализатора в уравнение (4) и записывая (8) с учетом  $p_{iw} = p Y_{iw} \frac{\mu_w}{\mu_i}$ , получим систему

$$\begin{aligned} \frac{dY_{Aw}}{dt} &= \frac{2D}{r_0^2} \left( Y_{Ae} - Y_{Aw} - \frac{r_0 N_Z \mu_w p}{\rho_w D N_A} k_1 Y_{Aw} \gamma_Z^2 \right), \\ \frac{dY_{Bw}}{dt} &= \frac{2D}{r_0^2} \left( Y_{Be} - Y_{Bw} - \frac{r_0 N_Z \mu_w p}{\rho_w D N_A} k_2 Y_{Bw} \gamma_Z \right), \\ \frac{d\gamma_A}{dt} &= k_1 p Y_{Aw} \frac{\mu_w}{\mu_{A_2}} \gamma_Z^2 - k_3 \gamma_A \gamma_B, \\ \frac{d\gamma_B}{dt} &= k_2 p Y_{Bw} \frac{\mu_w}{\mu_B} \gamma_Z - k_3 \gamma_A \gamma_B; \\ \gamma_Z &= 1 - \gamma_A - \gamma_B, \quad \mu_w = \left( \sum_i \frac{Y_{iw}}{\mu_i} \right)^{-1}. \end{aligned} \quad (11)$$

Введем следующие безразмерные величины:

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{k_2}{k_1}, \quad \beta = \frac{k_2 r_0^2}{k_3}, \quad \Theta = \frac{2D}{k_3 r_0^2}, \quad \tau = t k_3, \\ \kappa &= \frac{k_2^2}{2k_1} \frac{RT N_Z}{D N_A} r_0, \end{aligned}$$

где  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $T$  — температура катализатора.

Таким образом, получена система четырех дифференциальных уравнений относительно четырех неизвестных  $\gamma_A, \gamma_B, Y_{Aw}, Y_{Bw}$ :

$$\begin{aligned} \frac{dY_{Aw}}{d\tau} &= \Theta \left( Y_{Ae} - Y_{Aw} \left( 1 + \frac{\kappa}{\alpha^2} \gamma_Z^2 \right) \right), \\ \frac{dY_{Bw}}{d\tau} &= \Theta \left( Y_{Be} - Y_{Bw} \left( 1 + \kappa \frac{\gamma_Z}{\alpha} \right) \right), \\ \frac{d\gamma_A}{d\tau} &= \frac{\beta}{\alpha} Y_{Aw} \frac{\mu_w}{\mu_{A_2}} \gamma_Z^2 - \gamma_A \gamma_B, \\ \frac{d\gamma_B}{d\tau} &= \beta Y_{Bw} \frac{\mu_w}{\mu_B} \gamma_Z - \gamma_A \gamma_B; \\ \gamma_Z &= 1 - \gamma_A - \gamma_B, \quad \mu_w = \left( \frac{Y_{Aw}}{\mu_{A_2}} + \frac{Y_{Bw}}{\mu_B} + \frac{1 - Y_{Bw} - Y_{Aw}}{\mu_{AB}} \right)^{-1}. \end{aligned} \quad (12)$$

Безразмерная скорость реакции  $\bar{\epsilon} = \gamma_A \gamma_B$ .

Система решалась численно, использовался метод Рунге — Кутты шестого порядка с контролем погрешности на шаге. В зависимости от значений внешних определяющих параметров  $Y_{Ae}, Y_{Be}$  возможны два класса решений [7]. Расчеты проведены для  $Y_{Ae}/\mu_{A_2} \leq Y_{Be}/\mu_B$  и  $Y_{Ae} = 0,25, Y_{Be} = 0,32, \Theta = 10, \alpha = 0,01, \beta = 4,0$ .

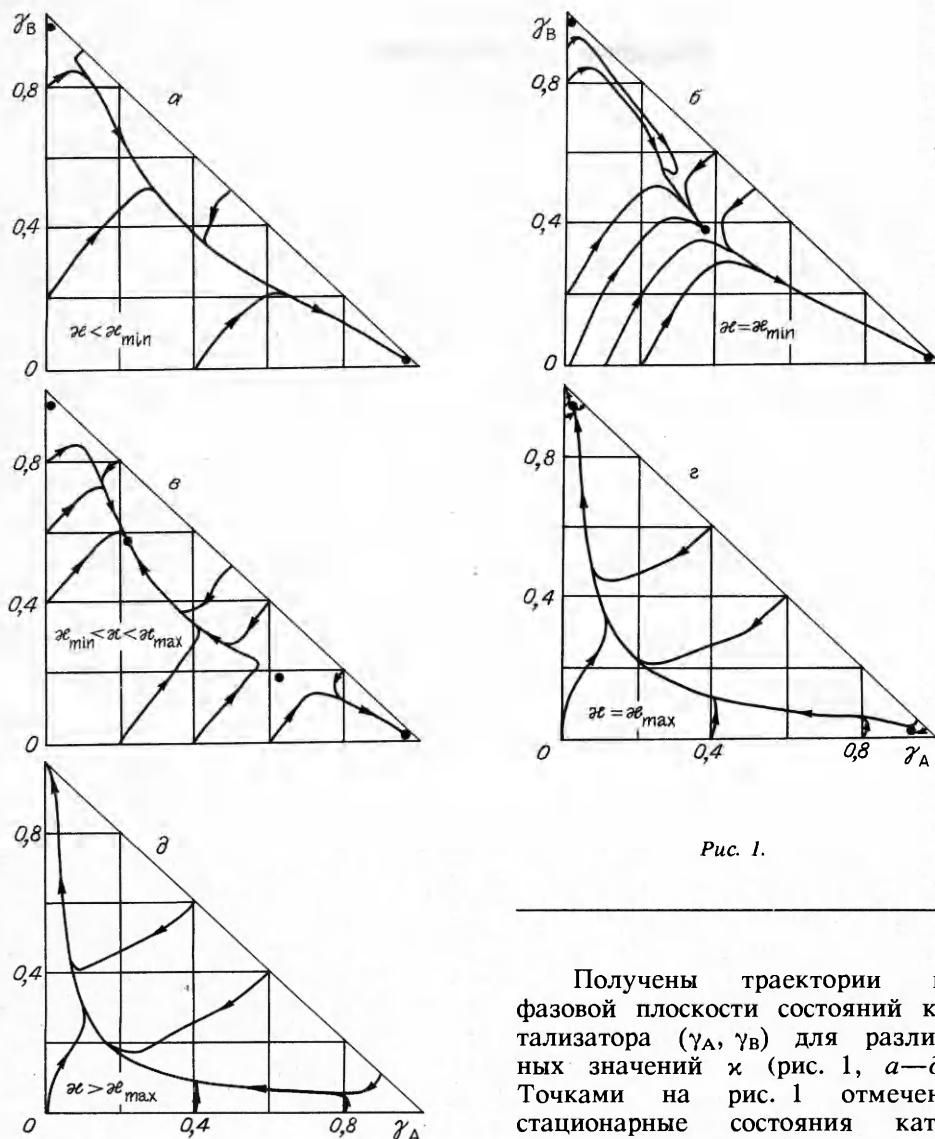


Рис. 1.

Получены траектории на фазовой плоскости состояний катализатора ( $\gamma_A, \gamma_B$ ) для различных значений  $\kappa$  (рис. 1, а—д). Точками на рис. 1 отмечены стационарные состояния катализатора. Для выбранных значений определяющих параметров имеем  $\kappa_{\min} = 0,0865$ ,  $\kappa_{\max} = 0,370$ . Получена зависи-

мость числа  $n_s(\kappa)$  стационарных состояний катализатора от  $\kappa$ :

$$n_s(\kappa) = \begin{cases} 4, & \kappa < \kappa_{\min}, \\ 5, & \kappa = \kappa_{\min}, \\ 6, & \kappa_{\min} < \kappa < \kappa_{\max}, \\ 4, & \kappa = \kappa_{\max}, \\ 2, & \kappa > \kappa_{\max}. \end{cases}$$

Из них два стационарных состояния в граничных точках (0; 1) и (1; 0) существуют при любом  $\kappa$ . Получены также зависимости скорости образования вещества АВ ( $\dot{\epsilon} = \gamma_A \gamma_B$ ) от времени для траекторий, выходящих из точки (0; 0) при различных значениях  $\kappa$  (рис. 2).

Интегральные траектории (см. рис. 1) показывают, что каждая пара внутренних стационарных состояний содержит одно устойчивое типа узел и

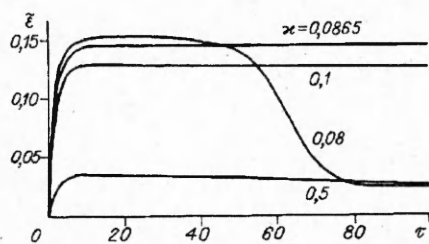


Рис. 2.

одно неустойчивое типа седло. Из рис. 2 видно, что вдоль выбранной траектории скорость реакции изменяется немонотонно: вначале она возрастает, достигает максимума, а затем асимптотически стремится к стационарному значению. Высокая скорость в стационарном режиме может достигаться при  $\kappa_{\min} \leq \kappa \leq \kappa_{\max}$ . При  $\kappa > \kappa_{\max}$  скорость реакции в стационарном режиме  $\epsilon = 0$ , так как внут-

ренние стационарные состояния отсутствуют. В остальных режимах скорость реакции в стационарном состоянии катализатора близка к нулю, поскольку внутренние стационарные состояния приближаются к граничным стационарным состояниям.

Расчеты для  $Y_{Be}/\mu_B < Y_{Ac}/\mu_{A_2}$  показывают, что для всех  $\kappa$  имеем два внутренних и два граничных стационарных состояния. С увеличением  $\kappa$  точка, соответствующая внутреннему стационарному состоянию, удаляется от точки, соответствующей ближайшему граничному стационарному состоянию, и при  $\kappa \rightarrow \infty$  стремится к предельной точке.

В работе [8] приведены результаты исследований скорости реакции в зависимости от давления смеси. Отмечено существование критического значения давления  $p^*$ , при котором скорость реакции изменяется скачкообразно, так что при  $p > p^*$   $\epsilon \approx 0$ .

Учитывая зависимость коэффициента диффузии от температуры и давления [9] для рассматриваемой смеси

$$D = D_0 \frac{T^n}{p}, \quad D_0 = \text{const}, \quad n = 1,8,$$

запишем  $\kappa$  в виде

$$\kappa = \frac{k_2^2 N_Z R r_0 p}{2k_1 N_A D_0 T^{0,8}},$$

т. е.  $\kappa$  — линейная функция  $p$ .

При  $\kappa = \kappa_{\max}$  показано, что фазовый портрет реакции изменяется. Можно предположить, что режим  $p > p^*$  соответствует случаю  $\kappa > \kappa_{\max}$ , при котором  $\epsilon = 0$ , что объясняет происхождение критического значения давления.

В работе [10] экспериментально исследована зависимость скорости реакции от изменения  $Y_{Be}$ . Показано, что существуют  $Y_{Be}^*$  и  $Y_{Be}^{**}$  такие, что скорость реакции практически отлична от нуля лишь при  $Y_{Be}^* \leq Y_{Be} \leq Y_{Be}^{**}$ .

Полученное здесь решение показывает, что величина  $\kappa$  не зависит от  $Y_{Be}$ . С другой стороны, значения  $\kappa_{\max}$  и  $\kappa_{\min}$  зависят от  $Y_{Be}$ , причем с возрастанием  $Y_{Be}$  в исследуемом диапазоне  $\kappa_{\min}$  и  $\kappa_{\max}$  убывают. Поэтому можно полагать, что смысл критических параметров в том, что при  $Y_{Be} < Y_{Be}^*$  имеем  $\kappa_{\min} > \kappa$ . В этом режиме  $\epsilon \sim 0$ . При  $Y_{Be} > Y_{Be}^{**}$  имеем  $\kappa_{\max} < \kappa$ , причем  $\epsilon \sim 0$ . Высокая скорость реакции достигается при  $\kappa_{\min} \leq \kappa \leq \kappa_{\max}$  (см. рис. 2), т. е. при  $Y_{Be}^* \leq Y_{Be} \leq Y_{Be}^{**}$ . Таким образом, можно объяснить происхождение критических концентраций вещества В, обнаруженных в экспериментах.

Анализ полученных результатов позволяет дать некоторые практические рекомендации, направленные на увеличение скорости реакции. Высокое значение  $\epsilon$  достигается при  $\kappa_{\min} \leq \kappa \leq \kappa_{\max}$ , т. е. когда определяющие параметры задачи (радиус катализатора, температура системы, давление смеси и т. д.) таковы, что величина  $\kappa$  удовлетворяет данному условию.

Для случая, когда  $\kappa$  не попадает в указанный интервал, существуют траектории, на которых в некоторые моменты времени скорость реакции существенно превышает  $\epsilon$  в стационарном состоянии. Этим свойством, например, обладает траектория, выходящая из точки (0; 0) на фазовой плоскости. Поэтому, чтобы увеличить среднюю скорость реакции, необ-

ходимо через  $\Delta t \leq 80$  переводить поверхность катализатора в состояние, близкое к точке (0; 0) на фазовой плоскости ( $\gamma_A, \gamma_B$ ). Другими словами, необходимо периодически очищать поверхность катализатора от реагентов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Harold M. P., Garske M. E. Kinetics and multiple rate states of CO oxidation on Pt // J. Catal. — 1991. — 127. — P. 524—575.
2. Иванов В. П., Елохин В. И., Яблонский Г. С. и др. Кинетическая модель окисления окиси углерода на металлах платиновой группы // Кинетика и катализ. — 1981. — XXII, № 4. — С. 1040—1047.
3. Быков В. И., Яблонский Г. С., Слинко М. Г. Динамика окисления окиси углерода на платине // Докл. АН СССР. — 1976. — 229. — С. 1356—1359.
4. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. — М.: Мир, 1972.
5. Зверев И. Н., Смирнов Н. Н. Газодинамика горения. — М., 1987.
6. Смирнов Н. Н., Яблонский Г. С., Елохин В. И. Влияние диффузии на стационарные состояния сферического катализатора при трехстадийном адсорбционном механизме реакции // ФГВ. — 1985. — 21, № 6. — С. 73—77.
7. Смирнов Н. Н., Южаков В. В. Динамика каталитической реакции окисления СО на Pt с учетом внешнедиффузионного торможения // Вопросы механики сплошных сред/Под ред. Шемякина Е. И. — М.: МГУ, 1992.
8. Яблонский Г. С., Быков В. И., Елохин В. И. Кинетика модельных реакций гетерогенного катализа. — Новосибирск: Наука, 1984.
9. Варгафтик Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. — М.: Наука, 1972.
10. Cameron P., Scott R. P., Watts P. The oxidation of carbon monoxide on a platinum catalyst at atmospheric pressure // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1. — 1986, Pt 5. — P. 1389—1403.

119899, г. Москва,  
МГУ им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию 30/IX 1992,  
после доработки — 10/III 1993

УДК 536.46

И. Г. Дик

### СТАЦИОНАРНЫЕ РЕЖИМЫ НЕИЗОТЕРМИЧЕСКИХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ПОРИСТОМ СЛОЕ

Исследовалось реагирование в пористом слое, куда газообразный реагент поступает диффузионным путем. В случае термостатированной границы слоя обнаружен эффект вырождения теплового взрыва. Этого эффекта нет в случае плохой теплоотдачи из слоя. Найдены функциональные связи между параметрами системы в различных случаях.

Реакции в толще пористого слоя часто могут идти лишь при условии доставки туда газообразного реагента (окислителя). Оставляя в стороне случаи напорной фильтрации, рассмотрим достаточно плотный слой, когда перенос газа можно описать диффузионным уравнением с коэффициентом диффузии  $D$ , определяемым пористой структурой. Такой подход для изотермических реакций описан в [1, 2]. В случаях, представляющих интерес для теории пожарной опасности (самовозгорание угольных куч, слоев органического пылевидного материала и т. д.), требуется вместе с уравнением для диффузионной кинетики рассмотреть и уравнение для температуры.

Пусть слой толщиной  $2L$  соприкасается с газом, содержащим реагирующую с материалом слоя компоненту концентрации  $c_0$ . Стационарные режимы реакции описываются выражениями

$$D \frac{d^2 c}{dx^2} = c^n W(T) = c^n k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (1)$$

$$\lambda \frac{d^2 T}{dx^2} = -Qc^n W(T) = -Qc^n k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (2)$$