

## СТАЦИОНАРНОЕ И НЕСТАЦИОНАРНОЕ ОКИСЛЕНИЕ СО НА ПЛАТИНЕ С УЧЕТОМ ВНЕШНЕДИФФУЗИОННОГО ТОРМОЖЕНИЯ

УДК 541

Н. Н. Смирнов, В. В. Южаков

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,  
119899 Москва

*Построена и исследована математическая модель каталитической реакции окисления СО на сферическом платиновом катализаторе с учетом влияния внешней диффузии, позволяющая объяснить происхождение эффектов бифуркации и осцилляции стационарной скорости реакции. Модель построена на основе четырехстадийного каталитического механизма Элей — Ридли. В противоположность случаю, когда внешнедиффузионным торможением пренебрегают и существует только один вид фазовой плоскости катализатора, в статье, благодаря учету влияния внешней диффузии, найдены два дополнительных режима работы катализатора. Именно они позволяют объяснить происхождение эффектов бифуркации и осцилляции стационарной скорости реакции, под которой авторы понимают скорость реакции при стационарном состоянии поверхности. В случае, когда поверхностные концентрации адсорбированных реагентов или свободных каталитических участков изменяются в процессе реакции, режим работы катализатора назван нестационарным. Определена скорость реакции во время процесса выхода катализатора в стационарное состояние для всех возможных режимов работы катализатора. На основе анализа полученных результатов сформулированы практические рекомендации для увеличения скорости реакции. Дано объяснение эффекту гистерезиса скорости реакции.*

В последнее время неизменно возрастает значимость изучения реакции окисления окиси углерода на катализаторах платиновой группы. Благодаря возможности этой реакции сконструированы каталитические конверторы для очистки выхлопных газов автомобилей и промышленных выбросов от окиси углерода. Однако, несмотря на большое количество исследований, посвященных данному вопросу, эффекты бифуркации и осцилляции скорости реакции оставались необъясненными. Также не был найден общий каталитический механизм реакции для условий глубокого вакуума и атмосферного давления, который точно бы соответствовал экспериментальным данным.

В большинстве работ предполагается, что в газовой фазе имеет место идеальное перемешивание, т. е. параметры газа у поверхности катализатора такие же, как и во внешнем потоке [1–3]. 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, 5].

В данной работе показано, что учет влияния внешней диффузии позволяет объяснить явления бифуркации и осцилляции стационарной скорости реакции.

## ВЫВОД УРАВНЕНИЙ ДЛЯ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

Рассмотрим каталитическую реакцию, протекающую на одиночном сферическом катализаторе радиуса  $r_0 = \text{const}$ . Будем считать, что

- влияние массовых сил и излучения несущественно,
- химические реакции в газе отсутствуют и протекают только на поверхности катализатора,
- процесс обладает сферической симметрией,
- давление смеси постоянно ( $p \equiv \text{const}$ ),
- температура смеси равна температуре катализатора и постоянна.

При этих условиях уравнения импульса и энергии обращаются в тождества.

Выведем уравнение изменения массы для  $i$ -го компонента около поверхности катализатора. Введем сферически-симметричную систему координат с началом в центре катализатора. Рассмотрим фиксированный объем газа  $V$ , представляющий сферическую оболочку толщиной  $\Delta r$  вокруг катализатора. Возьмем  $\Delta r$  равным средней длине свободного пробега молекул газа. Тогда параметры газа в объеме  $V$  не будут зависеть от  $r$ . Далее будем рассматривать процесс при условии  $r_0 \gg \Delta r$ .

При отсутствии химических реакций в газе скорость изменения массы  $i$ -го компонента  $dm_i/dt$  в объеме  $V$  равна притоку массы в единицу времени через поверхность  $\Sigma$  этого объема, которая состоит из внутренней  $\Sigma_0$  и внешней  $\Sigma_w$  поверхностей. Поэтому

$$\left. \frac{dm_i}{dt} \right|_V = \int_{\Sigma_0} g_i d\Sigma + \int_{\Sigma_w} (-I_i^w) d\Sigma, \quad (1)$$

где  $g_i$  — скорость рождения  $i$ -го компонента на поверхности в результате химической реакции;  $I_i^w$  — радиальный компонент вектора потока диффузии  $i$ -го компонента смеси через поверхность  $\Sigma_w$ . Преобразуя уравнение (1), получим

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{4\pi}{3} \rho_i^w ((r_0 + \Delta r)^3 - r_0^3) \right) = 4\pi r_0^2 g_i - 4\pi (r_0 + \Delta r)^2 I_i^w,$$

где  $\rho_i^w$  — плотность  $i$ -го компонента смеси около поверхности катализатора. С учетом  $\Delta r \ll r_0$  имеем

$$\frac{d}{dt} (\rho_i^w \Delta r) = g_i - I_i^w.$$

Предположим, что

$$\rho_i^w \frac{d\Delta r}{dt} \ll \Delta r \frac{d\rho_i^w}{dt}, \quad v_i^w \frac{d\rho_i^w}{dt} \ll \rho_i^w \frac{dY_i^w}{dt},$$

где  $\rho^w$  — плотность смеси около поверхности катализатора. Тогда

$$\frac{dY_i^w}{dt} = \frac{g_i}{\Delta r \rho^w} - \frac{I_i^w}{\Delta r \rho^w}.$$

Предполагая, что в каждый момент времени распределение концентраций в газовой фазе такое же, как и в стационарной задаче [5], т. е.  $Y_i(r, t) = (Y_i^w(t) - Y_i^e)(r_0/r) + Y_i^e$ , где  $Y_i^e = Y_i|_{r=\infty}$  — заданные концентрации компонентов смеси, и предполагая, что коэффициент диффузии  $D$  один для всех компонентов смеси, получаем

$$\frac{dY_i^w}{dt} = \frac{D}{r_0 \Delta r} (Y_i^e - Y_i^w) + \frac{g_i}{\Delta r \rho^w}.$$

Поскольку  $g_i = \mu_i(N_z/N_A)\eta_i$ , то

$$\frac{dY_i^w}{dt} = \frac{D}{r_0\Delta r}(Y_i^v - Y_i^w) + \Phi \frac{\mu_i}{\mu_w} \eta_i. \quad (2)$$

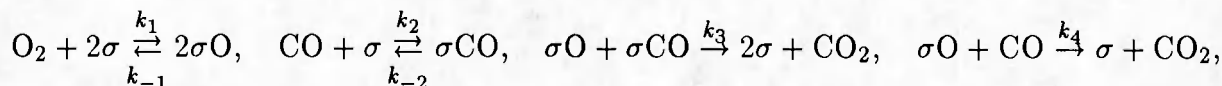
Здесь  $N_A$  — число Авогадро;  $N_z$  — плотность каталитических участков на поверхности;  $\mu_i$  — молярная масса  $i$ -го компонента;  $\eta_i$  — скорость рождения  $i$ -го компонента смеси на одном каталитическом участке в результате химической реакции;  $\mu_w = \left(\sum_i (Y_i^w/\mu_i)\right)^{-1}$  — молярная масса смеси около поверхности катализатора;  $\Phi = N_z/n_w\Delta r$  — безразмерная плотность каталитических участков на поверхности катализатора;  $n_w$  — плотность молекул в смеси около поверхности катализатора.

### ВЫВОД УРАВНЕНИЙ ДЛЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ РЕАКЦИЙ

Для суммарной реакции  $O_2 + CO \rightarrow 2CO_2$  предположим, что:

- все каталитические участки одинаковы и способны адсорбировать одну молекулу CO или один атом O,
- молекула  $CO_2$  десорбируется сразу же после ее образования,
- процессы адсорбции и десорбции не зависят от расположения каталитического участка,
- адсорбция инертных компонентов смеси отсутствует.

Тогда получаем четыре возможные стадии поверхностных реакций:



где  $\sigma$  — каталитический участок;  $\sigma O$  и  $\sigma CO$  — адсорбированные реагенты;  $k_i$  — константы скорости  $i$ -й стадии реакции. Из экспериментальных данных [6] следует, что величина десорбции O пренебрежимо мала, поэтому предполагаем, что  $k_{-1} = 0$ . Далее будет показано, что это допущение справедливо и что другими процессами пренебрегать нельзя. Определим скорости каждой стадии реакции:

$$\varepsilon_1 = k_1 p_{O_2}^w \gamma_\sigma^2, \quad \varepsilon_2 = k_2 p_{CO}^w \gamma_\sigma - k_{-2} \gamma_{CO}, \quad \varepsilon_3 = k_3 \gamma_O \gamma_{CO}, \quad \varepsilon_4 = k_4 p_{CO}^w \gamma_O.$$

Здесь  $p_i^w$  — парциальное давление газообразных реагентов у поверхности;  $\gamma_i$  — поверхностная концентрация адсорбированных реагентов или свободных каталитических участков. Отсюда получаем скорости рождения компонентов смеси с одного каталитического участка:

$$\eta_{CO_2} = \varepsilon_3 + \varepsilon_4 = k_3 \gamma_O \gamma_{CO} + k_4 p_{CO}^w \gamma_O, \quad \eta_{O_2} = -\varepsilon_1 = -k_1 p_{O_2}^w \gamma_\sigma^2, \quad (3)$$

$$\eta_{CO} = -\varepsilon_2 - \varepsilon_4 = -k_2 p_{CO}^w \gamma_\sigma + k_{-2} \gamma_{CO} - k_4 p_{CO}^w \gamma_O \quad (4)$$

— и скорости образования адсорбированных реагентов:

$$\eta_{\sigma O} = \varepsilon_1 - \varepsilon_3 - \varepsilon_4, \quad (5)$$

$$\eta_{\sigma CO} = \varepsilon_2 - \varepsilon_3. \quad (6)$$

Из выражений (5), (6) следует, что

$$\frac{d\gamma_O}{dt} = k_1 p_{O_2}^w \gamma_\sigma^2 - k_3 \gamma_O \gamma_{CO} - k_4 p_{CO}^w \gamma_O, \quad (7)$$

$$\frac{d\gamma_{CO}}{dt} = k_2 p_{CO}^w \gamma_\sigma - k_{-2} \gamma_{CO} - k_3 \gamma_O \gamma_{CO}. \quad (8)$$

Согласно допущению об отсутствии адсорбции инертных компонентов  $\gamma_O + \gamma_{CO} + \gamma_\sigma = 1$ . Записывая уравнения (7) и (8) с учетом  $p_i^w = p Y_i^w \mu_w / \mu_i$ , а уравнение (2) — с учетом (3) и (4), получаем систему

$$\begin{aligned} \frac{d\gamma_O}{dt} &= k_1 p Y_{O_2}^w \frac{\mu_w}{\mu_{O_2}} \gamma_\sigma^2 - k_3 \gamma_O \gamma_{CO} - k_4 p Y_{CO}^w \frac{\mu_w}{\mu_{CO}} \gamma_O, \\ \frac{d\gamma_{CO}}{dt} &= k_2 p Y_{CO}^w \frac{\mu_w}{\mu_{CO}} \gamma_\sigma - k_{-2} \gamma_{CO} - k_3 \gamma_O \gamma_{CO}, \\ \frac{dY_{O_2}^w}{dt} &= \frac{D}{r_0 \Delta r} (Y_{O_2}^e - Y_{O_2}^w) - \Phi k_1 p Y_{O_2}^w \gamma_\sigma^2, \\ \frac{dY_{CO}^w}{dt} &= \frac{D}{r_0 \Delta r} (Y_{CO}^e - Y_{CO}^w) - \Phi k_2 p Y_{CO}^w \gamma_\sigma + \Phi \frac{\mu_{CO}}{\mu_w} k_{-2} \gamma_{CO} - \Phi k_4 p Y_{CO}^w \gamma_O, \end{aligned}$$

где  $\gamma_\sigma = 1 - \gamma_O - \gamma_{CO}$ ,  $\mu_w = (\sum_i (Y_i^w / \mu_i))^{-1}$ . Константы  $k_i$  зависят от температуры  $T$  следующим образом [1-3]:

$$\begin{aligned} k_1(T) &= k_1^R \sqrt{T_R/T}, \quad k_2(T) = k_2^R \sqrt{T_R/T}, \quad k_4(T) = k_4^R \sqrt{T_R/T}, \\ k_{-2}(T) &= k_{-2}^R \exp\left(\frac{E_{-2}}{RT_R} \left(1 - \frac{T_R}{T}\right)\right), \quad k_3(T) = k_3^R \exp\left(\frac{E_3}{RT_R} \left(1 - \frac{T_R}{T}\right)\right), \end{aligned}$$

где  $E_i$  — энергия активации;  $T_R$  — температура, при которой известны константы скорости реакции  $k_i^R$ .

Безразмерная константа  $\Phi$  зависит от геометрической формы молекул, участвующих в реакции, и от плотности каталитических участков катализатора. Таким образом, для любой выбранной реакции имеем  $\Phi = \text{const}$ ; кроме того,  $D/\Delta r = U\sqrt{T/T_R}$ , где  $U = \text{const}$  [7].

Введем дополнительно к  $\Phi$  следующие безразмерные величины:  $\Gamma = U/r_0 k_3^0$  — радиус кривизны поверхности катализатора;  $e_3 = E_3/RT_R$ ,  $e_{-2} = E_{-2}/RT_R$  — энергии активации;  $K_1 = k_1^R p_a / k_3^R$ ,  $K_2 = k_2^R p_a / k_3^R$ ,  $K_4 = k_4^R p_a / k_3^R$ ,  $K_{-2} = k_{-2}^R / k_3^R$  — константы скорости реакции, где  $p_a = 101300$  Па;  $\tau = t k_3^R$  — время;  $P = p/p_a$  — давление;  $y = T/T_R$  — температура.

С учетом введенных параметров получаем систему четырех дифференциальных уравнений относительно четырех неизвестных  $\gamma_O$ ,  $\gamma_{CO}$ ,  $Y_{O_2}^w$ ,  $Y_{CO}^w$ :

$$\begin{aligned} \frac{d\gamma_O}{d\tau} &= \frac{K_1}{\sqrt{y}} P Y_{O_2}^w \frac{\mu_w}{\mu_{O_2}} \gamma_\sigma^2 - \gamma_O \gamma_{CO} \exp(e_3(1 - 1/y)) - \frac{K_4}{\sqrt{y}} P Y_{CO}^w \frac{\mu_w}{\mu_{CO}} \gamma_O, \\ \frac{d\gamma_{CO}}{d\tau} &= \frac{K_2}{\sqrt{y}} P Y_{CO}^w \frac{\mu_w}{\mu_{CO}} \gamma_\sigma - \gamma_O \gamma_{CO} \exp(e_3(1 - 1/y)) - K_{-2} \gamma_{CO} \exp(e_{-2}(1 - 1/y)), \\ \frac{dY_{O_2}^w}{d\tau} &= \Gamma \sqrt{y} (Y_{O_2}^e - Y_{O_2}^w) - \Phi \frac{K_1}{\sqrt{y}} P Y_{O_2}^w \gamma_\sigma^2, \\ \frac{dY_{CO}^w}{d\tau} &= \Gamma \sqrt{y} (Y_{CO}^e - Y_{CO}^w) - \Phi \frac{K_2}{\sqrt{y}} P Y_{CO}^w \gamma_\sigma - \Phi \frac{K_4}{\sqrt{y}} P Y_{CO}^w \gamma_O + \Phi \frac{\mu_{CO}}{\mu_w} K_{-2} \gamma_{CO} \exp(e_{-2}(1 - 1/y)), \end{aligned} \quad (9)$$

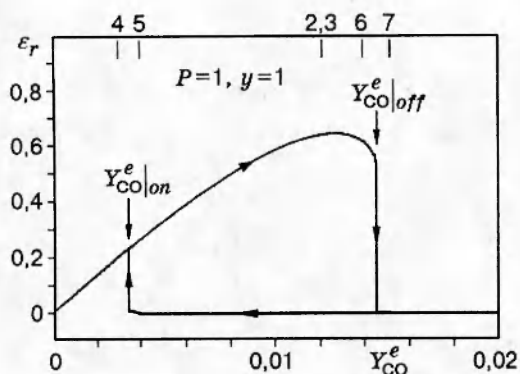


Рис. 1

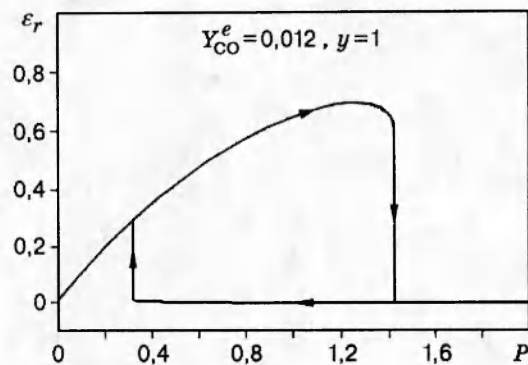


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость стационарной скорости окисления СО на платиновом катализаторе от концентрации СО в потоке газа

Рис. 2. Изменение стационарной скорости реакции окисления на катализаторе при изменении давления газовой смеси

где  $\gamma_\sigma = 1 - \gamma_O - \gamma_{CO}$ ,  $\mu_w = (Y_{O_2}^w/\mu_{O_2} + Y_{CO}^w/\mu_{CO} + (1 - Y_{O_2}^w - Y_{CO}^w)/\mu_{CO_2})^{-1}$ . Безразмерная скорость реакции  $\varepsilon_r = \gamma_O \gamma_{CO} \exp(\varepsilon_3(1 - 1/y)) + (K_4/\sqrt{y}) P Y_{CO}^w (\mu_w/\mu_{CO}) \gamma_O$ .

### РЕЗУЛЬТАТЫ ВЫЧИСЛЕНИЙ И ИХ АНАЛИЗ

Система (9) решалась численно. Для вычислений использовался метод Рунге — Кутты шестого порядка с контролем погрешности на шаге. Используются следующие значения констант [1-3, 6, 8]:  $T_R = 500$  К;  $K_1 = 60$ ;  $K_2 = 60$ ;  $K_{-2} = 0,007$ ;  $K_4 = 60$ ;  $\Gamma = 2000$ ;  $\Phi = 7$ ;  $\varepsilon_3 = 15$ ;  $\varepsilon_{-2} = 35$ . Для всех приведенных результатов заданная концентрация кислорода во внешнем потоке  $Y_{O_2}^e = 0,284$ .

Результаты расчетов приведены на рис. 1-7.

Сравнение данных рис. 1-3 с экспериментами [1-3, 6, 9] показывает, что модель (9) с высокой точностью моделирует процесс окисления СО на Pt. Полученные результаты наглядно показывают, что осцилляция стационарной скорости реакции происходит в результате изменения количества стационарных состояний катализатора, а бифуркация стационарной скорости реакции имеет место при наличии более одного стационарных состояний на фазовом портрете, каждое из которых может быть актуальным в зависимости от направления изменения внешних параметров.

На рис. 1-3 видны точки «выключения» и «включения» стационарной скорости реакции. В точке «выключения» происходит падение стационарной скорости реакции с достаточно высокого значения практически до нуля, и, наоборот, в точке «включения» стационарная скорость реакции возрастает практически от нуля до ранее полученного значения. Происхождение точек «включения» и «выключения» видно на соответствующих фазовых портретах (см. рис. 4, а, 5, а, 6, а, 7, а).

Проследим эволюцию фазового портрета и изменение стационарной скорости реакции в зависимости от изменения внешней концентрации СО. При изменении  $Y_{CO}^e$  от нуля до значения  $Y_{CO}^e|_{on}$ , соответствующего точке «включения», имеется только одна стациона-

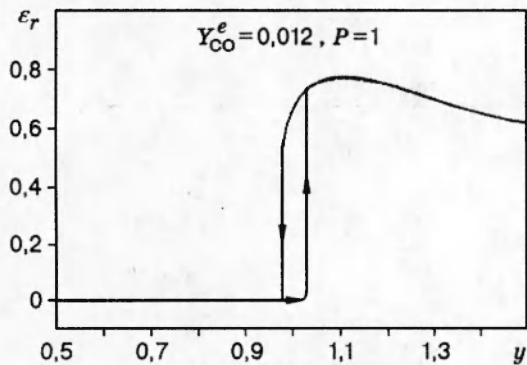


Рис. 3. Зависимость стационарной скорости каталитической реакции от безразмерной температуры

нарная точка  $S_1$  на фазовом портрете реакции (см. рис. 4, *a*), являющаяся устойчивой и актуальной, которая из точки (1,0) движется к центру треугольника фазовой плоскости. При  $Y_{CO}^e = Y_{CO}^e|_{crit}$  около точки (0,1) появляются еще две стационарные точки  $S_2$  и  $S_3$ , из которых одна устойчивая ( $S_2$ ) — ближе к точке (0,1), а другая неустойчивая ( $S_3$ ) — дальше (см. рис. 5, *a*). Однако актуальной стационарной точкой остается точка  $S_1$ . При дальнейшем увеличении  $Y_{CO}^e$  вновь возникшие стационарные точки  $S_2$  и  $S_3$  расходятся. Неустойчивая стационарная точка  $S_3$  движется в сторону актуальной точки  $S_1$  (см. рис. 6, *a*), и при достижении  $Y_{CO}^e$  значения  $Y_{CO}^e|_{off}$ , соответствующего точке «выключения», они встречаются приблизительно на биссектрисе прямого угла треугольника фазовой плоскости и при  $Y_{CO}^e > Y_{CO}^e|_{off}$  исчезают (см. рис. 7, *a*). Остается только одна стационарная точка  $S_2$ , которая становится актуальной (см. рис. 7, *a*); соответствующая ей стационарная скорость реакции практически равна нулю (см. рис. 7, *b*).

При уменьшении  $Y_{CO}^e$  до  $Y_{CO}^e|_{off}$  и далее вновь появляются точки  $S_1$  и  $S_3$  (см. рис. 6, *a*). Однако в этом случае актуальной является точка  $S_2$  и скорость реакции продолжает оставаться практически равной нулю (см. рис. 6, *b*). Таким образом, при одних и тех же значениях внешних параметров стационарная скорость реакции может принимать два существенно различающихся значения. При приближении  $Y_{CO}^e$  к значению  $Y_{CO}^e|_{crit}$  (см. рис. 5, *a*)

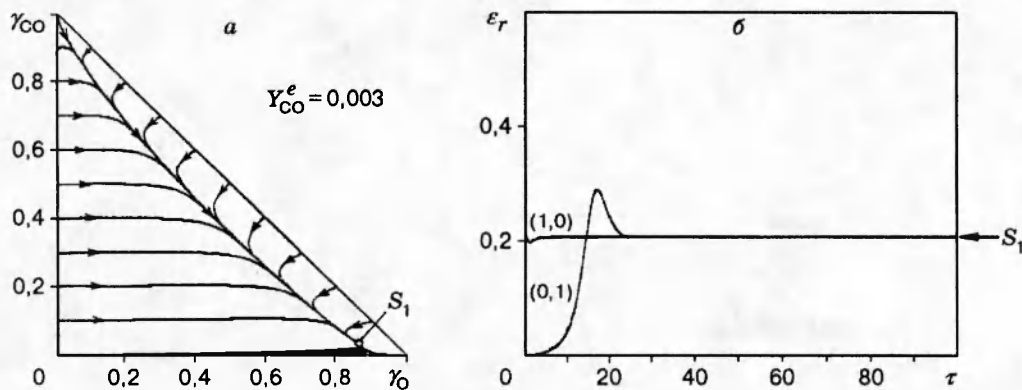


Рис. 4. Фазовый портрет состояний поверхности катализатора (*a*) и изменение скорости реакции (*b*) вдоль траекторий, выходящих из угловых точек, для малых концентраций CO, когда на фазовой плоскости состояний имеется одна устойчивая стационарная точка

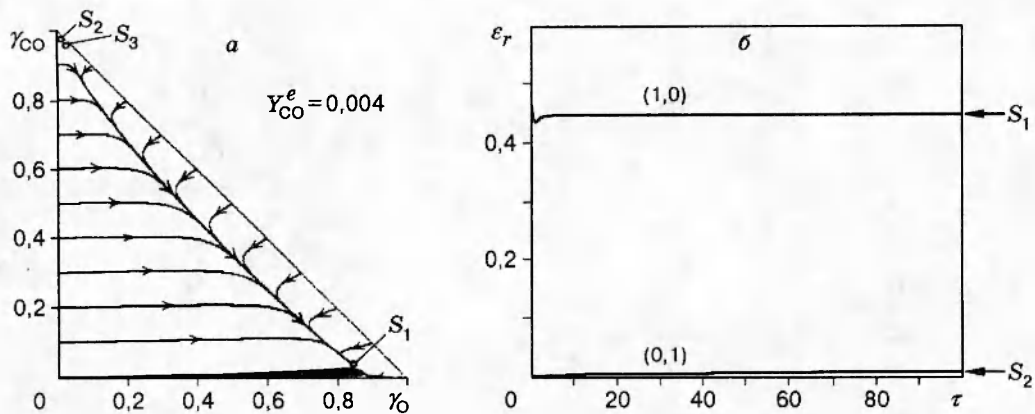


Рис. 5. Фазовый портрет состояний поверхности катализатора (а) и изменение скорости реакции (б) вдоль траекторий, выходящих из угловых точек, для случая, когда на фазовой плоскости состояний имеются две устойчивых и одна неустойчивая точки

скорость реакции в точке  $S_2$  незначительно увеличивается (см. рис. 5, б), но остается значительно меньшей, чем в точке  $S_1$ . При  $Y_{CO}^e = Y_{CO}^e|_{crit}$  точки  $S_2$  и  $S_3$  соединяются и исчезают, а точка  $S_1$  становится актуальной (см. рис. 4, а), в результате чего происходит резкое повышение стационарной скорости реакции (см. рис. 4, б).

Аналогичное изменение фазового портрета наблюдается и при варьировании давления  $P$  и температуры  $y$  (при варьировании температуры изменение фазового портрета происходит в обратном порядке). Поэтому соответствующие фазовые портреты не приводятся.

Полученные результаты подтверждают необходимость учета влияния диффузии в газовой фазе при рассмотрении каталитических реакций, так как в противном случае (а именно, при применении гипотезы об идеальном перемешивании газовой фазы) для всех значений внешних параметров существует только один вид фазового портрета, подобный приведенному на рис. 4, а, т. е. всегда существует одна стационарная точка  $S_1$ , которая все-

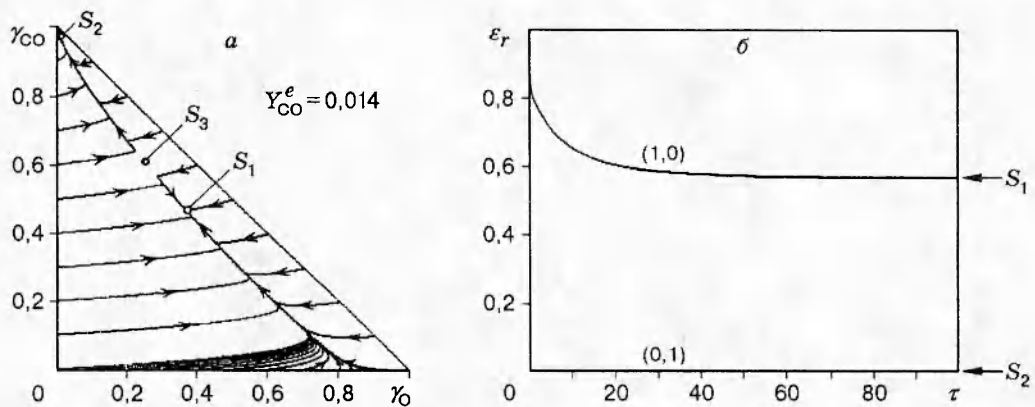


Рис. 6. Фазовый портрет состояний поверхности катализатора (а) и изменение скорости реакции (б) вдоль траекторий, выходящих из угловых точек, для достаточно больших концентраций СО непосредственно перед слиянием устойчивой и неустойчивой стационарных точек



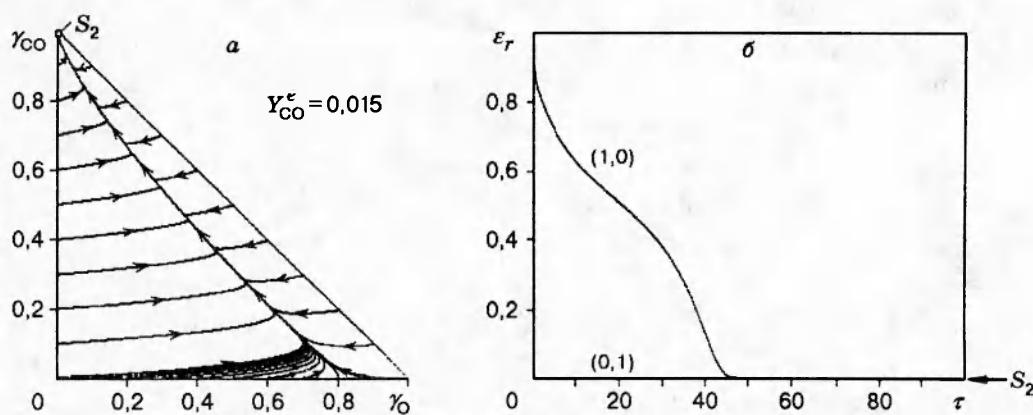


Рис. 7. Фазовый портрет состояний поверхности катализатора (а) и изменение скорости реакции (б) вдоль траекторий, выходящих из угловых точек, для сверхкритических концентраций СО

гда является актуальной. Поэтому бифуркации и осцилляции становятся необъяснимыми, а результаты расчетов совпадают с экспериментальными данными только для ограниченного диапазона изменения внешних параметров.

Из анализа изменения фазового портрета реакции видно, что трехстадийный адсорбционный механизм Ленгмюра — Хиншельвуда недостаточен для описания данной реакции. Покажем, что предположение о том, что  $k_{-2} = 0$  и  $k_4 = 0$ , приводит к противоречию с экспериментальными данными. При таком предположении точки (0,1) и (1,0) стационарные и существуют при любых значениях внешних параметров [5, 10, 11]. Поэтому если указанные точки в некоторый момент времени становятся актуальными (например, при  $Y_{CO}^e = 0$  или  $Y_{CO}^e > Y_{CO}^e|_{off}$ ), то при любом дальнейшем изменении внешних параметров они всегда будут оставаться актуальными, что противоречит результатам эксперимента. При  $k_{-2} \neq 0$  и  $k_4 \neq 0$  подобное противоречие отсутствует. Однако величиной  $k_{-2}$  можно пренебречь, так как при  $k_4 \neq 0$  она практически не влияет на полученные результаты. В итоге можно сказать, что использованный в работе каталитический механизм достаточно хорошо описывает исследованный процесс.

Результаты проведенных теоретических исследований позволили выявить следующую физическую картину процесса. В зависимости от начального состояния катализатора (долей свободных каталитических участков и участков, занятых адсорбированными реагентами) и от состава газовой среды реакция протекает в различных нестационарных режимах, причем состояние катализатора меняется вдоль соответствующей траектории в фазовом пространстве состояний. С течением времени состояние катализатора стабилизируется, что соответствует приходу фазовой траектории в устойчивую стационарную точку, из которой она уже не может выйти. Скорость реакции при этом остается постоянной при неизменных внешних параметрах.

В зависимости от значений внешних параметров количество и расположение стационарных точек на фазовой плоскости изменяются, а следовательно, изменяется и стационарная скорость реакции окисления. Существует диапазон изменения внешних параметров (концентрация реагента, давление, температура), при котором возможны два стационарных режима, отвечающие различным скоростям реакций и различным состояниям поверхности катализатора. Теоретически каждый из полученных режимов достижим



при движении вдоль соответствующей фазовой траектории при определенных начальных условиях, ограничивающих область «притяжения» данного устойчивого состояния. Практически при монотонном изменении внешних параметров и попадании системы в область множественности стационарных состояний реализуется актуальное стационарное состояние, которое существовало до попадания системы в область неоднозначности, так как при этом начальные условия находятся в зоне «притяжения» данного стационарного состояния. Переход в другое устойчивое стационарное состояние возможен только при дальнейшем изменении внешних параметров, что приводит к исчезновению данной устойчивой стационарной точки в результате ее слияния с нестационарной. В этом случае актуальное состояние системы попадает в зону «притяжения» другой устойчивой стационарной точки, так как эта зона распространяется на все фазовое пространство. После нестационарного режима, протекающего в течение определенного времени и характеризуемого переменной скоростью реакции, система опять стабилизируется, но уже около другого стационарного состояния с другой характерной скоростью реакции. После того, как это стационарное состояние становится актуальным, монотонное изменение внешних параметров не может вывести систему из него до тех пор, пока изменение внешних параметров не приведет к исчезновению данного стационарного состояния с фазовой плоскости. Тем самым экспериментально объясняется наблюдаемый эффект гистерезиса скорости каталитической реакции.

Результаты проведенных исследований показывают также, что внешний массоперенос реагентов к поверхности катализатора оказывает существенное влияние на кинетику реакции, количество и устойчивость стационарных режимов.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Harold M. P., Garske M. E. Kinetics and multiple rate states of CO oxidation on Pt // J. Catal. 1991. V. 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. Т. 22, № 4. С. 1040–1047.
3. Быков В. И., Яблонский Г. С., Слинько М. Г. Динамика окисления окиси углерода на платине // Докл. АН СССР. 1976. Т. 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. 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.
7. Рейф Ф. Статистическая физика. М.: Мир, 1971.
8. Варгафтик Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1972.
9. Яблонский Г. С., Быков В. И., Елохин В. И. Кинетика модельных реакций гетерогенного катализа. Новосибирск: Наука, 1984.

10. Смирнов Н. Н., Южаков В. В. Динамика каталитической реакции окисления СО на Pt с учетом внешнедиффузионного торможения // Вопросы механики сплошных сред / Под ред. Е. И. Шемякина. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1992.
11. Смирнов Н. Н., Южаков В. В. Динамика каталитической реакции окисления СО на Pt с учетом внешнедиффузионного торможения // Физика горения и взрыва. 1993. Т. 29, № 6. С. 58–62.

*Поступила в редакцию 15/VII 1994 г.,  
в окончательном варианте — 19/II 1996 г.*

---