

УДК 544.47:544.431.8

## О ВОЗМОЖНОСТИ ТЕРМОКИНЕТИЧЕСКИХ КОЛЕБАНИЙ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА НА НИКЕЛЕ

© 2023 г. Н. В. Песков<sup>а</sup>, М. М. Слинько<sup>б, \*</sup>

<sup>а</sup>ФГБОУ ВО МГУ им. М.В. Ломоносова, Факультет вычислительной математики и кибернетики,  
Ленинские Горы, Москва, 119992 Россия

<sup>б</sup>ФГБУН Институт химической физики РАН им. Н.Н. Семенова, ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: marinaslinko3@gmail.com

Поступила в редакцию 11.11.2022 г.

После доработки 16.01.2023 г.

Принята к публикации 16.01.2023 г.

В работе доказана возможность возникновения термокинетических колебаний скорости реакции окисления метана на никелевом промышленном катализаторе при реальных значениях параметров процесса. Показано, что колебания скорости окисления метана на никеле возможны в условиях, когда не происходит периодическая смена процессов окисления–восстановления в области малых времен контакта. Причиной данных термокинетических колебаний является периодическая блокировка поверхности углеродом и ее очистка за счет удаления углерода с поверхности катализатора.

**Ключевые слова:** термокинетические колебания, математическое моделирование, бифуркационный анализ, окисление метана, никель

**DOI:** 10.31857/S0453881123030085, **EDN:** FYASZY

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Метан является основным компонентом природного газа, поэтому практический интерес к каталитической реакции окисления метана в первую очередь определяется необходимостью создания новых катализаторов и технологий переработки природного газа в более важные химические соединения. Для решения поставленных задач необходимы данные о детальном механизме и кинетике реакции окисления метана на различных катализаторах. В последнее время были обнаружены колебания скорости реакции окисления метана на Ni, Co, Pd, Rh и Ru [1, 2]. Наиболее изученной колебательной системой является реакция окисления метана на никелевых катализаторах в виде пористого никеля [3], проволоки [4] и фольги [5, 6]. Применение методов термогравиметрии (ТГА) совместно с *on line* масс-спектрометрическим анализом газовой фазы [3], *in situ* рентгеновской дифракции и рентгенофазового анализа (РФА) [7] показало, что механизм колебаний скорости реакции окисления CH<sub>4</sub> обусловлен процессами окисления–восстановления никелевого катализатора, причем период низкой активности катализатора соответствует образованию оксида никеля NiO, а состояние с высокой активностью сопровождается полным восстановлением оксида никеля до металлического состояния. Экспериментальные данные, полученные в работах [3, 8, 9] показали, что окисленная поверхность никеля более активна в реакции глубокого окисления метана, а на восстановленной поверхности протекает, в основном, парциальное окисление метана. На основании этих данных в работе [10] была создана простейшая 10-стадийная математическая модель, описывающая период и свойства автоколебаний скорости реакции окисления метана с учетом процессов окисления–восстановления катализатора и изменения его температуры. Было продемонстрировано, что в данной модели колебания являются термокинетическими, т.е. они невозможны в изотермических условиях, и вариация температуры играет большую роль в их возникновении наряду с процессами окисления–восстановления никелевого катализатора и изменения селективности процес-

метрии (ТГА) совместно с *on line* масс-спектрометрическим анализом газовой фазы [3], *in situ* рентгеновской дифракции и рентгенофазового анализа (РФА) [7] показало, что механизм колебаний скорости реакции окисления CH<sub>4</sub> обусловлен процессами окисления–восстановления никелевого катализатора, причем период низкой активности катализатора соответствует образованию оксида никеля NiO, а состояние с высокой активностью сопровождается полным восстановлением оксида никеля до металлического состояния. Экспериментальные данные, полученные в работах [3, 8, 9] показали, что окисленная поверхность никеля более активна в реакции глубокого окисления метана, а на восстановленной поверхности протекает, в основном, парциальное окисление метана. На основании этих данных в работе [10] была создана простейшая 10-стадийная математическая модель, описывающая период и свойства автоколебаний скорости реакции окисления метана с учетом процессов окисления–восстановления катализатора и изменения его температуры. Было продемонстрировано, что в данной модели колебания являются термокинетическими, т.е. они невозможны в изотермических условиях, и вариация температуры играет большую роль в их возникновении наряду с процессами окисления–восстановления никелевого катализатора и изменения селективности процес-

**Сокращения и обозначения:** ТГА – термогравиметрия; РФА – рентгенофазовый анализ;  $\theta$  – доля покрытой частицами поверхности;  $\theta^*$  – доля свободной поверхности;  $k^0$  – предэкспонента для процессов адсорбции;  $s$  – коэффициент прилипания;  $m$  – молекулярная масса;  $k_B$  – константа Больцмана;  $T_g$  – температура газа;  $N_S$  – число адсорбционных центров на единице площади катализатора;  $E$  – энергия активации;  $T_C$  – температура катализатора;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $N_A$  – число Авогадро;  $W$  – вес катализатора;  $S_C$  – площадь поверхности катализатора;  $C_p$  – теплоемкость катализатора;  $h$  – эффективный коэффициент теплообмена между катализатором и газом;  $\Delta H$  – тепловой эффект;  $t$  – время;  $P$  – давление;  $V$  – объем реактора;  $F$  – скорость потока.

са. Однако в позднем исследовании автоколебаний скорости реакции окисления метана импульсным методом обнаружено, что вышеуказанная реакция имеет “эффект памяти”, т.е. система запоминает состояние катализатора после каждого импульса и сохраняет его в потоке инертного газа до следующего импульса. Таким образом, удалось постоянно поступающую в реактор реакционную смесь заменить на подачу последовательности отдельных одинаковых импульсов реакционной смеси в течение достаточного времени. Это позволило отследить весь цикл колебания, а по изменению формы импульса—отклика сделать выводы о природе протекающих процессов на различных стадиях колебательного цикла [11]. Наблюдение таких “модулированных колебаний” показало, что изменение температуры не играет решающей роли в возникновении колебаний скорости реакции окисления метана, обнаруженных экспериментально. В данном случае колебания появляются вследствие периодических процессов окисления—восстановления никелевого катализатора и являются кинетическими колебаниями. Математическая модель кинетических колебаний в реакции окисления метана за счет периодического окисления—восстановления никелевого катализатора была создана в работе [12]. Модель состояла из 18 стадий и воспроизводила колебания скорости реакции окисления метана на никеле при реальных значениях констант. Недостаток модели заключается в том, что период расчетных колебаний был в 100 раз меньше, чем период колебаний скорости реакции окисления метана, полученных в эксперименте.

Несмотря на то, что наблюдаемые до настоящего времени колебания скорости реакции окисления метана на никеле возникают только в области периодического окисления—восстановления катализатора, вопрос о существовании термодинамических колебаний в данной системе представляет несомненный интерес. Настоящая работа посвящена теоретическому анализу возможности возникновения колебаний скорости реакции окисления метана на никеле в условиях, когда периодические процессы окисления—восстановления катализатора не протекают.

## 2. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА НА НИКЕЛЕ

### 2.1. Механизм реакции

В основе математической модели лежит механизм реакции окисления метана, предложенный в работе [13] на основании экспериментального изучения протекания реакции окисления метана на промышленном никелевом катализаторе. Механизм реакции включает в себя стадии адсорбции и десорбции ряда веществ, а также поверх-

ностные стадии, которые показаны в табл. 1. Здесь также представлены параметры, тепловые эффекты и выражения скорости каждой стадии. Значения теплоты адсорбции адсорбированных частиц, тепловых эффектов и энергии активации для всех соответствующих стадий были определены в работе [13] как экспериментально, так и на основе метода единичного индекса связи — квадратичного экспоненциального потенциала (UBI-QEP) [14]. Покрытие поверхности частицами типа **a** обозначено через  $\theta_a$ , где  $\theta^*$  — доля свободной поверхности,  $\theta^* = 1 - \sum_a \theta_a$ . Предэкспоненты для процессов адсорбции  $k_i^0$  ( $i = 1..12$ ) определяли из кинетической теории газов по формуле:

$$k_i^0 = s_i (2\pi m_i k_B T_g)^{-0.5} (N_S)^{-1},$$

где  $s_i$  — коэффициент прилипания;  $m_i$  — молекулярная масса, кг;  $k_B$  — константа Больцмана, Дж/К;  $T_g$  — температура газа;  $N_S$  — число адсорбционных центров на единице площади катализатора,  $2.66 \times 10^{-9}$  моль/см<sup>2</sup>. Расчеты проводили для литературных значений коэффициента прилипания метана 0.008 [15] и кислорода 0.01 [16]. Значения остальных констант скоростей стадий  $k_i$  вычисляли из уравнения Аррениуса:

$$k_i = k_i^0 \exp(-E_i/RT_c),$$

где  $k_i^0$  — предэкспонента, с<sup>-1</sup>;  $E_i$  — энергия активации, Дж/моль;  $T_c$  — температура катализатора, К;  $R$  — универсальная газовая постоянная, Дж моль<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup>.

Система обыкновенных дифференциальных уравнений, описывающая изменение покрытий поверхности всех веществ, которая соответствует элементарным стадиям, перечисленным в табл. 1, имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \dot{\theta}_{CH_4} &= r_1 - r_2 - r_3 + r_4, \\ \dot{\theta}_{CH_3} &= r_3 - r_4 - r_5 + r_6, \\ \dot{\theta}_{CH_2} &= r_5 - r_6 - r_7 + r_8, \\ \dot{\theta}_{CH} &= r_7 - r_8 - r_9 + r_{10}, \\ \dot{\theta}_C &= r_9 - r_{10} - r_{14} + r_{15}, \\ \dot{\theta}_H &= r_3 - r_4 + r_5 - r_6 + r_7 - r_8 + r_9 - \\ &\quad - r_{10} - 2r_{11} - r_{20} + r_{21} - r_{22} + r_{23}, \\ \dot{\theta}_O &= 2r_{12} - 2r_{13} - r_{14} + r_{15} - r_{17} + r_{18} - r_{20} + r_{21}, \\ \dot{\theta}_{CO} &= r_{14} - r_{15} - r_{16} - r_{17} + r_{18}, \\ \dot{\theta}_{OH} &= r_{20} - r_{21} - r_{22} + r_{23}, \\ \dot{\theta}_{CO_2} &= r_{17} - r_{18} - r_{19}, \\ \dot{\theta}_{H_2O} &= r_{22} - r_{23} - r_{24}. \end{aligned} \quad (1)$$

Таблица 1. Элементарные стадии процесса окисления метана на никелевом катализаторе

$k$	Стадия механизма	$k_0, 1/c$	$E, \text{кДж/моль}$	$\Delta H, \text{Дж/моль}$	$r_k$
1	$\text{CH}_4 + \text{Ni} \rightarrow [\text{CH}_4]$	10.28	0	12.56	$p_{\text{CH}_4} k_1 \theta^*$
2	$[\text{CH}_4] \rightarrow \text{CH}_4 + \text{Ni}$	$8.700 \times 10^{15}$	37.5	-12.56	$k_2 \theta_{\text{CH}_4}$
3	$[\text{CH}_4] + \text{Ni} \rightarrow [\text{CH}_3] + [\text{H}]$	$4.096 \times 10^{12}$	55.8	0	$k_3 \theta_{\text{CH}_4} \theta^*$
4	$[\text{CH}_3] + [\text{H}] \rightarrow [\text{CH}_4] + \text{Ni}$	$3.830 \times 10^{13}$	63.4	0	$k_4 \theta_{\text{CH}_3} \theta_{\text{H}}$
5	$[\text{CH}_3] + \text{Ni} \rightarrow [\text{CH}_2] + [\text{H}]$	$4.096 \times 10^{15}$	98.1	41.87	$k_5 \theta_{\text{CH}_3} \theta^*$
6	$[\text{CH}_2] + [\text{H}] \rightarrow [\text{CH}_3] + \text{Ni}$	$8.219 \times 10^{14}$	57.2	-41.87	$k_6 \theta_{\text{CH}_2} \theta_{\text{H}}$
7	$[\text{CH}_2] + \text{Ni} \rightarrow [\text{CH}] + [\text{H}]$	$9.842 \times 10^{15}$	95.2	-104.67	$k_7 \theta_{\text{CH}_2} \theta^*$
8	$[\text{CH}] + [\text{H}] \rightarrow [\text{CH}_2] + \text{Ni}$	$2.599 \times 10^{16}$	81.0	104.67	$k_8 \theta_{\text{CH}} \theta_{\text{H}}$
9	$[\text{CH}] + \text{Ni} \rightarrow [\text{C}] + [\text{H}]$	$2.628 \times 10^{12}$	21.9	71.18	$k_9 \theta_{\text{CH}} \theta^*$
10	$[\text{C}] + [\text{H}] \rightarrow [\text{CH}] + \text{Ni}$	$4.522 \times 10^{15}$	157.9	-71.18	$k_{10} \theta_{\text{C}} \theta_{\text{H}}$
11	$[\text{H}] + [\text{H}] \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{Ni}$	$6.756 \times 10^{11}$	95.2	-91.86	$k_{11} (\theta_{\text{H}})^2$
12	$\text{O}_2 + 2\text{Ni} \rightarrow 2[\text{O}]$	39.64	1.5	440.0	$p_{\text{O}_2} k_{12} (\theta^*)^2$
13	$2[\text{O}] \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{Ni}$	$3.139 \times 10^{12}$	468.9	-440.0	$k_{13} (\theta_{\text{O}})^2$
14	$[\text{C}] + [\text{O}] \rightarrow [\text{CO}] + \text{Ni}$	$9.044 \times 10^{14}$	148.1	-144.03	$k_{14} \theta_{\text{C}} \theta_{\text{O}}$
15	$[\text{CO}] + \text{Ni} \rightarrow [\text{C}] + [\text{O}]$	$4.655 \times 10^{14}$	116.2	144.03	$k_{15} \theta_{\text{CO}} \theta^*$
16	$[\text{CO}] \rightarrow \text{CO} + \text{Ni}$	$3.560 \times 10^{11}$	111.2	-144.86	$k_{16} \theta_{\text{CO}}$
17	$[\text{CO}] + [\text{O}] \rightarrow [\text{CO}_2] + \text{Ni}$	$5.320 \times 10^{10}$	123.6	-43	$k_{17} \theta_{\text{CO}} \theta_{\text{O}}$
18	$[\text{CO}_2] + \text{Ni} \rightarrow [\text{CO}] + [\text{O}]$	$1.234 \times 10^{15}$	89.3	43	$k_{18} \theta_{\text{CO}_2} \theta^*$
19	$[\text{CO}_2] \rightarrow \text{CO}_2 + \text{Ni}$	$6.440 \times 10^7$	25.9	-62.0	$k_{19} \theta_{\text{CO}_2}$
20	$\text{O} + \text{H} \rightarrow \text{OH} + \text{Ni}$	$1.051 \times 10^{15}$	104.3	-5.86	$k_{20} \theta_{\text{O}} \theta_{\text{H}}$
21	$[\text{OH}] + \text{Ni} \rightarrow [\text{O}] + [\text{H}]$	$5.985 \times 10^{11}$	29.6	5.86	$k_{21} \theta_{\text{OH}} \theta^*$
22	$[\text{H}] + [\text{OH}] \rightarrow [\text{H}_2\text{O}] + [\text{Ni}]$	$4.921 \times 10^{11}$	41.5	60.29	$k_{22} \theta_{\text{OH}} \theta_{\text{H}}$
23	$[\text{H}_2\text{O}] + [\text{Ni}] \rightarrow [\text{H}] + [\text{OH}]$	$9.762 \times 10^{12}$	92.9	-60.29	$k_{23} \theta_{\text{H}_2\text{O}} \theta^*$
24	$[\text{H}_2\text{O}] \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Ni}$	$3.730 \times 10^{12}$	60.7	-46.05	$k_{24} \theta_{\text{H}_2\text{O}}$

**Таблица 2.** Значения параметров процесса, используемые в расчетах

Параметр	Обозначение	Величина	Размерность
Вес катализатора	$W$	0.124	г
Площадь катализатора	$S_c$	0.38	см <sup>2</sup>
Теплоемкость катализатора	$C_p$	0.75	Дж г <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>
Коэффициент теплообмена между катализатором и газом	$h$	0.025	Дж с <sup>-1</sup> см <sup>-2</sup> К <sup>-1</sup>
Объем реактора	$V$	0.085	см <sup>3</sup>
Скорость потока	$F$	0.33	см <sup>3</sup> /с

При выбранных значениях параметров, приведенных в табл. 1, в модели (1) колебательные режимы обнаружены не были, и при изотермическом протекании процесса наблюдалось устойчивое состояние.

### 2.2. Термокинетические колебания

Для изучения протекания реакции окисления метана в неизотермических условиях к системе уравнений (1) было добавлено уравнение (2), описывающее изменение температуры катализатора ( $T_c$ ):

$$\dot{T}_c = \alpha(T_g - T_c) + \beta \sum_k r_k \Delta H_k, \quad (2)$$

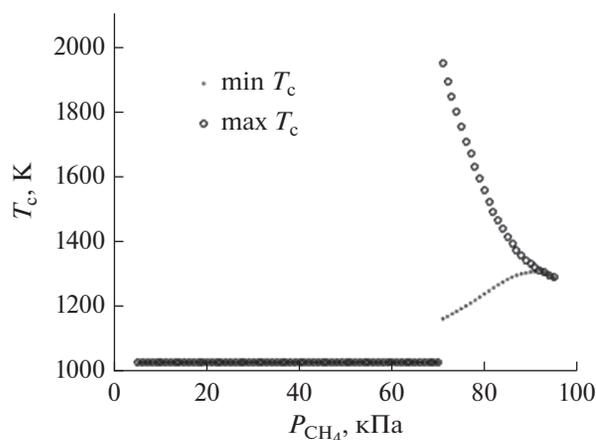
где  $a = hS_c/(WC_p)$ ,  $\beta = (S_c N_S / N_A) / (WC_p)$ ;  $N_A$  – число Авогадро, моль<sup>-1</sup>;  $W$  – вес катализатора;  $S_c$  – площадь поверхности катализатора;  $C_p$  – теплоемкость катализатора;  $h$  – эффективный коэффициент теплообмена между катализатором и газом;  $\Delta H_k$  – тепловой эффект стадии  $k$ .

Численные значения параметров, используемые в расчетах, соответствовали условиям экспериментального исследования колебаний скорости реакции окисления на никеле, проведенном в работе [3] (табл. 2).

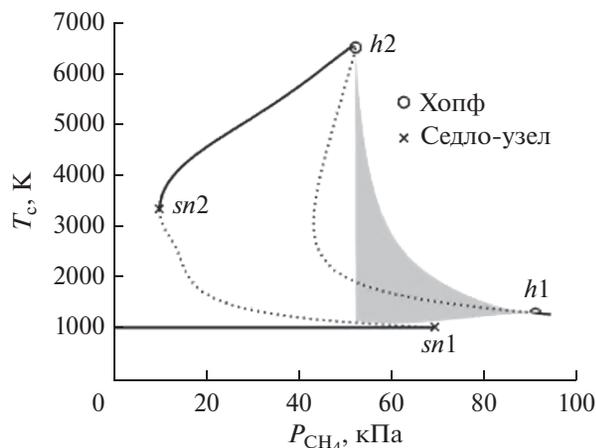
Для анализа динамического поведения модели (1), (2) было выбрано так называемое “нулевое” начальное условие, в котором при  $t = 0$  все степени покрытия поверхности равны нулю, а температура катализатора  $T_c$  равна температуре газа  $T_g$ . Для краткости такую траекторию с нулевыми начальными данными будем называть “нулевой” траекторией.

На рис. 1 показаны графики зависимости значений минимальной и максимальной температуры катализатора от давления метана, установившиеся после достаточно долгого времени (100 с) на нулевой траектории системы (1), (2). Видно,

что при давлениях меньше 71 кПа и больше 92 кПа минимальные и максимальные значения температуры совпадают, а в интервале от 71 до 92 кПа расходятся. Можно предположить, что в интервале 71–92 кПа возникают колебания температуры, а вне его устанавливается стационарное состояние. Это предположение подтверждается бифуркационной диаграммой стационарного решения, показанной на рис. 2. Для построения бифуркационной диаграммы в качестве начального приближения взято установившееся решение на нулевой траектории при  $P_{CH_4} = 95$  кПа. Затем численно получено решение для стационарного состояния системы (1), (2), и это стационарное решение продолжено по параметру  $P_{CH_4}$ . Из рис. 2 видно, что при движении вдоль кривой со стороны больших давлений метана первой встречается бифуркация Андронова–Хопфа в точке  $h_1$  ( $P_{CH_4} = 91.737$  кПа). В этой точке



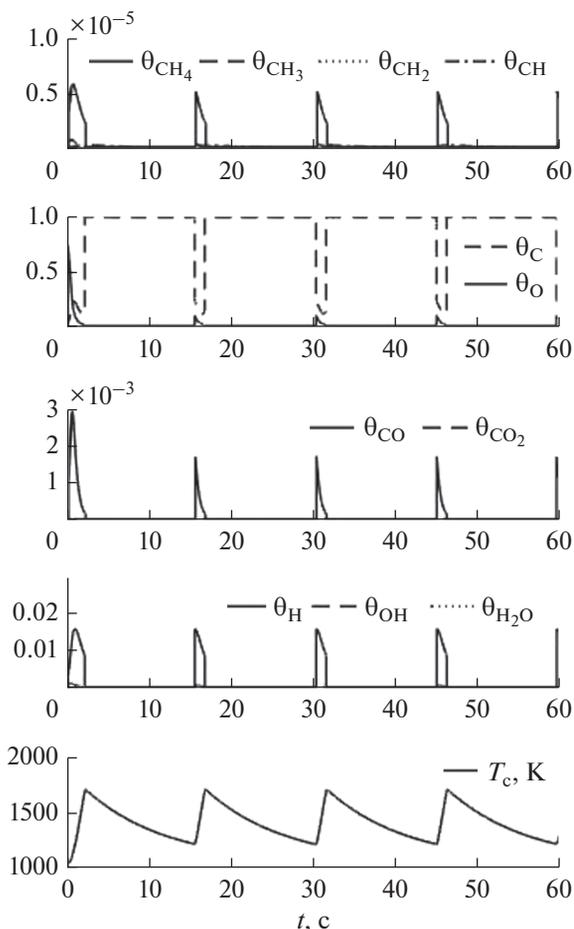
**Рис. 1.** Установившиеся значения минимума и максимума температуры катализатора на “нулевой” траектории в зависимости от давления метана при фиксированных давлении кислорода 25.331 кПа и температуре газа 1023 К.



**Рис. 2.** Бифуркационная диаграмма стационарного решения: сплошная линия – устойчивое, точечная – неустойчивое стационарное состояние. Точки бифуркации:  $h_1$ ,  $h_2$  – бифуркация Андронова–Хопфа,  $sn_1$ ,  $sn_2$  – седло-узловая бифуркация.

устойчивое стационарное состояние становится неустойчивым, и рождается устойчивый предельный цикл. Следующей важной бифуркацией стационарного решения является еще одна бифуркация Андронова–Хопфа в точке  $h_2$  ( $P_{\text{CH}_4} = 52.644$  кПа). В этой точке стационарное решение становится устойчивым, и исчезает предельный цикл. Таким образом, в интервале давлений метана между точками  $h_1$  и  $h_2$  существует устойчивый предельный цикл, т.е. устойчивое периодическое решение. Наконец, последняя важная бифуркация – седло-узловая – происходит в точке  $sn_1$  ( $P_{\text{CH}_4} = 70.120$  кПа), после которой устанавливается устойчивое стационарное состояние. В этом состоянии вся поверхность катализатора покрыта кислородом, реакция окисления метана не протекает, и температура катализатора равна температуре газа.

Из сравнения рис. 1 и 2 следует, что нулевое начальное условие принадлежит области притяжения предельного цикла в интервале давлений метана, заключенному между точками бифуркаций  $sn_1$  и  $h_1$ . В этом интервале давлений метана возникают колебательные режимы. Вне данного интервала нулевая траектория стремится к соответствующей устойчивой ветви стационарного состояния. Левее точки седло-узловой бифуркации  $sn_1$  периодическое решение, так же, как и ветвь стационарных состояний между точками  $h_2$  и  $sn_2$ , теряют физический смысл из-за слишком высокой температуры катализатора. Отметим также, что здесь рассмотрены только те аттракторы, области притяжения которых содержат нулевые начальные данные. В 12-мерной системе (1),



**Рис. 3.** Периодическое изменение степеней покрытия поверхности всех веществ, которые соответствуют элементарным стадиям, перечисленным в табл. 1, рассчитанным с помощью системы (1), (2) при  $P_{\text{CH}_4} = 76$  кПа,  $P_{\text{O}_2} = 25.3$  кПа,  $T_g = 1023$  К.

(2) вполне возможно существование других нетривиальных аттракторов.

На рис. 3 показаны графики численного решения системы (1), (2), где представлены колебания степени покрытия поверхности никеля всеми адсорбированными веществами, а также температуры катализатора. Амплитуды колебаний покрытий поверхности никеля промежуточными веществами  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}$ ,  $\text{OH}$ , а также покрытия поверхности  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  малы. Максимальная амплитуда колебаний наблюдается для изменения степени покрытия поверхности атомами углерода. Из рисунка видно, что большую часть периода колебаний система находится в состоянии, когда вся поверхность катализатора покрыта углеродом. В короткие промежутки времени концентрация углерода на поверхности падает, а концен-

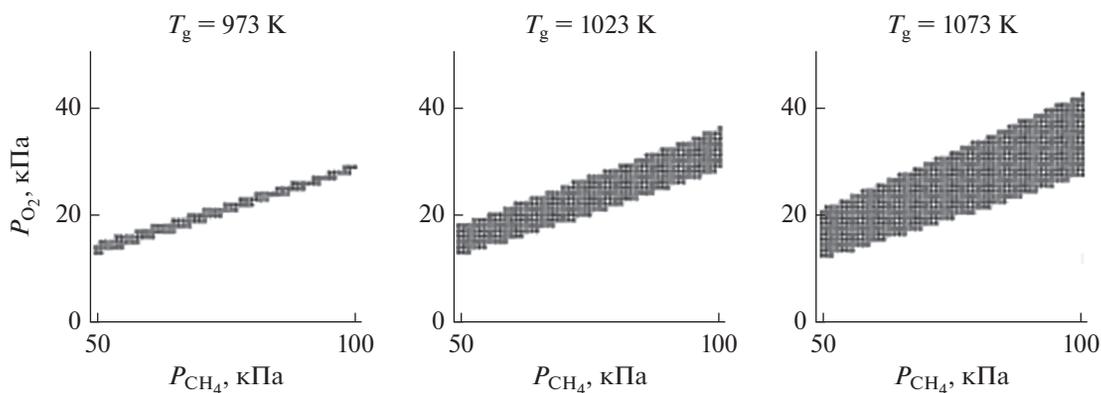


Рис. 4. Области колебательных решений на плоскости давлений метана и кислорода для разных  $T_g$ .

трации адсорбированных кислорода, СО и водорода растут. В это время происходит рост температуры, а амплитуда колебаний температуры достигает 500 К.

На рис. 4 представлены области колебаний на плоскости давлений  $P_{CH_4}$  и  $P_{O_2}$  при трех значениях температуры газа. Для значения давлений  $P_{CH_4}$  и  $P_{O_2}$  из каждой заштрихованной области нулевая траектория выходит на периодическое решение. Из рисунка видно, что с ростом температуры газа размер области колебаний увеличивается. На рис. 5 показано влияние температуры газа на колебания при фиксированных давлениях реагирующих веществ. Из рисунка следует, что при повышении  $T_g$  частота колебаний уменьшается, а амплитуда колебаний температуры практически не меняется. При фиксированной  $T_g$  свойства колебаний зависят от отношения парциальных давлений метана и кислорода в реакционной смеси  $p =$

$= P_{O_2}/P_{CH_4}$ . Колебания существуют в некотором интервале  $p_1 < p < p_2$ . Вблизи границы  $p_1$ , соответствующей бифуркации Андронова–Хопфа колебания имеют высокую частоту и малую амплитуду. При приближении к другой границе интервала колебаний  $p_2$ , где происходит седло-узловая бифуркация, амплитуда колебаний становится большой, а частота колебаний уменьшается.

### 2.3. Колебательный режим в реакторе идеального смешения

Для изучения поведения реакции окисления метана в газовой фазе система уравнений (1) и (2) была добавлена уравнениями (3), описывающими изменение парциальных давлений  $CH_4$ ,  $O_2$ ,  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  и  $H_2O$  в реакторе идеального смешения.

$$\begin{aligned} \dot{p}_{CH_4} &= (P_{CH_4} - p_{CH_4})/\tau - \gamma(r_1 - r_2), \\ \dot{p}_{O_2} &= (P_{O_2} - p_{O_2})/\tau - \gamma(r_{12} - r_{13}), \\ \dot{p}_{CO} &= -p_{CO}/\tau + \gamma r_{16}, \\ \dot{p}_{CO_2} &= -p_{CO_2}/\tau + \gamma r_{19}, \\ \dot{p}_{H_2O} &= -p_{H_2O}/\tau + \gamma r_{24}. \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь  $p_{CH_4}$ ,  $p_{O_2}$ ,  $p_{CO}$ ,  $p_{CO_2}$ ,  $p_{H_2O}$  — давления  $CH_4$ ,  $O_2$ ,  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  и  $H_2O$  в реакторе. Параметры  $\gamma$  и  $\tau$  определяются как  $\gamma = RT_g N_S S_c V^{-1}$  и  $\tau = V/F$ ;  $V$  — объем реактора;  $F$  — скорость потока.

Динамическое поведение самого реактора существенно влияет на свойства термокинетических колебаний. На рис. 6 показана бифуркационная диаграмма стационарного решения системы (3) в зависимости от величины  $\tau$  для значений параметров, при которых в системе (2) нулевая траектория выходит на предельный цикл. Из рисунка видно, что колебания в реакторе наблюдаются только при малых временах контакта, и при  $\lg(\tau) = -2.364$  на приведенном стационарном ре-

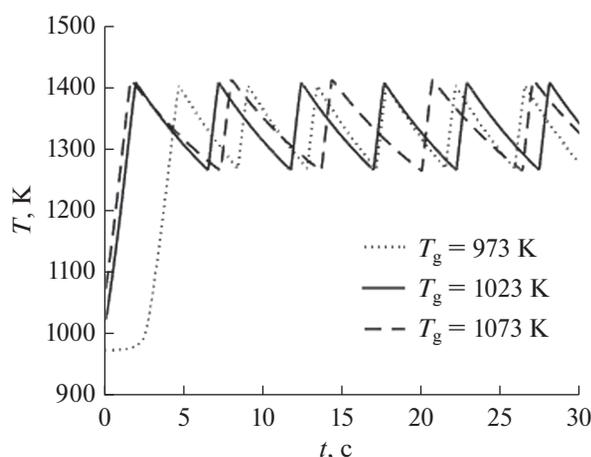
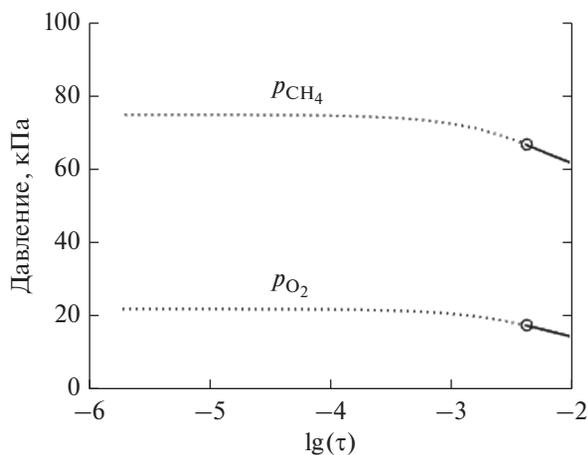


Рис. 5. Изменение колебаний температуры катализатора в зависимости от  $T_g$ ;  $P_{CH_4} = 75$  кПа,  $P_{O_2} = 22$  кПа.



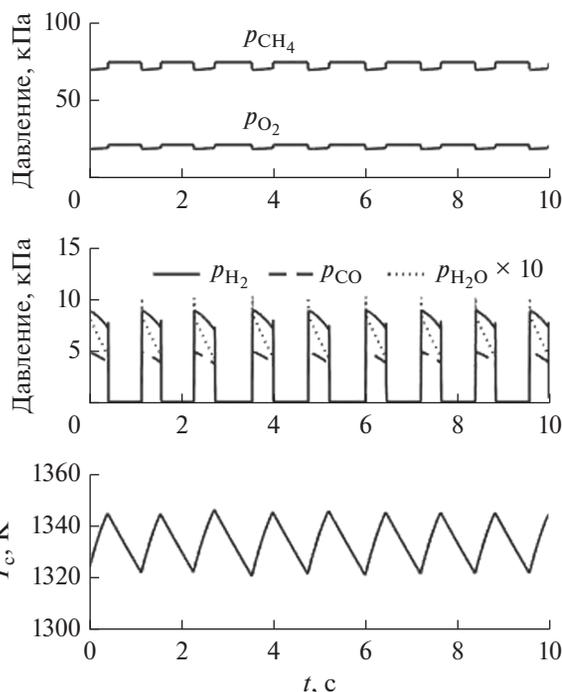
**Рис. 6.** Стационарные давления реагентов в реакторе в зависимости от  $\lg(\tau)$ : сплошная линия – устойчивое решение, точечная линия – неустойчивое решение, о – точка бифуркации Андронова–Хопфа ( $\lg(\tau) = -2.364$ );  $p_{\text{CH}_4} = 75$  кПа,  $p_{\text{O}_2} = 22$  кПа,  $T_g = 1023$  К.

шении происходит бифуркация Андронова–Хопфа, справа от которой стационарное решение устойчиво.

На рис. 7 представлены колебания давлений как исходных веществ  $\text{CH}_4$  и  $\text{O}_2$ , так и продуктов реакции  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Давление  $\text{CO}_2$  в расчетах было меньше  $2 \times 10^{-5}$  Па, поэтому на рисунке не показано. Из рисунка следует, что основными продуктами в ходе термокинетических колебаний являются  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$ , которые колеблются в одной фазе.

### 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изучение полученных в модели (1), (2) колебательных режимов позволило сделать вывод, что причиной возникновения колебаний является конкуренция между процессами десорбции и диссоциации  $\text{CH}_4$ . При высокой температуре скорость диссоциации метана преобладает над скоростью его десорбции, и поверхность покрывается углеродом. Активность катализатора и скорости экзотермических стадий уменьшаются, температура никеля падает. При более низкой температуре скорость десорбции метана начинает преобладать над скоростью его диссоциации за счет меньшей энергии активации стадии десорбции метана. Поверхность никеля освобождается от углерода, и увеличивается скорость адсорбции кислорода. При возрастании концентрации кислорода на поверхности происходит ускорение экзотермических стадий процесса, и температура катализатора повышается. При более высокой температуре поверхность никеля опять покрыва-



**Рис. 7.** Колебания давлений исходных веществ, продуктов реакции и температуры при  $\lg(\tau) = -3.1$ .

ется углеродом, и цикл колебаний замыкается. Таким образом, изменение температуры катализатора и периодическая блокировка поверхности углеродом играют решающую роль в возникновении колебательного режима, и данные колебания могут быть отнесены к классу термокинетических колебаний.

Надо отметить, что термин “термокинетические колебания” был введен Д.А. Франком-Каменецким для колебательных режимов, возникающих в результате взаимодействия подачи реакционной смеси в реактор идеального смешения и экзотермической реакции [17]. Такие колебания возможны при протекании газофазных реакций [18] и реакций в жидкой фазе [19]. В гетерогенных каталитических системах такие “тривиальные” термокинетические колебания невозможны из-за большой теплоемкости катализатора [20, 21]. Однако, если в системе протекают сторонние процессы, влияющие на активность катализатора, то в гетерогенных каталитических системах могут возникать “сложные” термокинетические колебания [22]. Впервые возможность появления сложных термокинетических колебаний в гетерогенном катализе была показана в работе [23], где анализировалась абстрактная математическая модель для реакции окисления водорода на нанесенном катализаторе, содержащем 0.4% Pt. Простейшая модель состояла из уравнения для изменения температуры катализатора и уравнения для поверхностного оксида Pt, блокирующего по-

верхность. При повышении температуры скорость реакции окисления водорода возрастала, и происходил переход из кинетической в диффузионную область протекания реакции. Концентрация водорода у поверхности катализатора уменьшалась, концентрация кислорода увеличивалась, и происходила блокировка поверхности поверхностным окислом платины. В результате данного процесса скорость реакции снижалась, температура падала, диффузионный режим протекания реакции сменялся на кинетический. В этих условиях концентрация водорода у поверхности катализатора возрастала, и происходило восстановление поверхностного окисла Pt. В результате данного процесса температура катализатора повышалась, снова осуществлялся переход в диффузионную область, где происходило образование поверхностного окисла, и цикл колебаний замыкался.

Другая абстрактная математическая модель термокинетических колебаний была предложена в работе [24] для моделирования сложных колебаний в реакции CO и NO на нанесенном Pd-катализаторе. В этом случае авторы предполагали, что с ростом температуры катализатора происходила блокировка поверхности Pd атомами азота, в результате которой скорость реакции и температура катализатора падали. При более низкой температуре скорость десорбции N<sub>2</sub> преобладала над скоростью диссоциации NO, и происходила деблокировка поверхности Pt. Надо отметить, что обе указанные выше модели были упрощенными, и термокинетические колебания возникали в них при абстрактных параметрах процесса. В связи с этим предлагаемая в настоящей работе математическая модель представляет несомненный интерес, поскольку показывает возможность возникновения термокинетических колебаний в модели, описывающей при реальных значениях параметров окисление метана на промышленном никелевом катализаторе. Результаты, представленные на рис. 7, демонстрируют, что экспериментально такие колебания могут наблюдаться только при малых временах контакта в условиях, когда образуются продукты парциального окисления. Именно эти условия представляют значительный интерес при проведении реакции окисления метана на промышленных катализаторах [25].

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Термокинетические колебания в реакции окисления метана на никеле могут возникать при реальных значениях параметров при малых временах контакта. Механизм возникновения данных колебаний обусловлен периодической блокировкой поверхности никеля углеродом и ее последующей очисткой за счет удаления углерода с поверхности катализатора.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания № 122040500058-1

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Slinko M.M., Jaeger N.* Appendix-Oscillatory Heterogeneous Catalytic Systems // *Catal. Today.* 2005. V. 105. P. I–II.
2. *Слинько М.М., Makeev A.G.* // *Кинетика и катализ.* 2020. Т. 61. № 4. С. 1.
3. *Bychkov V.Yu., Tyulenin Yu.P., Korchak V.N., Artekar E.L.* // *Appl. Catal. A: Gen.* 2006. V. 304. P. 21.
4. *Zhang X., Hayward D.O., Mingos D.M.P.* // *Catal. Lett.* 2003. V. 86. P. 235.
5. *Zhang X., Hayward D.O., Mingos D.M.P.* // *Catal. Lett.* 2002. V. 83 P. 149.
6. *Сараев А.А., Косолобов С.С., Каичев В.В., Бухтияров В.И.* // *Кинетика и катализ.* 2015. Т. 56. № 5. С. 606
7. *Saraev A.A., Vinokurov Z.S., Kaichev V.V., Shmakov A.N., Bukhtiyarov V.I.* // *Catal. Sci. Technol.* 2017. V. 7. P. 1646.
8. *Hu Y.H., Ruckenstein E.* // *J. Phys. Chem. A.* 1998. V. 102. P. 10568.
9. *Jin R., Chen Y., Li W., Cui W., Ji Y., Yu C., Jiang Y.* // *Appl. Catal. A: Gen.* 2000. V. 201. P. 71.
10. *Slinko M.M., Korchak V.N., Peskov N.V.* // *Appl. Catal. A: Gen.* 2006. V. 303. P. 258.
11. *Bychkov V.Y., Tyulenin Y.P., Slinko M.M., Gorenberg A.Ya., Korchak V.N.* // *Catal. Lett.* 2017. V. 147. P. 2664.
12. *Lashina E.A., Kaichev V.V., Saraev A.A., Ustugov V.V., Chumakova N.A., Chumakov G.A., Bukhtiyarov V.I.* // *J. Phys. Chem. A.* 2017. V. 121. P. 6874.
13. *Delgado K.H., Maier L., Tischer S., Zellner A., Stotz H., Deutschmann O.* // *Catalysts.* 2015. V. 5. P. 871.
14. *Шусторович Е.М., Зейгарник А.В.* // *Ж. Физ. Химии.* 2006. Т. 80. С. 8.
15. *Sault A.G., Goodman D.W.* // *J. Chem. Phys.* 1988. V. 88. P. 7232.
16. *Stuckless J.T., Wartnaby C.E., Al-Sarraf N., Dixon-Warren St.J.B., Kovar M., King D.A.* // *J. Chem. Phys.* 1997. V. 106. P. 2012.
17. *Франк-Каменецкий Д.А.* Диффузия и теплопередача в химической кинетике. Москва: Наука, 1967.
18. *Gray P., Scott S.K.* Chemical Oscillations and Instabilities: Nonlinear Chemical Kinetics. Oxford: Oxford University Press, 1990.
19. *Chang M., Schmitz R.A.* // *Chem. Eng. Sci.* 1975. V. 30. P. 21.
20. *Слинько М.Г.* // *Кинетика и Катализ,* 1960. Т. 1. С. 153.
21. *Ray W.H., Hastings S.P.* // *Chem. Eng. Sci.* 1980. V. 35. P. 589.

22. *Slinko M.M., Jaeger N.I.* // Stud. Surf. Sci. Catal. 1994. V. 86. P. 1.
23. *Wicke E., Kummann P., Keil W., Schiefler J.* // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1980. V. 84. P. 315.
24. *Schüth F., Song X., Schmidt L.D., Wicke E.* // J. Phys. Chem. 1990. V. 92. P. 745.
25. *Hickman D.A., Schmidt L.D.* // J. Catal. 1992. V. 138. P. 267.

## On the Possibility of Thermokinetic Oscillations in the Reaction of Methane Oxidation on Nickel

N. V. Peskov<sup>1</sup> and M. M. Slinko<sup>2</sup>, \*

<sup>1</sup>*Moscow State University named after M.V. Lomonosov, Faculty of Computational Mathematics and Cybernetics, Leninskie Gory, Moscow, 119992 Russia*

<sup>2</sup>*Semenov Institute of Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, Kosygin str., 4, Moscow, 119991 Russia*

\**e-mail: slinko@polymer.chph.ras.ru*

The paper demonstrates the possibility of occurrence of thermokinetic oscillations during the methane oxidation on a nickel industrial catalyst at real values of the parameters. It is shown that reaction rate oscillations can originate under the conditions of short contact times and in the region where periodic oxidation–reduction processes do not occur. The origin of these thermokinetic oscillations is the periodic blocking of the surface with carbon and its cleaning by removing carbon from the catalyst surface.

**Ключевые слова:** thermokinetic oscillations, mathematical modeling, bifurcation analysis, methane oxidation, Ni