

ІНСТИТУТ
ФІЗИКИ
КОНДЕНСОВАНИХ
СИСТЕМ

ICMP-05-18U

Гуменюк Й.А.

ПІДХІД МІКРОКІНЕТИЧНОГО МОДЕЛЮВАННЯ В
ГЕТЕРОГЕННОМУ КАТАЛІЗІ

УДК: 66.097, 66.097.3-039.672

РАС: 82.65.+r; 82.20.Db

Підхід мікрокінетичного моделювання в гетерогенному каталізі

Гуменюк Й.А.

Анотація. Представлено огляд робіт про підхід мікрокінетичного моделювання в теорії гетерогенного каталізу. Коротко викладено основні принципи мікрокінетичного моделювання, загальні уявлення про механізми каталітичних процесів, прості методи оцінки констант швидкості мікрореакцій, а також наближення і моделі, які найчастіше застосовуються в мікрокінетичному моделюванні процесів гетерогенного каталізу.

Microkinetic simulation approach in heterogeneous catalysis

Humenyuk Y.A.

Abstract. A survey of works related to the approach of microkinetic simulation in the theory of heterogeneous catalysis is presented. We shortly give main principles of microkinetic simulations, general ideas of mechanisms of catalytic processes, and simple methods for evaluation of rate constants. Approximations and models mainly used in microkinetic simulations of processes of heterogeneous catalysis are presented as well.

Зміст

1. Вступ	2
2. Принципи мікрокінетичного моделювання	3
2.1. Мікрокінетичний аналіз	3
2.2. Каталітико-реакційний синтез	4
2.3. Простий приклад	6
3. Механізми реакцій	7
3.1. Основні типи механізмів	7
3.2. Загальні властивості механізму	8
4. Оцінки констант швидкості мікрореакцій	9
4.1. Теорія зіткнень	9
4.2. Теорія перехідного стану	11
5. Основні наближення та моделі мікрокінетичного моделювання	13
5.1. Наближення	13
5.2. Моделі мікрокінетичного моделювання	15
6. Кінетичне Монте-Карло	16
7. Висновки	17

1. Вступ

Підхід мікрокінетичного моделювання виник безпосередньо з потреб промислового каталізу, головною ціллю якого є пошук і відбір каталітичних матеріалів та умов, при яких протікають реакції, котрі в найбільшій мірі дозволяють отримувати активні та селективні каталізатори. Каталізатори старого зразка, побудовані на базі феноменологічного підходу і на хімічній інтуїції давно вже не задовольняють сучасних потреб і вимог. Мікрокінетичний підхід, об'єднуючи в собі експериментальні дослідження, теоретичні результати і напівемпіричні дані, дозволяє у великій мірі послідовно і обґрунтовано вирішувати актуальні проблеми пошуку нових типів каталізаторів, детального дослідження механізмів каталітичних процесів, вибору оптимальних термодинамічних умов протікання тих чи інших каталітичних реакцій, а також проектування і побудови нових типів реакторів [1, 2]. З другого боку підхід дає змогу певним чином структурувати і організувати відомі експериментальні і теоретичні результати в області каталізу, а також, описуючи каталітичні хімічні реакції в термінах елементарних поверхневих мікрореакцій та їх індивідуальних констант швидкості, дозволяє вказувати нові напрямки досліджень в теорії адсорбції, хімічній кінетиці процесів на поверхні, спектроскопії поверхні та інших суміжних областях досліджень.

В рамках підходу мікрокінетичного моделювання можна виділити два етапи, які взаємодоповнюють один одного: мікрокінетичний аналіз і каталітико-реакційний синтез [2]. Суть першого полягає в тому, щоби подати певний каталітичний процес як сукупність елементарних хімічних реакцій (мікрореакцій), що пов'язані з поверхнею каталізатора, разом з динамічними взаємозв'язками між ними і взаємодією з поверхнею під час каталітичного циклу. Каталітико-реакційний синтез полягає в комбінуванні експериментальних і теоретичних даних, що стосуються фізико-хімічних процесів на поверхні чи у приповерхневому шарі з метою послідовно описати, як саме мають бути сформульовані властивості каталізатора, схеми каталітичних реакцій чи умови перебігу процесу, щоби досягти високих виходів конкретних продуктів. На цьому шляху виникають певні труднощі, оскільки доводиться оперувати з набором експериментальних величин з різних областей фізики чи хімії, і до того ж, зазвичай, неповним. Сюди належать характеристики структури каталізатора, склад поверхні, механізми каталітичного процесу, статичні та реакційні проміжні продукти, енергії хімічного зв'язку та реакційні здатності адсорбованих частинок на поверхні кристала.

Відповідно, важлива проблема в дослідженні гетерогенного каталізу полягає в інтерпретації, взаємному узгодженні та узагальненні результатів різних за своєю природою досліджень, щоби створити надійну базу для каталітико-реакційного синтезу. Вона вирішується у такий спосіб, що основні принципи каталітико-реакційного синтезу формулюються і розвиваються на основі мікрокінетичного аналізу каталітичних процесів.

2. Принципи мікрокінетичного моделювання

2.1. Мікрокінетичний аналіз

Основним відправним пунктом в мікрокінетичному аналізі є сформулювати набір елементарних реакцій таким чином, щоби схопити найсуттєвіші хімічні процеси на поверхні, які протікають при каталітичній реакції. Цей набір складає основу запропонованого механізму каталітичного циклу. При цьому не робиться ніяких припущень що до важливості тієї чи іншої мікрореакції чи важливості певного проміжного продукту на поверхні каталізатора. Оцінки швидкостей елементарних реакцій чи величин покриттів поверхні частинками певного сорту мають впливати як наслідок мікрокінетичного аналізу.

Важливо також використовувати різного типу фізичні та хімічні параметри, які здобуваються з незалежних експериментальних вимірювань чи теоретичних розрахунків. До них належать [3-7]:

- коефіцієнти прилипання;
- енергії поверхневого зв'язку;
- передекспонентні коефіцієнти констант швидкості та енергії активації реакцій на поверхні;
- особливості геометрії поверхні;
- густина активних центрів та їхні розміри.

Кінетичні параметри, що використовуються в мікрокінетичному аналізі, приносять найбільшу користь, якщо вони пов'язані з фундаментальними фізичними чи хімічними уявленнями. Наприклад, для оцінки передекспонентних коефіцієнтів констант швидкості можна застосувати теорію зіткнень або теорію перехідного стану (transition-state theory). І хоч вони не надто добре годяться для оцінювання даних параметрів, але принаймні дають їхні характерні значення. Поряд з ними застосовуються феноменологічні міркування, наприклад, відносно кореляцій, що існують між хімічно подібними мікрореакціями та ін.

На першому кроці мікрокінетичного аналізу експериментальні

дані використовуються для відбору можливих елементарних реакцій. Спектроскопічні дані визначають найважливіші проміжні продукти, адсорбовані на поверхні. Відомості про кінетику мікрореакцій наводять на припущення стосовно головних шляхів розвитку каталітичної реакції. Експерименти з конкурентними ізотопами (метод мічених атомів) дають змогу оцінити відносні швидкості елементарних реакцій. Всі згадані відомості беруться до уваги при формулюванні основних пунктів можливого механізму, після чого проводиться попередній кінетичний аналіз, покликаний перевірити, чи є структура запропонованого механізму достатньо повною для пояснення якісних аспектів спостережуваних на експерименті процесів. Опісля проводиться тестування засадничих припущень, на яких побудовано мікрокінетичну модель, аналізуючи головні висновки, що з неї випливають.

Така побудова фізично реалістичної мікрокінетичної моделі не дає великої певності в успішному поясненні того, що спостерігається в експерименті. Помилкові висновки можуть траплятися через те, що певні важливі властивості чи факти не було враховано чи були невідомі на момент початкового формулювання. І тоді модель потребує перегляду, доповнень, і таким чином дає можливість сформулювати нові експериментальні дослідження.

Головною метою на такому етапі є не пояснення широкого кола експериментів, а лише відтворення найзагальніших тенденцій в експериментальних даних у широкій області фізико-хімічних явищ.

2.2. Каталітико-реакційний синтез

На відміну від давніших спроб, базованих на макроскопічних уявленнях, в сучасному підході до досліджень процесів каталізу вимальовується порівнева ієрархічна процедура, яка забезпечує реалізацію етапу каталітико-реакційного синтезу. В табл. 1 схематично наведено запитання і припущення на кожному з рівнів та відповідні дії [2]. При належному досвіді та хімічній інтуїції можна запропонувати нові каталітичні системи, здійснюючи випробування нових каталізаторів (рівні I і II). Подальше покращення включає в себе дослідження макрокінетики реакції, умов протікання реакції і природу активних центрів (рівні III і IV).

На рівні V визначається природа проміжних продуктів каталітичного процесу за допомогою спектроскопічних методів. Більш кількісну інформацію дають етапи VI-VIII: за допомогою мікрокінетичного аналізу, про який ішла мова раніше, визначаються кінетичні параметри у широкій області досліджень (етап VI), йде пошук повільних

Табл. 1. Ієрархія реалізації каталітико-реакційного синтезу [2].

	Питання	Дія
I	Які типи матеріалів для каталізатора є ефективними?	Тестування каталізаторів
II	Які інші реакції є важливими?	Тестування каталізаторів
III	Які умови перебігу реакцій треба забезпечити?	Дослідження макрокінетики реакцій
IV	Що собою являють активні центри?	Характеризування каталізатора
V	Які проміжні продукти виникають у механізмі реакції?	Спектроскопічні дослідження
VI	Які параметри є важливими для кінетики?	Мікрокінетичний аналіз
VII	Які мікрореакції йдуть повільно?	Мікрокінетичний аналіз
VIII	Яким чином кінетичні параметри зазнають впливу каталізатора?	Мікрокінетичний аналіз різних каталізаторів
IX	Як можна сформулювати новий чи покращений каталізатор?	Хімічна інтуїція на основі мікрокінетичного аналізу

мікрореакцій, які відіграють головну роль у швидкості протікання всього каталітичного процесу (етап VII). На етапі VIII, аналізуючи різні каталітичні системи, стає можливо запропонувати оптимізацію кінетичних параметрів шляхом вибору кращого каталізатора, яка здійснюється на заключному рівні IX, котрий враховує все, що здобуто на попередніх рівнях.

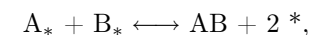
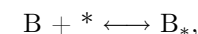
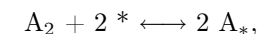
Зазвичай мікрокінетична модель містить певні початково неперевірені припущення стосовно каталітичного процесу, які використовуються для того, щоб запропонувати певну серію експериментів, котрі б дали детальнішу інформацію про окремі аспекти каталітичного циклу з метою вдосконалення самого каталізатора чи зміни в кращий бік умов протікання реакції. Це може стосуватися як ідентифіка-

ції чи покращення кількісних характеристик певних фізико-хімічних властивостей поверхні (напр. активних центрів), так і факторів, що можуть пригашувати ефективність дії каталізатора.

Основне питання, яке треба вирішити на початковій стадії, полягає в тому, який рівень складності механізму достатньо вибрати, щоб описати найсуттєвіші властивості фізико-хімічних процесів на поверхні. З одного боку, це має бути досить детально, щоби будувати на його основі мікрокінетичну модель, здатну відтворити найосновніші характерні експериментальні факти. Однак надлишкові деталі ведуть до певних труднощів у визначенні кінетичних параметрів [2,3]. Тому, в багатьох випадках критерієм вибору рівня складності служать відносно прості, добре вивчені моделі.

2.3. Простий приклад

Після того, як механізм реакції запропоновано в тому чи іншому варіанті, постає задача розв'язування відповідної системи диференціальних рівнянь, що описують цей механізм. Для прикладу, розгляньмо такий механізм, коли на поверхню адсорбуються молекули A_2 і атоми B , відбувається поверхнева реакція і продукт AB зазнає десорбції:



де A_* і B_* позначають адсорбовані атоми, $*$ — вільний адсорбційний центр. У випадку найпростішого опису швидкості цих мікрореакцій пропорційні до тисків p_i газових компонент і до покриттів θ_A , θ_B , θ_* (θ_* — значення покриття вільними активними центрами):

$$r_1 = k_{1+}(p_{A_2}/p_0)\theta_*^2 - k_{1-}\theta_A^2,$$

$$r_2 = k_{2+}(p_B/p_0)\theta_* - k_{2-}\theta_B,$$

$$r_3 = k_{3+}\theta_A\theta_B - k_{3-}(p_{AB}/p_0)\theta_*^2,$$

де $k_{\alpha\pm}$ — константи швидкості прямого (+) і зворотного (–) ходу мікрореакції α , p_0 — тиск у системі при стандартних умовах.

В загальному випадку, коли в нас є G газів, S сортів адсорбату (сюди, як сорт, належать вільні адсорбційні центри) і R мікрореакцій, то швидкість реакції з номером α задається виразами [1]:

$$r_\alpha = r_{\alpha+} - r_{\alpha-},$$

$$r_{\alpha+} = k_{\alpha+} \prod_{i=1, \nu_{\alpha i} < 0}^G (p_i/p_0)^{-\nu_{\alpha i}} \prod_{i=G+1, \nu_{\alpha i} < 0}^{G+S} \theta_i^{-\nu_{\alpha i}},$$

$$r_{\alpha-} = \frac{k_{\alpha+}}{K_{\alpha}} \prod_{i=1, \nu_{\alpha i} > 0}^G (p_i/p_0)^{\nu_{\alpha i}} \prod_{i=G+1, \nu_{\alpha i} > 0}^{G+S} \theta_i^{\nu_{\alpha i}},$$

де $\nu_{\alpha i}$ — коефіцієнти стехіометричної матриці, котра визначає участь частинки сорту i разом з її стехіометрією в мікрореакції α . Константи швидкості прямого ходу $k_{\alpha+}$ і константи рівноваги K_{α} виражаються через інші характеристики (розд. 4). Швидкість утворення частинок сорту i визначається за допомогою суми по всіх реакціях:

$$r'_i = \sum_{\alpha=1}^R r_{\alpha} \nu_{\alpha i}.$$

Загалом, виписана ситема рівнянь є нелінійною відносно тисків та покриттів і досить складною. Тому її розв'язання здійснюється числовим методом, напр., Рунге-Кутти [8], і вимагає, як правило, досить багато часу. Велика кількість параметрів мікрокінетичної моделі зумовлює те, що додавання, заміна чи вилучення однієї елементарної реакції часто вносить значні зміни в інші параметри. В цьому, зокрема, полягає громіздкість підходу.

Однак, формулювання і дослідження мікрокінетичної моделі можна у великій мірі автоматизувати. Найефективніше це виходить для простих механізмів. Тому відповідна програма повинна бути сформована так, щоб могла аналізувати досить широке коло реакційних механізмів, здійснювати розрахунки у широкій області зміни значень параметрів і мати гнучкість відносно зміни переліку вхідних даних [1, 2].

3. Механізми реакцій

3.1. Основні типи механізмів

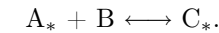
В мікрокінетичному моделюванні гетерогенного каталізу використовуються кілька типів механізмів протікання мікрореакцій. Найпоширенішими є механізм Ленгмюра-Гіншельвуда (так званий механізм сильної адсорбції) та механізм Елі-Ріделя (що розглядає процеси у приповерхневому шарі). Перший містить три типи мікрореакцій:

- а) адсорбція молекул з газової фази;
- б) реакція між адсорбованими частинками;

в) десорбція адсорбованих молекул.
Реакція в механізмі Ленгмюра-Гіншельвуда йде на поверхні:



Механізм Елі-Ріделя відрізняється тим, що мікрореакція між частинками може проходити у приповерхневому шарі, тобто в механізмах цього типу присутні мікрореакції між адсорбованими A_* і неадсорбованими B частинками:



В літературі використовуються модифікації та ускладнення наведених механізмів, які зокрема допускають існування різних типів адсорбційних центрів, формування шорсткої поверхні [7], взаємодію “адсорбат — адсорбат” [9-12], адсорбцію кількох молекул на один адсорбційний центр чи припущення відносно дифузії по поверхні [10-14] та ін. Висловлюється думка [1, 15] що, наприклад, механізм Ленгмюра-Гіншельвуда є досить загальним і, за винятком випадку автокаталізу, може успішно застосовуватися до досить широкого кола каталітичних процесів.

Прикладом ускладненого механізму типу Ленгмюра-Гіншельвуда може бути механізм Хоріуті-Поляного [16, 7, 17-19] для опису реакції гідрогенізації етилену, що використовує кілька “сортів” активних центрів з різними адсорбційними властивостями.

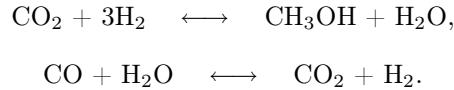
3.2. Загальні властивості механізму

Механізм конкретної каталітичної реакції будується на певному наборі мікрореакцій. Ланцюжок цих елементарних реакцій має вести від реагентів до продуктів, які фігурують в нетто-реакції. Внутрішня узгодженість пропонованого механізму означає стехіометричну і термодинамічну узгодженість [1].

Перша передбачає, що коли реагент, проміжна сполука чи кінцевий продукт реакції бере участь в більш ніж одній мікрореакції, то стехіометрія цього сорту має бути не залежною від шляху, який привів до утворення даної молекули. Іншими словами, у простому випадку це означає, що з одних і тих же реагентів мікрореакції не можуть виникати двома альтернативними шляхами різні продукти.

Термодинамічна узгодженість означає, що дві послідовності мікрореакцій від реагентів до продуктів нетто-реакції мають в результаті давати одне і те ж значення константи рівноваги K_{net} нетто-реакції.

Бувають особливі випадки, коли певний каталітичний процес неможливо описати однією нетто-реакцією. А це у свою чергу означає, що бувають механізми, які не мають однієї нетто-реакції. Прикладом може служити реакція синтезу метанолу, яка описується двома нетто-реакціями:

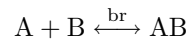


4. Оцінки констант швидкості мікрореакцій

Для аналізу механізму каталітичного процесу потрібно мати, зокрема, значення констант швидкості тих елементарних реакцій, які входять до цього механізму. На даний час розвитку теорії нема надійних підходів розраховувати їх з достатньою точністю, хоч певні методи для об'ємних реакцій, зокрема, було запропоновано і вони продовжують розвиватися [20-28]. Для оцінок цих величин в застосуванні до мікрокінетичного моделювання використовують найпростіші уявлення теорії зіткнень, теорії перехідного стану (transition-state theory). Вони застосовуються щоб доповнити наявні експериментальні дані для тих кінетично важливих параметрів, які не можна або дуже важко визначити з експерименту. Хоча, з одного боку нема потреби визначати всі кінетичні параметри з високою точністю, але, з другого боку, ми не знаємо на початковій стадії мікрокінетичного аналізу про те, які саме параметри грають найважливішу роль.

4.1. Теорія зіткнень

Теорія зіткнень дає простий опис кінетичних процесів, оперуючи напівфеноменологічними поняттями, такими як середній радіус зіткнень, середня швидкість відносного руху молекул, стеричний фактор (який визначає імовірність того, що молекули взаємно зорієнтовані належним чином для протікання реакції) та ін. Для швидкості r_{AB} прямого ходу реакції об'ємній фазі (*bulk reaction*)

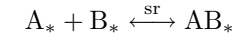


можна записати [2]:

$$r_{\text{br}+} = k_{\text{br}+} n_{\text{A}} n_{\text{B}},$$

де $k_{\text{br}+} = k_{\text{br}+}^0 e^{-E_{\text{br}+}^{\text{act}}/k_{\text{B}}T}$ — константа швидкості реакції, $k_{\text{br}+}^0 = P_{\text{s}} \pi \bar{\sigma}_{\text{AB}} \sqrt{8k_{\text{B}}T/\pi\mu_{\text{AB}}}$ — передекспонентний множник, $E_{\text{br}+}^{\text{act}}$ — енергія активації реакції в об'ємі, k_{B} , T — стала Больцмана і абсолютна температура. P_{s} — стеричний фактор, $\bar{\sigma}_{\text{AB}}$ — середній радіус зіткнень, $\mu_{\text{AB}} = m_{\text{A}}m_{\text{B}}/(m_{\text{A}} + m_{\text{B}})$ — приведена маса.

Застосовуючи цей підхід до рухливих частинок на поверхні і беручи до уваги двовимірність поверхневих процесів, отримуємо вираз для швидкості прямого ходу реакції на поверхні (*surface reaction*)



між мобільними частинками:

$$r_{\text{sr}+} = k_{\text{sr}+} \rho_{\text{A}*} \rho_{\text{B}*},$$

де ρ_i , $k_{\text{sr}+} = k_{\text{sr}+}^0 \exp[-E_{\text{sr}+}^{\text{act}}/k_{\text{B}}T]$, $k_{\text{sr}+}^0 = 2P_{\text{s}} \bar{\sigma}_{\text{AB}*} \sqrt{\pi k_{\text{B}}T/2\mu_{\text{AB}}}$ — поверхневий концентрації, константа швидкості прямого ходу поверхневої реакції та її передекспонентний множник, відповідно.

Якщо частинки на поверхні не є повністю мобільними, але можуть мігрувати завдяки поверхневій дифузії зі середньою швидкістю

$$v_{\text{AB}*}^{\text{dif}} = \lambda_{\text{dif}} \nu_{\text{dif}} = \lambda_{\text{dif}} \nu_{\text{dif}}^0 \exp[-E^{\text{dif}}/k_{\text{B}}T],$$

де λ_{dif} — середня довжина дифузійного перескоку, ν_{dif} — частота перескоків, E^{dif} — енергія активації дифузії, то в такому разі замінюючи середню швидкість теплового руху по поверхні на $v_{\text{AB}*}^{\text{dif}}$, константа швидкості бімолекулярної реакції на поверхні набере вигляду:

$$k_{\text{sr}+} = 2P_{\text{s}} \bar{\sigma}_{\text{AB}*} \lambda_{\text{dif}} \nu_{\text{dif}}^0 \exp[-(E^{\text{dif}} + E_{\text{sr}+}^{\text{act}})/k_{\text{B}}T],$$

Швидкість для процесу адсорбції в простому наближенні визначається як число ударів F_i молекул сорту i газової фази до одиничної поверхні, помножене на коефіцієнт прилипання σ_i частинок цього сорту:

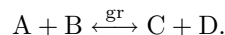
$$r_i^{\text{ads}} = F_i \sigma_i,$$

Коефіцієнт прилипання залежить загалом від покриттів поверхні θ_j і від температури T . Досить часто (у випадку моношарової конкурентної адсорбції, коли вважається, що частинки з об'єму можуть адсорбуватися тільки на *вільний* адсорбційний центр, а на зайнятий не адсорбуються) для коефіцієнта прилипання вибирають вигляд, коли залежність від покриття вільними центрами θ_* і температури T факторизується $\sigma_i(\theta_*, T) = \sigma_i'(T) \sigma_i''(\theta_*)$.

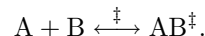
4.2. Теорія перехідного стану

Розглянута теорія зіткнень не бере до уваги внутрішньої структури молекул, і тому її оцінки мають приблизний характер. Кращий варіант — теорія перехідного стану. Головне її припущення полягає в тому, що вважають, ніби реагенти і активовані комплекси перебувають у хімічній рівновазі. Останні є *перехідним станом* між реагентами і продуктами реакції. В рамках цього припущення ми маємо змогу зробити оцінки для швидкостей реакцій, базуючись на більш ґрунтовних засадах.

Розгляньмо це на прикладі бімолекулярної газофазної реакції



Припускають, що в прямому напрямку реакція йде таким чином, що спочатку утворюється активований комплекс AB^\ddagger , а тоді з нього — продукти C і D:



Константа рівноваги K_\ddagger утворення активованого комплексу з реагентів A і B означається як

$$K_\ddagger = n_{AB^\ddagger} / n_A n_B.$$

Швидкість $r_{\text{gr}+}$ прямого ходу реакції (gr) рівна добутку концентрації активованого комплексу n_{AB^\ddagger} на частотний множник $k_B T / h$, де h — стала Планка [2]. Тоді $r_{\text{gr}+} = (k_B T / h) K_\ddagger n_A n_B$. Записавши K_\ddagger через зміни стандартних ентропії ΔS_{0^\ddagger} та ентальпії ΔH_{0^\ddagger} утворення активованого комплексу, прийдемо до виразу для швидкості:

$$r_{\text{gr}+} = (k_B T / h) \exp[\Delta S_{0^\ddagger} / k_B] \exp(-\Delta H_{0^\ddagger} / k_B T) n_A n_B.$$

Результат для $r_{\text{gr}+}$ отримано за допомогою термодинамічного підходу до розрахунку K_\ddagger . Мікроскопічне формулювання полягає в тому, щоб записати K_\ddagger через молекулярні статистичні суми на одиницю об'єму Q_i для відповідно активованого комплексу AB^\ddagger та реагентів A і B:

$$r_{\text{gr}+} = \frac{k_B T}{h} \frac{Q_{AB^\ddagger}}{Q_A Q_B} e^{-\Delta E_{0^\ddagger} / k_B T} n_A n_B,$$

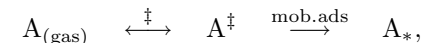
де ΔE_{0^\ddagger} — зміна енергії системи при абсолютному нулі температури, пов'язана з утворенням активованого комплексу AB^\ddagger .

Для газової фази величини Q_i (в наближенні ідеального газу) факторизуються на добутки внесків від поступальних, обертових і коливних ступенів вільності [2]:

$$\begin{aligned} Q_i &= q_i^{\text{tr}} q_i^{\text{rot}} q_i^{\text{vib}}, \\ q_i^{\text{tr}} &= (2\pi m_i k_B T / h^2)^{3/2}, \\ q_i^{\text{rot}} &= (8\pi^2 I_i k_B T) / \sigma_r h^2 \quad (\text{лінійна молекула}), \\ q_i^{\text{rot}} &= 8\pi^2 [8\pi^3 I_{i1} I_{i2} I_{i3}]^{1/2} (k_B T)^{3/2} / \sigma_r h^3 \quad (\text{нелінійна молекула}), \\ q_i^{\text{vib}} &= \prod_j \frac{1}{1 - e^{-h\nu_{ij} / k_B T}}, \end{aligned}$$

де I_i — момент інерції лінійної молекули, I_{i1} , I_{i2} , I_{i3} — моменти інерції нелінійної молекули навколо головних осей, σ_r — число вродження обертових станів, ν_{ij} — частоти j нормальних мод коливань (для лінійної молекули їх $\in 3N_i - 5$, а для нелінійної $\in 3N_i - 6$, де N_i — кількість атомів у молекулі).

Для випадку процесу адсорбції молекули сорту A коли активованою комплекс є повністю рухливим на поверхні,

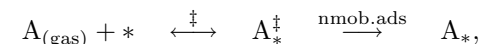


швидкість адсорбції визначається виразом [1,2]:

$$r_{\text{mob.ads}} = \frac{k_B T}{h} \frac{Q_{A^\ddagger}}{Q_{A_{(\text{gas})}}} e^{-\Delta E_{0^\ddagger} / k_B T} n_A,$$

де $Q_{A^\ddagger} = q_{A^\ddagger}^{\text{tr}} q_{A^\ddagger}^{\text{rot}} q_{A^\ddagger}^{\text{vib}}$ — статистична сума двовимірного ідеального газу, $q_{A^\ddagger}^{\text{tr}} = (2\pi m_{A^\ddagger} k_B T) / h^2$.

Для нерухомого активованого комплексу процес адсорбції явно містить вакантний активний центр *:

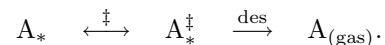


і швидкість визначається виразом:

$$r_{\text{nmob.ads}} = \frac{k_B T}{h} \frac{Q_{A^\ddagger_*}}{Q_{A_{(\text{gas})}}} e^{-\Delta E_{0^\ddagger} / k_B T} n_A \theta_*,$$

де θ_* — покриття поверхні вакантними активними центрами, $Q_{A^\ddagger_*} = \rho^{\text{sat}} q_{A^\ddagger_*}^{\text{rot}} q_{A^\ddagger_*}^{\text{vib}}$; ρ^{sat} — число адсорбційних центрів, що припадає на одиницю площі каталізатора.

Процес десорбції можна зобразити так:



Умова рівноваги між адсорбованими частинками A_* і активованими комплексами A_*^\ddagger дає таку швидкість десорбції:

$$r_{\text{des}} = \frac{k_B T}{h} \frac{Q_{A_*^\ddagger}}{Q_{A_*}} e^{-\Delta E_{0\ddagger}/k_B T} \rho_{A_*},$$

де ρ_{A_*} — поверхнева концентрація адсорбату сорту A_* .

Аналогічно, реакція на поверхні



описується наступним виразом для швидкості:

$$r_{\text{reac}} = \frac{k_B T}{h} \frac{Q_{AB_*^\ddagger}}{Q_{A_*} Q_{B_*}} e^{-\Delta E_{0\ddagger}/k_B T} \rho_{A_*} \rho_{B_*},$$

Подальші оціночні розрахунки стосуються обчислення величин Q_i для мобільних чи немобільних частинок.

5. Основні наближення та моделі мікрокінетичного моделювання

Оскільки диференціальні рівняння, які описують механізм, є нелінійними відносно об'ємних n_i чи поверхневих ρ_j концентрацій молекул (або парціальних тисків p_i чи покриттів θ_j) і розв'язувати їх в загальному вигляді трудомістко і проблематично, то на практиці застосовуються наближення, які стосуються припущень як що до швидкостей протікання елементарних реакцій механізму, так і стосовно величин покриття поверхні проміжними продуктами, стаціонарності стану всієї системи та ін.

5.1. Наближення

Серед найвідоміших наближень назвемо [1, 2]:

- а) наближення стаціонарного стану;
- б) квазірівноважне наближення;
- в) наближення незворотної мікрореакції (irreversible step approximation);

г) наближення найважливіших проміжних продуктів (most-abundant intermediates)

Далі ми коротко охарактеризуємо кожне з них.

а) В рамках *наближення стаціонарного стану* припускається, що швидкості утворення проміжних продуктів рівні нулю (іншими словами, поверхня перебуває у стаціонарному стані):

$$d\theta_j/dt = 0.$$

Однак, це не означає, що покриття θ_j є малі. Слід зауважити, що в межах цього наближення ми не можемо описати швидких процесів, пов'язаних в основному з перетвореннями проміжних продуктів.

б) Коли всі мікрореакції крім однієї є швидкі, можна використовувати *квазірівноважне наближення*. При цьому вважається, що швидкі елементарні реакції вже досягли рівноваги і для того, щоб їх охарактеризувати, нам необхідно мати лише константу рівноваги K_α мікрореакції α (швидкості прямого і зворотного напрямків мікрореакції нам не потрібні). Однак дане наближення у більшості випадків призводить до значних спрощень опису, особливо для розгорнутих механізмів. Тут ми теж не зможемо схопити опис швидких процесів.

в) В рамках *наближення незворотної мікрореакції* вважається, що одна з елементарних реакцій йде тільки в одному напрямку (нехтується її пряма чи зворотна швидкість). Для механізмів з невеликою кількістю мікрореакцій дане наближення використовується самостійно. Для розгорнутих механізмів його вживають в комбінації з квазірівноважним наближенням. Недоліком наближення незворотної мікрореакції є те, що втрачається опис наближення до рівноваги. Це може зумовлювати сильну нестабільність числового розв'язку, коли концентрації окремих сортів стають від'ємними. Дане наближення часто застосовують для якісного аналізу кінетичної моделі далеко від рівноваги.

г) *Наближення найважливіших проміжних продуктів* є в деякій мірі продовженням квазірівноважного. Часто буває, що один з проміжних продуктів, наприклад i , значно переважає у значенні покриття решти проміжних продуктів: $\theta_i \gg \theta_j$, $j \neq i$. І тоді всі інші покриття можна знехтувати на користь вільних активних центрів θ_* . Якщо, наприклад, частинки сорту A_* є найстабільнішими на активних центрах, то можна записати:

$$\theta_* + \theta_{A_*} = 1,$$

Зроблене припущення означає, що ми втрачаємо опис зміни θ_{A_*} , а також, що $\theta_* \gg \theta_j$, $j \neq A_*$.

Конкретне наближення застосовується лише тоді, коли є впевненість, що всі умови для нього виконуються, а також коли є труднощі в початковому формулюванні кінетичної моделі і воно служить пробним інструментом.

5.2. Моделі мікрокінетичного моделювання

У літературі часто зустрічаються моделі, побудовані на тій або іншій модифікації механізму Ленгмюра-Гіншельвуда чи Елі-Ріделя із застосуванням вищенаведених наближень [1–3, 7, 10–14, 30]. Тут ми детальніше зупинимося на трьох характерних моделях, перелічивши спочатку деякі обмеження, які в них використовуються:

- опис ведеться на молекулярному рівні — структура молекул не описується;
- газова фаза вважається ідеальним газом;
- нехтуються скінченність процесів дифузії та градієнти температури;
- активні центри займаються у мікрореакціях адсорбції і звільняються при десорбції; нетто-вироблення будь-якого проміжного продукту рівне нулю.

Модель, збудована на основі квазірівноважного наближення. Молекули мають визначену стехіометрію і є стабільними, поки не вступають у мікрореакцію. Одна мікрореакція є повільною в порівнянні з іншими і відіграє визначальну роль у значенні швидкості всього каталітичного процесу. Вона має константу швидкості прямого ходу реакції. Константи рівноваги всіх інших елементарних реакцій визначаються зі стехіометрії та умови стабільності молекул. Швидкості швидких мікрореакцій невідомі. Нетто-реакція завжди є газозавною (тобто не містить проміжних продуктів) з конкретно визначеною стехіометрією. Швидкості витрати реагентів чи появи продуктів реакції зв'язані з величиною швидкості нетто-реакції простим співвідношенням:

$$r_{\text{net}} = (1/\nu_i^{\text{net}})r_i$$

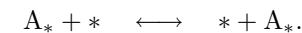
ν_i^{net} — стехіометричний коефіцієнт реагента (чи продукта) i у нетто-реакції, r_i — швидкість вироблення реагента i .

Модель, збудована на основі наближення стаціонарного стану. Молекули мають визначену стехіометрію і є стабільними. Кожна мікрореакція має конкретне значення константи швидкості прямого ходу реакції. Константи рівноваги знаходяться зі стехіометрії та умов стабільності молекул. Ця модель — одна з найпростіших зі свого

класу, за допомогою яких можна вже досліджувати швидкі процеси, наприклад, поведінку в часі швидкості мікрореакції, яка обмежує швидкість всього каталітичного процесу. Модель часто використовується, коли механізм не має паралельних шляхів розвитку реакції або якщо й має, то один з них переважає. В даній моделі механізм може описувати дві чи більше стехіометричних реакції, що йдуть паралельно. Відносні швидкості цих реакцій можуть залежати від зовнішніх умов протікання каталітичного процесу, тому ключовим питанням є визначити, наскільки кожна з елементарних реакцій механізму впливає на швидкість перебігу всього процесу. Порівняно з попередньою, дана модель є складнішою в реалізації, але, як вираш, детальнішою в описі каталітичних реакцій.

6. Кінетичне Монте-Карло

Для кожної конфігурації молекул на поверхні існує кілька можливих подій, кожна з яких стається з певною характерною імовірністю. До них належать: адсорбція молекули, мікрореакція на поверхні, десорбція молекули. Кінетичне Монте-Карло (МК) дає можливість описувати дифузію по поверхні. Вона розглядається як особливий випадок поверхневої елементарної реакції:



Один з варіантів опису швидкої дифузії полягає в тому, що для кожної адсорбованої частинки визначається набір розташувань на поверхні, куди вона може потрапити завдяки швидкій дифузії. Для кожної з таких позицій з номером n розраховується величина

$$w_n = e^{-(E_n - E_0)/k_B T},$$

де E_n — енергія системи, коли дана частинка дифундувала і розташувалася в позиції n , E_0 — енергія системи перед дифузійним перескоком частинки. Тоді кожному потенційному розташуванню приписується імовірність

$$p_n = \frac{w_n}{\sum_{i=0}^N w_i},$$

яка далі використовується при здійсненні моделювань.

Користь кінетичного МК ще й у тому, що воно в певному розумінні доповнює механізм Ленгмюра-Гіншельвуда, оскільки той відповідає граничному випадку дуже швидкої поверхневої дифузії, де

кінетичне МК стає дуже повільним, оскільки часовий інтервал комп'ютерних моделювань в цій ситуації доводиться зменшувати і досягання рівноваги вимагає великих затрат комп'ютерного часу і ресурсів. Ця обставина є, одночасно і недоліком даної моделі, бо позбавляє нас можливості прямо перевірити межі застосувань механізму Ленгмюра-Гіншельвуда за допомогою стохастичних симуляцій. Крім того, поряд з можливістю явного врахування дифузії, досить вагомою чеснотою кінетичного МК є спроможність явно врахувати взаємодію “адсорбат — адсорбат”, чого нема в попередніх моделях.

Однак, навіть за найсприятливіших умов для комп'ютерних моделювань, дана модель все одно потребує значно більших затрат часу і ресурсів, ніж попередні. Ще одним слабким місцем кінетичного МК є той факт, що його результати тяжче піддаються інтерпретації і проникненню в суть фізики каталітичного процесу.

7. Висновки

Надзвичайна важливість досліджень кінетики каталітичних гетерогенних реакцій, як в рамках підходу мікрокінетичного моделювання, так і взагалі, не викликає сумніву. Можна виділити три аспекти цієї важливості [1]:

а) *Вивчення кінетики з метою проектування*: експериментальні дані підсумовуються у вигляді емпіричних кінетичних рівнянь, які мають своє застосування в проектуванні хімічних реакторів на якісно новій — мікроскопічній — основі, в аспектах кількісного контролю за станом каталізатора, порівняння каталізаторів різних фабричних марок, дезактивації та хімічного забруднення каталізаторів.

б) *Кінетичне дослідження деталей механізму*: якщо механізм згрубша відомий, то застосовуючи експериментальні кінетичні дослідження, а також теоретичні здобутки, можна виявити детальніші його особливості, і в подальшому застосувати їх як для покращення вирішень технологічного характеру, так і для наукового поступу в теорії каталізу та суміжних областей фізики та хімії.

в) *Кінетика каталізу як наслідок і результат реакційного механізму*. За допомогою наявних наближень і моделей підходу мікрокінетичного моделювання, розвинутих на даний час (про декотрі з них йшлося вище), можна з досить високим відсотком певності відповісти на ключові питання, які постають при моделюванні каталітичних процесів: чи є запропонований механізм несуперечливим? чи достатньо наявних експериментальних даних про проміжні продукти і мікрореакції механізму для надійного опису? яким є макроскопічний

нетто-опис каталітичної реакції і як він пов'язаний з мікроскопічними елементарними реакціями? наскільки швидкість нетто-реакції, передбачувана теоретично, узгоджується з наявним експериментом?

До кожного з цих аспектів застосовуються досить різні експериментальні і теоретичні методи. Сучасні підходи у дослідженні механізмів каталізу поділяються на два напрямки:

- експериментальне вивчення добре знайомих систем: спектроскопія окремих молекул, вимірювання швидкості каталітичних реакцій для монокристалічних поверхонь [31, 32];
- детальні розрахунки для індивідуальних молекул та проміжних продуктів: розрахунки електронної структури [4, 5, 33], розгорнуте Монте-Карло моделювання.

Подяки

Автор вдячний проф. М.В.Токарчуку і д.ф.-м.н. І.М.Мриглоду за консультації і допомогу в доборі публікацій, на основі яких написано цей препринт.

Література

1. Stoltze P. Microkinetic simulation of catalytic reactions. // Prog. Surf. Sci., 2000, vol. 65, p. 65–150.
2. Dumesic J.A. Rudd D.F., Aparicio L.M., Rekoske J.E., Trevino A.A. The Microkinetics of Heterogenous Catalysis, American Chemical Society, Washington, DC, 1993, 315 p.
3. Waugh K.C. Prediction of global reaction kinetics by solution of the Arrhenius parameterised component elementary reactions: microkinetic analysis. // Catal. Today, 1999, vol. 53, p. 161–176.
4. Lundqvist B.I., Gunnarsson O., Hjelmsberg H. Theoretical description of molecule-metal interaction and surface reactions. // Surf. Sci., 1979, vol. 89, p. 196–225.
5. Nørskov J.K., Lundqvist B.I. Correlation between sticking probability and adsorbate-induced electron structure. // Surf. Sci., 1979, vol. 89, p. 251–261.
6. Mortensen J.J., Hammer B., Nørskov J.K. A theoretical study of adsorbate-adsorbate interactions on Ru(0001). // Surf. Sci., 1998, vol. 414, p. 315–329.
7. Zhdanov V.P., Kasemo B. Surface roughening: Kinetics, adsorbate-induced effects, and manifestation in catalytic reactions. // J. Chem. Phys., 1998, vol. 108, No 11, p. 4582–4590.
8. Бахвалов Н.С., Жидков Н.П., Кобельков Г.М. Численные методы, Москва, Наука, 1987, 598 с.

9. Silverberg M., Ben-Shaul A. // *Surf. Sci.*, 1989, vol. 214, p. 17.
10. Lombardo S.J., Bell A.T. // *Surf. Sci. Rep.*, 1991, vol. 13, p. 1.
11. Zgrablich G., Sales J.L., Unac R., Zhdanov V.P. // *Surf. Sci.*, 1993, vol. 290, p. 163.
12. Kang H.C., Weinberg W.J. // *Surf. Sci.*, 1994, vol. 299/300, p. 755.
13. Zhdanov V.P., Kasemo B. // *J. Catal.*, 1997, vol. 170, p. 377.
14. Zhdanov V.P. // *Surf. Rev. Lett.*, 1998, vol. 5, p. 977.
15. Lesley M.W., Schmidt L.D. // *Chem. Phys. Lett.*, 1983, vol. 102, p. 459.
16. Horiuti J., Polyanyi M. // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1934, vol. 30, p. 1164.
17. Rekoske J.E., Cortright R.D., Goddard S.A., Sharma S.B., Dumesic J.A. // *J. Phys. Chem.*, 1992, vol. 96, p. 1880.
18. Cortright R.D., Goddard S.A., Rekoske J.E., Dumesic J.A. // *J. Catal.*, 1991, vol. 127, p. 342.
19. Cortright R.D., Dumesic J.A. // *J. Catal.*, 1994, vol. 148, p. 771.
20. Zubarev D., Morozov V., Ropke G. *Statistical Mechanics of Nonequilibrium Processes*, Berlin, Akad. Verl.GmbH, 1996, 375 p.
21. Kostrobii P.P., Markovych B.M., Rudavskii Yu.K., Tokarchuk M.V. *Statistical theory of diffusion-reaction processes in the system "metal - adsorbate - gas"*. // *Condens. Matter Phys.*, 2001, vol. 4, No 3(27), p. 407–430.
22. Кайзер Дж. *Статистическая термодинамика неравновесных процессов*, Москва, Мир, 1990, 606 с.
23. Molski A., Keizer J. *Spatially nonlocal fluctuation theory of rapid chemical reactions*. // *J. Chem. Phys.*, 1996, vol. 104, No 10, p. 3567–3578.
24. Cukier R.I., Kapral R., Mehaffey J.R., and Shin K.J. *Microscopic theory of condensed phase chemical reactions. I. Pair phase space kinetic equation*. // *J. Chem. Phys.*, 1980, vol. 72, No 3, p. 1830–1843.
25. Cukier R.I., Kapral R., Mehaffey J.R., and Shin K.J. *Microscopic theory of condensed phase chemical reactions. II. Configuration space equation*. // *J. Chem. Phys.*, 1980, vol. 72, No 3, p. 1844–1850.
26. Yang M., Lee S. and Shin K.J. *Kinetic theory of bimolecular reactions in liquid. I. Steady-state fluorescence quenching kinetics*. // *J. Chem. Phys.*, 1998, vol. 108, No 1, p. 117–133.
27. Yang M., Lee S. and Shin K.J. *Kinetic theory of bimolecular reactions in liquid. II. Reversible reaction $A+B \leftrightarrow C+B$* . // *J. Chem. Phys.*, 1998, vol. 108, No 20, p. 8557–8571.
28. Yang M., Lee S. and Shin K.J. *Kinetic theory of bimolecular reactions in liquid. III. Reversible association-dissociation: $A+B \leftrightarrow C$* . // *J. Chem. Phys.*, 1998, vol. 108, No 21, p. 9069–9085.
29. Gopich I.V., Doktorov A.B. *Kinetics of diffusion-influenced reversible reaction $A+B \leftrightarrow C$ in solutions*. // *J. Chem. Phys.*, 1996, vol. 105, No 6, p. 2320–2332.
30. Frachebourg L., Krapivsky P.L. *Exact results for kinetics of catalytic reactions*. // *Phys. Rev. E*, 1996, vol. 53, No 4, p. R3009–R3012.
31. Ertl G. In: J.R.Anderson, M.Boudart (Eds.), *Catal. Sci. Technol.*, 1983,

- vol. 4, p. 209.
32. Gunter P.L.J., Niemantsverdriet J.W., Ribeiro F.H., Somorjai G.A. // *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1997, vol. 39, p. 77.
33. Hoffmann R. *Solids and Surfaces. A Chemist's View of Bonding in Extended Structures*, VCH, Weinheim, 1988.

Препринти Інституту фізики конденсованих систем НАН України розповсюджуються серед наукових та інформаційних установ. Вони також доступні по електронній комп'ютерній мережі на WWW-сервері інституту за адресою <http://www.icmp.lviv.ua/>

The preprints of the Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine are distributed to scientific and informational institutions. They also are available by computer network from Institute's WWW server (<http://www.icmp.lviv.ua/>)

Йосип Андрійович Гуменюк

ПІДХІД МІКРОКІНЕТИЧНОГО МОДЕЛЮВАННЯ В ГЕТЕРОГЕННОМУ
КАТАЛІЗИ

Роботу отримано 27 грудня 2005 р.

Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку семінаром відділу квантово-статистичної
теорії процесів каталізу

Виготовлено при ІФКС НАН України

© Усі права застережені