

АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ  
ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА  
ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫЙ ЦЕНТР  
(г. Красноярск)

Г. С. ЯВЛОНСКИЙ,  
В. И. БЫКОВ, А. Н. ГОРБАНЬ

# КИНЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Ответственный редактор  
канд. хим. наук *А. А. Иванов*



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»  
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ  
Новосибирск · 1983

Яблонский Г. С., Быков В. И., Горбань А. П. Кинетические модели каталитических реакций.— Новосибирск: Наука, 1983.

Книга посвящена кинетическим моделям каталитических реакций. Бурное развитие исследований в этой области (прежде всего в области нестационарного катализа) обусловлено необходимостью понимания свойств системы «реакционная смесь — катализатор». Анализ кинетических зависимостей необходим как для выяснения детального механизма реакции, так и для разработки принципиально новых технологических решений.

В монографии даны элементы стационарной и нестационарной кинетики сложных реакций, в частности гетерогенного катализа. Особое внимание обращено на приложение методов теории графов и качественной теории дифференциальных уравнений. Впервые в литературе дается систематическое изложение результатов, большей частью оригинальных, позволяющих связывать наблюдаемое в эксперименте сложное динамическое поведение (множественность стационарных состояний, автоколебания скорости реакции) с видом детального механизма.

Книга предназначена для химиков-кинетиков и математиков, интересующихся формальной химической кинетикой. Она может быть полезной также преподавателям вузов физико-химического профиля.

Ил. 17. Библиогр. 330.

## ВВЕДЕНИЕ

Эта книга посвящена вопросам, имеющим как физико-химический, так и математический смысл.

Широко распространенное понятие «уравнения математической физики» прежде всего включает в себя линейные и квазилинейные уравнения в частных производных. Но что такое «уравнения математической химии» и вообще «математическая химия»?

Понятие «математическая химия» использовалось еще М. В. Ломоносовым [1, 2] и позже, в частности в XIX в., Дюбуа-Реймоном [3, с. 133], но на длительное время вышло из употребления, по-видимому, из-за того, что отсутствовал ясно очерченный круг его приложения. Как правило, предпочитали и предпочитают говорить не о «математической химии», а о применении математических методов в химии. С нашей точки зрения, сейчас вполне корректно говорить о математической химии как о специфической области исследования. Уравнения математической химии — это прежде всего уравнения химической кинетики, т. е. обыкновенные дифференциальные уравнения с полиномиальной правой частью, имеющей специальный вид. Книга посвящена исследованию этих уравнений применительно к гетерогенно-каталитическим системам.

Постараемся ответить на вопрос: как структура сложного химического механизма и соответствующей ему кинетической модели связана с особенностями стационарных и нестационарных кинетических зависимостей, т. е. как из элементарных реакций с простыми кинетическими зависимостями организуется сложное кинетическое поведение.

В начале книги (гл. 1) рассматривается эволюция основных содержательных понятий химической кинетики, в частности кинетики гетерогенного катализа, излагается история вопроса, история, предшествовавшая созданию аппарата формальной кинетики. Даны сведения о модели идеального адсорбированного слоя и о теории стационарных реакций Хориути — Темкина. Далее (гл. 2) представлен аппарат современной формальной кинетики, основывающийся на каче-

ственной теории дифференциальных уравнений, линейной алгебре и теории графов. Отдельно рассмотрены закрытые и открытые системы (как правило, только в изотермическом случае). Обратим внимание читателя на два результата, имеющих существенное значение.

1. Многие вопросы кинетики сложных реакций в закрытых системах можно дать в геометрическом изложении; в свое время это удалось сделать для аналитической механики, теперь это становится возможным и для химической кинетики. Геометрическое изложение не только упрощает понимание, но и создает новые возможности, например, для планирования эксперимента.

2. Системы уравнений квазистационарности могут иметь несколько решений, что соответствует нескольким стационарным значениям скорости сложной реакции в открытых системах (множественность стационарных состояний). Показано, что необходимым условием этого является наличие в механизме сложной реакции стадии взаимодействия различных промежуточных веществ. Остановимся на этом результате подробнее.

С конца 30-х годов (работы Д. А. Франк-Каменецкого, Я. Б. Зельдовича, Н. Н. Семенова) хорошо известна множественность стационарных состояний, в которых протекают одновременно химические, тепловые и диффузионные процессы [4]. Она настолько очевидна, что ее можно показать «на пальцах». Так, в неизотермическом реакторе идеального смешения зависимость скорости тепловыделения от температуры экспоненциальная, а скорость теплоотвода — линейная. Зависимости эти могут уравновесить друг друга более чем в одной точке, что и будет означать несколько стационарных состояний. В неизотермических системах возможны и автоколебания скорости реакции (уже для реакции первого порядка). Вообще говоря, в неизотермических системах критические эффекты различного вида — множественность стационарных состояний, автоколебания — были хорошо исследованы и экспериментально, и теоретически уже в 30—40-е годы. Новостью же, требующей осознания, явилось то, что такого рода эффекты найдены в чисто кинетической области, в изотермических условиях, без искажающего влияния массо- и теплопереноса. Сейчас накоплен колоссальный экспериментальный материал, характеризующийся изотермическими критическими эффектами. Так, еще в начале 50-х годов Г. К. Боресков и М. Г. Слинью [5] нашли, что кинетика реакции окисления водорода на никелевом катализаторе отличается критическим эффектом. В изотермиче-

ских условиях при определенном составе газовой фазы происходит «скачок вниз» скорости реакции. Одному и тому же составу газа соответствуют резко различающиеся величины скорости реакции. Это и есть множественность стационарных состояний. Меняется и порядок реакции — от первого к нулевому. Такие же явления были найдены в кинетике реакции окисления и гидрирования СО. По-видимому, Дэвис (США) был первым, кто наблюдал такие явления (30-е годы), однако его экспериментальные данные воспринимались с недоверием [6, с. 183]. Наконец, уже в последнее время В. В. Барелко и Ю. Е. Володиз, разработав специальный электротермографический метод, показали, что существуют критические эффекты чисто кинетического происхождения. Они нашли, что целый ряд каталитических реакций глубокого окисления способен к таким кинетическим «революциям». В реакции окисления аммиака на платине они наблюдали гистерезис: переход из «верхнего» стационарного состояния в «нижнее» и обратно происходит при разных значениях параметров. Кинетические зависимости, полученные при увеличении параметра и при его уменьшении, различаются. Эти факты отражены в обзоре [6].

В 50—60-е годы получены интереснейшие экспериментальные данные при исследовании некоторых гомогенных каталитических реакций. В конце 50-х годов Б. П. Белоусов открыл изотермические автоколебания в каталитической реакции окисления лимонной кислоты броматом (катализатор — ионы церия). В течение какого-то времени работа Б. П. Белоусова, опубликованная в малотиражном и малоизвестном химиками издании, оставалась незамеченной. А. М. Жаботинский с сотрудниками по инициативе С. Э. Шноля продолжили исследование этой реакции. Они показали экспериментально: есть автоколебания, обусловленные сложным химизмом реакции. Они построили качественную математическую модель, основанную на законе действующих масс [7]. Возник живейший интерес к «именной» реакции Белоусова — Жаботинского и автоколебаниям в химии вообще. Число работ, посвященных реакции Белоусова — Жаботинского, перевалило за несколько сотен.

Упрощенная схема реакции в системе «малоновая кислота (МК) — бромат — ионы церия» имеет, по Жаботинскому, вид



В реакции I образуются продукты восстановления  $\text{BrO}_3^-$  —  $\text{Br}_2$ ,  $\text{HOBr}$ . Они бромруют МК с образованием ее бромпроизводных (БМК). В реакции II образуется ингибитор

реакции I, играющий роль обратной связи. Если в системе много  $\text{Ce}^{4+}$ , то много и  $\text{Vg}^-$ , и реакция I заторможена. В конце концов, количество  $\text{Ce}^{4+}$  падает до нижнего порогового значения, падает и концентрация  $\text{Vg}^-$ . Тогда реакция I идет с большой скоростью и все начнется снова.

Были открыты автоколебания и в гетерогенных каталитических реакциях. Хуго и Вике (ФРГ, начало 70-х гг.) нашли автоколебания в реакции окисления CO на платине [8, 9]. В 1973—1975 гг. М. Г. Слишко и сотрудники исследовали автоколебания в реакции окисления водорода на никеле [10, 11].

Экспериментальные данные Белоусова — Жаботинского стали одним из отправных пунктов для И. Пригожина и его школы в исследованиях сложного динамического поведения химических систем «вдали от равновесия». Именно за эти исследования, нашедшие свое отражение в серии монографий (две из них переведены на русский язык [12, 13]), И. Пригожин стал недавно нобелевским лауреатом.

Для качественной интерпретации изотермических критических эффектов И. Пригожин привлек механизмы, включающие автокаталитические стадии, — «брюсселятор» и «орегонатор». Названия эти образованы так: «Брюссель» + «осциллятор», «Орегон» + «осциллятор» (различные группы исследователей работали в Брюсселе и Орегоне). Следует отметить, что еще в начале 40-х годов Я. Б. Зельдович опубликовал работу, в которой показывал, что автокаталитическая реакция и в изотермических условиях может приводить к критическим эффектам [14].

«Орегонатор» и «брюсселятор», детально рассмотренные в школе И. Пригожина, являлись тем не менее чрезвычайно умозрительными схемами. Поэтому стала актуальной задача исследования поведения классических уравнений химической кинетики с выделением структур, ответственных за появление критических эффектов. Результаты такого исследования, представленные в гл. 2, могут быть использованы при интерпретации экспериментов с критическими явлениями.

Для линейных механизмов получены структурированные формы стационарных кинетических уравнений (гл. 3). Эти формы позволяют непосредственно («со скоростью ручки») записывать стационарные кинетические уравнения на основе схемы реакции, минуя громоздкие промежуточные вычисления. Однако преимущество таких форм не столько в простоте записи, сколько в том, что на их основе могут быть сделаны различные физико-химические следствия, в частности о связи характеристик детального механизма

п наблюдаемых кинетических характеристик. Интересное и важное свойство структурированных форм заключается в том, что они наглядно представляют, как «собирается» сложная химическая реакция из простых. Так, для одномаршрутного линейного механизма числитель стационарного кинетического уравнения всегда соответствует кинетическому закону брутто-реакции, как если бы она была простой и подчинялась закону действующих масс. Этот вид числителя совершенно не зависит от того, сколько стадий (тысяча, миллион) входит в одномаршрутный механизм. Знаменатель же характеризует «неэлементарность», отражая торможение скорости сложной каталитической реакции исходными веществами и продуктами.

Авторы предполагают во второй книге, непосредственно продолжаящей данную, изложить результаты детального исследования стационарных и нестационарных характеристик типовых нелинейных механизмов и кинетических моделей. Оказалось, что известный адсорбционный механизм — механизм Ленгмюра — Хиншельвуда — является простейшим, обеспечивающим множественность стационарных состояний поверхности катализатора («каталитический триггер»). Если дополнить этот механизм «буферной» стадией, он будет простейшим механизмом, обеспечивающим автоколебания скорости реакции («каталитический осциллятор»). Развиваемые подходы имеют смысл использовать для понимания конкретных каталитических реакций и прежде всего реакций окисления простых молекул ( $H_2$ , CO) на металлах. Собственно с работ Ленгмюра (10—20-е годы) и началась кинетика гетерогенного катализа. До сих пор эти реакции, обнаруживающие все новые нетривиальные свойства, представляют традиционный объект исследований (об этом можно судить по качеству публикаций в «Journal of Catalysis», «Кинетике и катализе» и «Surface Science»). Именно поэтому во второй книге предполагается дать подробный анализ кинетической модели реакции окисления CO на металлах VIII группы. Качественный и численный анализ показывает большое разнообразие стационарных и релаксационных характеристик. Построенные кинетические модели описывают экспериментальные данные, которые получены как в условиях глубокого вакуума (на металлах Pt, Ir), так и в нормальных условиях (Pd-содержащий катализатор).

Мы кратко пересказали «сюжет» задуманной «диалогии». Что же явилось стимулом ее написания?

Во-первых, общий интерес к нестационарным явлениям и их моделям. Химическую нестационарность необходимо учитывать во многих случаях — при изменении активности

катализатора, при расчете процессов в псевдооживленном слое, когда зерно катализатора «болтается» в потоке реакционной смеси и может не успеть прийти к стационарному состоянию, при анализе переходных процессов и в решении проблем регулирования. Ныне возникла и развивается нестационарная технология [15, 16], т. е. технология, предусматривающая программированное изменение параметров процесса — температуры, скорости потока, концентраций. Развитие такой технологии невозможно без ясного понимания нестационарного поведения реакции.

Во-вторых, необходимость объяснения критических явлений, найденных в экспериментах последнего времени, вызывающих общий интерес. В смежной области — гомогенном катализе накоплено много фактов такого рода при исследовании реакции Белоусова — Жаботинского. Интерпретация этих фактов мыслима только в рамках нелинейных нестационарных моделей.

В-третьих, собственное развитие теории дифференциальных уравнений предоставило в распоряжение химической кинетики новый мощный аппарат [17], которым надо было воспользоваться. Этот аппарат — не только удобное формальное средство, на нем будет основан и содержательный понятийный язык.

Отечественная школа химической кинетики имеет уникальный опыт интерпретации конкретных каталитических реакций с точки зрения концепции стадийного механизма (работы М. И. Темкина, А. И. Гельштейна, С. Л. Кипермана)<sup>1)</sup>. В настоящей книге делается попытка осмысления этого опыта на основе современной формальной кинетики сложных реакций. Поскольку авторы адресовали книгу химикам и математикам, хотелось бы, чтобы и те и другие прочитали всю книгу.

Результаты, изложенные в этой книге, как правило, оригинальны. В гл. 2 представлены некоторые результаты совместных работ авторов (В. И. Быкова и Г. С. Яблонского) с Т. А. Акрамовым, в гл. 3 — с В. А. Евстигнеевым и А. С. Носковым.

Авторы выражают благодарность Авиголе Николаевне Ивановой, Владимиру Анатольевичу Евстигнееву, Владимиру Михайловичу Чересизу, Владимиру Ивановичу Елохину, без творческого сотрудничества с которыми эта книга была бы невозможна.

Различные результаты книги обсуждались с Г. К. Борсковым, А. И. Гельштейном, Я. Б. Зельдовичем, А. А. Ивановым, В. П. Ивановым, С. Л. Киперманом, Ю. Ш. Матро-

<sup>1)</sup> См.: «Теория стационарных реакций» М. И. Темкина [18], серию монографий С. Л. Кипермана [19—21].



сом, В. И. Савченко, М. Г. Сливко, М. И. Темкиным. Им авторы выражают свою признательность.

Авторы благодарны Любови Александровне Самохиной за большую помощь в оформлении рукописи и редактору издательства Лидии Владимировне Шалиной, взявшей на себя труд ее редактирования.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Мешуткин Б. Н. М. В. Ломоносов как физико-химик. К истории химии в России. Спб., 1904.
2. Джуа М. История химии. М.: Мир, 1966. 452 с.
3. Митташ А., Тейс Э. От Девы и Добрейшера до Дикона. 50 лет в области гетерогенного катализа. Харьков: Гос. науч.-техн. изд-во Украины, 1934. 232 с.
4. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967. 491 с.
5. Боресков Г. К., Сливко М. Г., Филиппова А. Г. Каталитическая активность палладия, платины в отношении реакции окисления водорода.— Докл. АН СССР, 1953, т. 92, № 2, с. 353—355.
6. Барелко В. В., Мержанов А. Г. Новые явления в стационарном катализе.— В кн.: Проблемы кинетики и катализа. Т. 17. Нестационарные и неравновесные процессы в гетерогенном катализе. М.: Наука, 1973, с. 182—206.
7. Жаботинский А. М. Концентрационные автоколебания. М.: Наука, 1974. 178 с.
8. Hugo P., Jakubith M. Chem. Ing. Techn., 1972, Bd 44, N 6, S. 383—387.
9. Veusch H., Fieguth P., Wicke E. Chem. Ing. Techn., 1972, Bd 44, N 7, S. 445—451.
10. Беллев В. Д., Сливко М. М., Тимошенко В. И., Сливко М. Г. Кинетика и катализ, 1973, т. 14, № 3, с. 810—813.
11. Slin'ko M. G., Slin'ko M. M. Self-oscillations of heterogeneous catalytic reaction rates.— Catal. Rev., 1978, v. 17, N 1, p. 119—153.
12. Гленсдорф П., Пригожин И. Термодинамическая теория структуры устойчивости и флуктуаций. М.: Мир, 1973. 280 с.
13. Николас Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах. М.: Мир, 1979. 512 с.
14. Зельдович Я. Б. К теории теплонапряженности. Протекание экзотермохимической реакции в струе. I.— Журн. техн. физ., 1941, т. 11, № 6, с. 493—498.
15. Vaiker A., Richarz W. Instationäre Betriebsart in der heterogenen Katalyse.— Chimia, 1976, Bd 30, N 11, S. 502—508.
16. Матрос Ю. Ш. Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева, 1977, т. 22, № 5, с. 576—580.
17. Вольперт А. И. Качественные методы исследования уравнений химической кинетики. Препринт. Черноголовка: изд. Ин-та химич. физ. АН СССР, 1976.
18. Темкин М. И. Теория стационарных реакций.— В кн.: Научные основы подбора и производства катализаторов. Новосибирск: Изд-во СО АН СССР, 1964, с. 46—67.
19. Киперман С. Л. Введение в кинетику гетерогенного катализа. М.: Наука, 1964. 607 с.
20. Киперман С. Л. Основы химической кинетики в гетерогенном катализе. М.: Химия, 1979. 349 с.
21. Киперман С. Л. Кинетические проблемы в гетерогенном окислительном катализе.— В кн.: Итоги науки и техники. Т. 6. Кинетика и катализ. М.: Изд-во ВИНТИ, 1979, с. 1—159.