

## A+B<sub>2</sub> 表面催化反应相变及自振荡的蒙特卡罗模拟

曾健青 张镜澄

(中国科学院广州化学研究所, 广州 510650)

钟 炳

(中国科学院山西煤炭化学研究所 煤转化国家重点实验室, 太原 030001)

**摘要** 用 Monte Carlo 方法研究了脱附和 E-R 机理对不可逆催化氧化反应  $A + 1/2B_2 \rightarrow AB$  的相变和自振荡的影响。结果表明, (1) 催化剂表面 A 的脱附使 ZGB 模型中的一级相变点消失, 但对二级相变点的影响很小; 当有 E-R 机理参与时, 二级相变点消失, 且 E-R 过程的几率对一级相变点的影响较大; 当 A 的脱附和 E-R 过程同时起作用时, 上述反应不存在相变。(2) 在 ZGB 模型中的二级相变点附近, 反应速率随时间的变化具有明显的振荡现象, 在其它位置主要表现为噪音。引入 A 的脱附后在二级相变点附近明显的自振荡现象依然存在; 当 E-R 过程起作用时, 随着二级相变点的消失, 明显的振荡现象亦随之消失。(3) A 的脱附和 E-R 过程对上述反应相变的影响与 A 的表面扩散对相变的影响有着本质的区别, 因为后者只能改变相变点的位置而不能改变相变点的存在状况。

**关键词:** 蒙特卡罗模拟, 表面催化反应, 相变, 自振荡, 脱附, E-R 机理

研究表明, 许多表面催化反应具有相变和反应速率自振荡的复杂动力学行为<sup>[1]</sup>。这些反应有  $A(g) + 1/2B_2(g) \rightarrow AB(g)$  类不可逆双分子表面催化氧化反应 (如 CO 的氧化<sup>[2-4]</sup> 和 H<sub>2</sub> 的氧化<sup>[5]</sup> 等), 氨的氧化<sup>[6]</sup> 和某些有机化合物的氧化<sup>[7]</sup> 反应等, 其中最著名的是 CO 在 Pt 上的氧化反应<sup>[8]</sup>。可以想见, 涉及反应的几个重要基本过程如吸附、脱附、表面扩散和表面反应都将对反应的动力学行为有一定的影响, 然而, 要在实验上研究某一单一过程的影响是非常困难的。为了克服实验研究上的困难, 过去常用适当的动力学数学模型来研究这种反应的不稳定性特点<sup>[9-11]</sup>。

最近 Monte Carlo 方法 (MC 方法) 在研究一些简单的表面反应的动力学方面已取得了不少成功。如较早的有 Ziff 等人<sup>[12]</sup> 用 MC 方法对 CO 氧化反应进行了模拟, 得到了与实验相一致的相变现象。并且在只考虑吸附和表面反应的模型 (常称 ZGB 模型) 基础上, 得到反应的稳态窗口为  $0.389 < p_{CO} < 0.525$  ( $p_{CO}$  为气相中 CO 的分压,  $p_{CO} + p_{O_2} = 1.0$ )。当  $p_{CO} \leq 0.389$  时表面被 O 全部覆盖 (O 相), 当  $p_{CO} \geq 0.525$  时表面全部被 CO 覆盖 (CO 相), 当  $0.389 < p_{CO} < 0.525$  时表面为 O 和 CO 的混合相, 同时还指出  $p_{CO} = 0.389$  为二级相变点,  $p_{CO} = 0.525$  为一级相变点。对于一级相变点, Mai 等<sup>[13]</sup> 从理论分析得到, 当 CO 吸附分子的扩散速率无穷大时, 一级相变点的值为 0.650, 我们在前文<sup>[14]</sup> 中用蒙特卡罗模拟研究了表面 CO 扩散对一级相变点的影响, 也得到了与 Mai 相一致的结果。可见, CO 的表面扩散只能改变相变点的位置, 而不能消除相变。

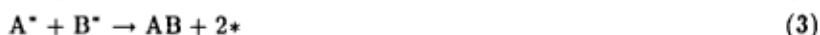
1997-03-17 收到初稿, 1997-07-28 收到修改稿。联系人: 曾健青。

Fichtorn 等<sup>[15]</sup>曾用 MC 方法研究了脱附对  $A + B \rightarrow AB$  自振荡的影响, 发现所建立的 MC 模型不仅能产生反应速率上的自振荡现象, 而且表明振荡与脱附速率有关。

显然, ZGB 模型及其结果同样适于  $A+B_2$  型反应. 本文在 ZGB 模型的基础上发展出一种包含 A 的脱附和 E-R 过程的扩展模型, 进一步研究表面物种的脱附和 E-R 机理参与对  $A+B_2$  反应的相变及自振荡的影响, 得到了一些有意思的结果。

## 1 反应模型和模拟步骤

用如下基元反应序列来表示有 A 的脱附和 E-R(Eley-Rideal) 机理参与的  $A+B_2$  氧化反应的混合机理:



式中 \*、 $A^*$ 、 $B^*$  分别表示催化剂表面空的活性位、化学吸附态的 A 分子和 B 原子. 由上式可知, 模型中 AB 的生成除经历 Langmuir-Hinshelwood(L-H) 机理外, 还可通过 E-R 机理生成, 即气态的 A 分子碰到表面的吸附态 B 原子时也可能生成 AB 分子. 为简单起见, 模型中不考虑气态  $B_2$  分子和吸附态 A 原子之间的 E-R 过程。

催化剂表面用一个理想的二维方格网络表示, 每一个网络格点代表催化剂表面的一个活性中心. 模拟中假定 (1) $A^*$  或  $B^*$  只能同其四个最近邻位的  $B^*$  或  $A^*$  发生反应生成 AB, 并且 AB 分子一经生成立即脱离表面; (2) 反应在开放体系中进行, 即混合物中反应物的分压保持不变; (3) A 和  $B_2$  分子的起始粘附几率和表面上  $A^*$  与  $B^*$  的反应几率均为 1.0; (4) 不考虑表面吸附物种的扩散. 用  $P_{de}$  和  $P_e$  分别表示  $A^*$  的脱附几率和 E-R 过程的反应几率. 模拟步骤如下:

1 A 和  $B_2$  分子分别以各自的碰撞几率与表面发生碰撞, 其碰撞几率取决于它们各自的摩尔分数或分压 (用  $p$  表示), 如果是 A 碰撞则按下列步骤进行: (1) 如果 A 碰到空的活性位则被吸附并生成  $A^*$ , 然后随机检查其四个最近邻位, 如果邻位上有  $B^*$  则发生反应生成 AB; 否则如四个最近邻位中没有一个是  $B^*$ , 则试验结束. (2) 如果 A 碰到表面上吸附的 B 原子 ( $B^*$ ) 则产生一个均匀分布在 (0, 1) 区间上的随机数  $R_{er}$ , 若  $R_{er} > P_e$  则试验结束, 否则气态 A 分子与表面上的  $B^*$  进行反应 (E-R 机理) 生成产物 AB. (3) 如果 A 碰到表面上的  $A^*$  则试验结束. 如果是  $B_2$  碰撞则按下列步骤进行: (1) 如果  $B_2$  碰到表面上被占据的格点则试验结束; 否则, 如格点为空则随机检查该空位的一个最近邻位. 如邻位也为空则  $B_2$  分子吸附到表面上并解离为两个  $B^*$ , 否则试验结束. (2) 随机检查两个  $B^*$  的六个最近邻位, 如邻位为  $A^*$  则发生反应生成 AB 分子, 反之, 试验结束.

2 当 A 和  $B_2$  分子总的碰撞次数达到预定的碰撞频率后, 检查表面的每一个格点. 如被检查到的格点不是  $A^*$ , 则检查另一个格点; 否则, 产生一个均匀分布在 (0, 1) 区间上的随机数  $R_{de}$ . 若  $R_{de} > P_{de}$ , 则继续检查另一个格点, 反之,  $A^*$  转变成 A 并从表面脱附, 然后继续检查另外的格点.

3 模拟完成上述步骤 2 后为一个蒙特卡罗步, 并令其为一个蒙特卡罗单位时间 (简称 MCS). 统计每个 MCS 时间后所产生的 AB 分子的数目及表面上 A 和 B 的覆盖率.

## 2 结果和讨论

为了方便比较, 本文将 A 脱附的影响、E-R 过程的影响、它们二者同时作用的影响用一个共同的程序通过改变相应的过程几率来实现. 模拟计算在 PC586/120 微机上进行. 催化剂表面用一个  $60 \times 60$  的方格网络表示. 碰撞频率设为 3600/MCS, 反应速率定义为一个 MCS 时间内网络上生成的 AB 分子数, 并用  $R_{AB}(\text{mol.num./MCS})$  表示.

首先, 正如 Ziff 的工作所揭示的那样, 当模型中只考虑吸附和表面反应过程时, 即在上述混合程序中令  $P_{de} = P_e = 0.0$  时,  $p_A$  在整个  $(0, 1)$  区间内存在两个相变点: 一级相变点  $p_A = 0.527$ , 二级相变点  $p_A = 0.387$  (这一结果与 Ziff 的结果略有不同是因为两者的程序结构不同所致). 此外, 模拟结果还表明,  $p_A$  在二级相变点附近时反应速率随时间的变化表现出明显的振荡现象, 如图 1-a 所示, 而在一级相变点附近和稳态区间的其它位置时, 反应速率随时间的变化没有明显的振荡, 主要表现为噪音, 如图 1-b 所示.

然后, 我们分别详细考察了 A 的脱附和 E-R 过程对  $A+B_2$  反应的相变及自振荡的影响. 模拟结果表明, 在模型中引入 A 的脱附后, 无论其脱附几率多么小, 原来的二级相变点依然存在, 但一级相变点消失. 如  $P_{de} = 0.0003$  时, 稳态窗口为  $0.387 < p_A < 1.0$ . 当  $p_A \leq 0.387$  时, 催化剂表面全部被 B 原子覆盖,  $p_A$  在整个  $(0, 1)$  范围内变化时, 催化剂表面不会经历单一的 A 相 (定义单一相时覆盖度  $\theta = 1.0$ , 下同). 可见, 脱附过程和表面扩散过程对反应相变的影响有着本质的区别, 因为扩散过程只能改变稳态窗口的大小, 而不能使相变消失. 对于二级相变点, A 的脱附几率影响较小. 如  $P_{de}$  由 0 变为 0.3 时, 二级相变点的值从 0.387 变为 0.389.

A 的脱附对反应速率振荡的影响与其对相变点的影响有关, 在二级相变点附近仍然存在明显的速率振荡现象, 如图 2-a 所示, 在其它位置则主要表现为噪音, 如图 2-b 所示.

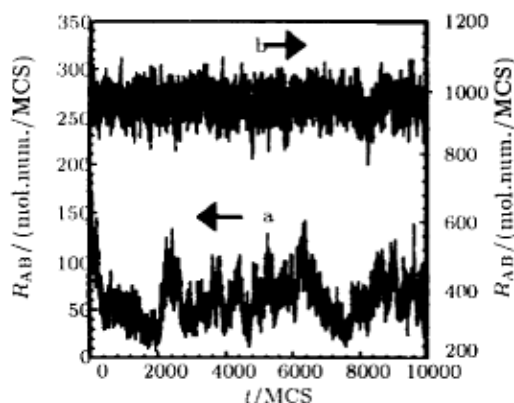


图 1 无 A 的脱附和 E-R 机理时速率随时间的变化曲线

Fig.1 Variation of reaction rate versus time without A desorption and E-R mechanism

$$P_{de} = P_e = 0.$$

a)  $p_A = 0.388$ ; b)  $p_A = 0.526$

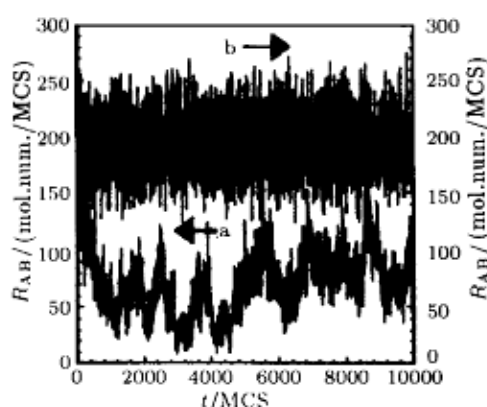


图 2 有 A 的脱附时速率随时间的变化曲线

Fig.2 Variation of reaction rate versus time with A desorption considered

$$P_{de} = 0.3, P_e = 0.$$

a)  $p_A = 0.390$ ; b)  $p_A = 0.8$

在研究表面催化反应时,最常用的两种反应模型是 L-H 机理和 E-R 机理,前者已被普遍接受为表面催化反应中最常见的机理,后者在至今的研究结果中还为数不多.对于  $A+B_2$  表面反应(如  $CO+O_2$ ),Ertl 等人的分子束实验表明是按 L-H 机理进行的,而非 E-R 机理<sup>[16]</sup>.然而尽管如此,我们不能排除在某种特别的条件下或在实际催化反应中 E-R 机理存在的可能.因为首先 Ertl 等人的分子束实验都是在超高真空条件下进行的,这与实际的催化反应的条件相差甚远.其次,值得特别注意的是, Ertl 等人实验中所使用的条件(如覆盖度和温度范围)是经过精心挑选的.事实上对于  $CO+O_2$  反应,在精选的实验条件下 Ertl 等人在 Pt 上的研究结果总的表现为 L-H 机理<sup>[16]</sup>.然而在 Pd 上的研究结果并非一致,如 Pacia 等人在他们的研究中用 CO 分子束,氧作为各向同性压力的气体,获得了“反应至少在定性上按 E-R 机理进行”的颇为不同的结果<sup>[17]</sup>.同一反应在不同的条件下可能经历不同的机理即“反应机理和实验条件有关”这一说法至今已得到了越来越多的证实.

E-R 机理是从这样一些可能的途径产生的:它或者由一种气体分子和另一种表面的吸附粒子通过碰撞直接反应,此时需要气体分子具有足够高的能量;或者通过形成表面络合物,此时气体分子可能是通过过渡状态的瞬时键合连到表面上某些被吸附的粒子上,此时反应的决速步骤是非活化的.因此可以设想在某些特殊的操作条件下或者是在一些实际的催化反应过程和催化剂上都有可能 E-R 机理的参与.

模拟结果表明, E-R 过程对相变的影响一方面与 A 脱附对相变的影响方向相反:无论 E-R 反应过程的几率多么小,原来的二级相变点消失,而一级相变点依然存在,如当  $P_c=0.0003$  时,反应的稳态窗口为  $0 < p_A < 0.527$ . 即  $p_A \geq 0.527$  时,催化剂表面全部被 A 覆盖; $p_A$  在整个  $(0, 1)$  范围内变化时,催化剂表面不经历单一的 B 相.另一方面又与 A 脱附的作用有某种相似性: E-R 过程对反应相变的影响和表面扩散过程的影响亦有本质的区别.此外,研究还表明, E-R 过程几率的大小对一级相变点的影响较大,如  $P_c$  由 0 变为 0.3 时,一级相变点的值从 0.527 变为 0.514. 同样, E-R 过程对速率振荡的影响与其对相变点的影响有关,随着二级相变点的消失,明显的速率振荡消失.在一级相变点附近,表现为振荡式的噪音,如图 3-b 所示.在其它位置则仍主要为噪音,如图 3-a 所示.

最后,我们将 A 的脱附过程和 E-R 过程对相变及自振荡的影响一并考虑.结果表明,两个过程同时起作用时,无论两个过程的几率多么小,原来的两个相变点都同时消失,反应的稳态窗口变为整个  $(0,1)$  区间,并且  $p_A$  在整个  $(0,1)$  区间变化时,看不到明显的反应速率振荡现象,主要表现为较均匀的噪音,如图 4 所示.

由于规定单一相时的覆盖度为 1,因此不难理解当 A 的脱附存在时,无论 A 的摩尔分数多大,只要其脱附几率不为零,表面就不断有空位产生,因此单一的 A 相将不存在.当 E-R 机理起作用时,只要 A 的摩尔分数不为零,无论过程几率多么小,总有气体 A 分子碰撞吸附态的  $B^*$ . 生成的产物经脱附产生空的活性位,并且从过程的随机性可知,产生的空位将大多是单个的,难以被  $B_2$  的解离吸附所消除,因此不管  $B_2$  的摩尔分数多大,反应都可继续进行,催化剂表面不会被 B 原子完全覆盖,即二级相变点消失.最后,需要指出的是,关于  $A+B_2$  反应的自振荡,本文强调了二级相变点附近的明显的速率自振荡现象,而把相对不显著的速率随时间的变化归结为噪音.另一方面,我们的模拟研究亦表明,速率振荡的出现总是伴随着表面原子总的覆盖度很大,这与 Dagonnier 等人<sup>[9]</sup>的结果是一致的.

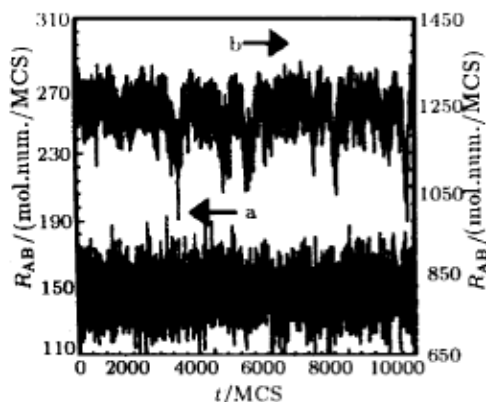


图 3 有 E-R 机理参与时速率随时间的变化

Fig.3 Variation of reaction rate versus time with E-R mechanism considered

$$P_{de}=0, P_e=0.3.$$

a)  $p_A=0.1$ ; b)  $p_A=0.513$

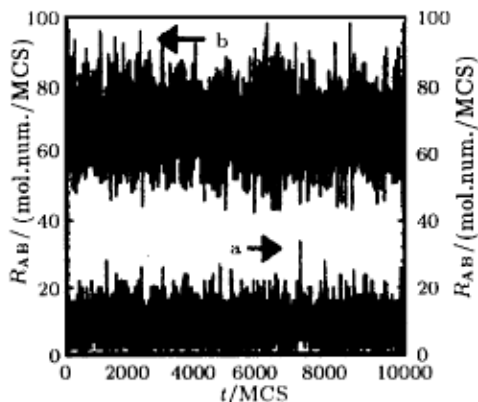


图 4 E-R 机理和 A 脱附都起作用时速率随时间的变化

Fig.4 Variation of reaction rate with time with both E-R mechanism and A desorption considered

$$P_{de}=P_e=0.1.$$

a)  $p_A=0.9$ ; b)  $p_A=0.1$

### 3 结论

通过 Monte Carlo 方法对理想表面上不可逆催化氧化反应  $A + 1/2B_2 \rightarrow AB$  的相变和自振荡的模拟研究可以得到如下结论:

(1) 催化剂表面 A 的脱附使 ZGB 模型中的一级相变点消失, 但对二级相变点的影响很小; 当反应的基元过程中有 E-R 过程时, ZGB 模型中的二级相变点消失, 且 E-R 过程的反应几率对一级相变点的影响较大; 当 A 的脱附和 E-R 过程同时起作用时, 上述反应不存在相变。

(2) 在反应的自振荡方面, 模拟结果表明, 在 ZGB 模型的二级相变点附近, 反应速率随时间的变化具有明显的振荡现象, 在 A 分压的其它位置反应速率随时间的变化主要表现为噪音。对包含 A 脱附和 E-R 过程的扩展模型, 由于 A 脱附不消除二级相变点, 因此, 在二级相变点附近明显的自振荡现象依然存在; 但当 E-R 过程起作用时, 随着二级相变点的消失, 明显的振荡现象亦随之消失。

(3) A 的脱附和 E-R 过程对上述反应相变的影响与 A 的表面扩散对相变的影响有着本质的区别, 因为后者只能改变相变点的位置而不能改变相变点的存在状况。

### 参 考 文 献

- 1 Imbihl R, Ertl G. *Chem. Rev.*, 1995, 95(3):697
- 2 Chang H C, Aluko M. *Chem. Eng. Sci.*, 1984, 37:39
- 3 Sander M, Imbihl R, Ertl G. *J. Chem. Phys.*, 1991, 95:6162
- 4 Mukesh D. *J. Catal.*, 1992, 133:153
- 5 Belyaev V D, Slin'ko M M, Slin'ko M G, Timoshenko V I. *Kinet. Katal.*, 1973, 14:810
- 6 Barelko V V, Volodin V E. *Kinet. Katal.*, 1976, 17:683
- 7 Schwartz A, Holbrook L, Wise J. *J. Catal.*, 1971, 21:199

- 8 Razon L F, Schmitz R A. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1986, 28:89
- 9 Dagonnier R, Dumont M, Nuytz J. *J. Catal.*, 1980, 66:130
- 10 Woo S I, Park J, Park Y K. *Surf. Sci.*, 1995, 325:243
- 11 Mai J, Niessen W von. *J. Chem. Phys.*, 1990, 93(5):3685
- 12 Ziff R M, Gulari E, Barshad Y. *Phys. Rev. Lett.*, 1986, 24:2553
- 13 Mai J, Kuzovkov V N, Niessen W von. *J. Chem. Phys.*, 1994, 100(11):8522
- 14 Zeng Jianqing (曾健青), Zhang Jingcheng (张镜澄), Guo Xiangyun (郭向云), Zhong Bing (钟炳). *Wuli Huaxue Xuebao* (物理化学学报), 1997, 13(2):183
- 15 Fichthorn K, Gulari E, Ziff R. *Chem. Eng. Sci.*, 1989, 44(6):1403
- 16 Gasser R P H. *Trans. Zhao Biying (赵璧英), Wu Nianzu (吴念祖), Bu Nianyu (卜乃瑜) et al. An Introduction to Chemisorption and Catalysis by Metals (金属的化学吸附和催化作用导论). Beijing (北京): Peking University Press (北京大学出版社), 1991. 228*
- 17 Pacia N, Cassuto A, Pentenero A, Weber B. *J. Catal.*, 1976, 41:455

### Monte Carlo Simulation of the Phase Transition and Self-oscillation in $A+B_2$ Surface Catalytic Reaction

Zeng Jianqing Zhang Jingcheng

(Guangzhou Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650)

Zhong Bing

(The State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001)

**Abstract** The influences of A desorption and E-R mechanism on the phase transitions and self-oscillations in the irreversible catalytic oxidation reaction of  $A + 1/2 B_2 \rightarrow AB$  were studied in detail by Monte Carlo simulation. It was found that (1) the first order phase point observed in ZGB model disappears when A desorption is considered; (2) the second order phase transition point observed in ZGB model disappears when E-R mechanism concerned with A(g) and adsorbed B atom is considered; (3) there is no phase transitions in the reaction when both A desorption and E-R mechanism are considered; (4) there is obvious rate oscillation in the neighbourhood of the second order phase transition point of ZGB model, but only noise at other positions of A partial pressure, so there are no oscillations when E-R mechanism is considered or both E-R mechanism and A desorption are considered in our extended model.

**Keywords:** Monte Carlo simulation, Surface catalytic reaction, Phase transition, Self-oscillation, Desorption, E-R mechanism

---

Received 1997-03-17, revised 1997-07-28. Correspondent: Zeng Jianqing.