

УДК 519.876.5, 66.011

Математична модель окиснення монооксиду вуглецю: вплив дифузійних ефектів

Рижа І. А., к.т.н., доц. каф. ПМ

Національний університет «Львівська політехніка»
(вул. С. Бандери, 12, м. Львів, 79013, Україна)

Розглянуто двовимірну математичну модель окиснення монооксиду вуглецю (СО) на поверхні платинового (Pt) каталізатора [1] згідно механізму Ленгмюра-Гіншелвуда [2], яка враховує нанонеоднорідності поверхні Pt(110) (починаючи від структурної перебудови, спричиненої адсорбатом [3], і завершуючи формуванням нових кристалічних граней [4]), а також процеси дифузії адсорбованих молекул СО та атомів кисню (О) по поверхні каталізатора [5]:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = p_{\text{CO}} \kappa_u s_u \left[1 - (u/u_s)^3 \right] - k_1 uv - k_2 u + D_{u1} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + D_{u2} \frac{\partial^2 u}{\partial y^2}, \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial v}{\partial t} = p_{\text{O}_2} \kappa_v [w s_{v1} + (1-w) s_{v2} + z s_{v3}] (1 - u/u_s - v/v_s)^2 - k_1 uv + \\ + D_{v1} \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + D_{v2} \frac{\partial^2 v}{\partial y^2}, \end{aligned} \quad (2)$$

$$\frac{\partial w}{\partial t} = k_3 (f(u) - w) + D_{w1} \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + D_{w2} \frac{\partial^2 w}{\partial y^2}, \quad (3)$$

$$\frac{\partial z}{\partial t} = k_4 uvw (1 - z) - k_5 z (1 - u). \quad (4)$$

Тут u, v — поверхневі покриття адсорбованих СО і О, відповідно; w — частка поверхні каталізатора неперебудованої структури 1×1 ; z — ступінь огранювання поверхні каталізатора; $p_{\text{CO}}, p_{\text{O}_2}$ — парціальні тиски СО та О₂, відповідно; κ_u, κ_v — частоти зіткнень молекул з поверхнею; $s_u, s_{v1,2,3}$ — коефіцієнти налипання; u_s, v_s — покриття насичення; $D_{u1,2}, D_{v1,2}$ — коефіцієнти дифузії адсорбованих СО і О вздовж осей OX (напрямок $[1\bar{1}0]$) та OY (напрямок $[001]$), відповідно.

Оскільки w має зміст імовірності перебування поверхні каталізатора у неперебудованій структурі 1×1 , то рівняння еволюції для w (3) має структуру рівняння Фоккера–Планка–Колмогорова [6], тобто містить дифузійні складові з відповідними коефіцієнтами $D_{w1,2}$ в обох напрямках OX та OY . Неспадну гладку функцію $f(u)$, яка набуває значень з інтервалу $[0;1]$, змодельовано [7]:

$$f(u) = \left[1 + \exp \left(\frac{u_0 - u/u_s}{\delta u} \right) \right]^{-1}, \quad (5)$$

де $u_0, \delta u$ — параметри структурного переходу $1 \times 1 \rightleftharpoons 1 \times 2$ на поверхні Pt(110).

Коефіцієнт k_4 , який характеризує швидкість формування граней, є сталим і не залежить від температури каталізатора T , яка виступає зовнішнім параметром моделі. Тоді як коефіцієнти швидкостей реакції (k_1), десорбції молекули CO з поверхні каталізатора (k_2), структурного переходу (k_3) та термічного відпалу (k_5) залежать від T і підпорядковуються рівнянням Арреніуса [8]:

$$k_i = k_i(T) = k_i^0 \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right), \quad (6)$$

де k_i^0 — постійні, які не залежать від температури; E_i — енергії активації; R — універсальна газова стала [9].

Числовий аналіз моделі (1)–(4) показав, що для різних значень модельного параметра дифузії адсорбованих атомів O динаміка залежностей поверхневих покриттів повністю співпадає з результатами праці [10], коли адсорбований кисень вважається нерухомим. Водночас структурні зміни поверхні Pt(110) суттєво впливають на характер коливного режиму реакції. При $D_{u_1} \sim 10D_{w_1}$ осциляційна поведінка не має яскраво вираженого характеру, а при $D_{u_1} \sim D_{w_1}$ — коливань взагалі немає, і система перебуває у стані з високою реактивністю.

- [1] *Ryzha I., Gaiduchok O.* Mathematical model for carbon monoxide oxidation: influence of diffusion effects // *Math. Model. Comput.* — 2019. — 6(1). — P. 129-136.
- [2] *Imbihl R., Ertl G.* Oscillatory kinetics in heterogeneous catalysis // *Chem. Rev.* — 1995. — 95(3). — P. 697-733
- [3] *Gritsch T., Coulman D., Behm R.J., Ertl G.* Mechanism of the CO-induced (1×2)-(1×1) structural transformation of Pt(110) // *Phys. Rev. Lett.* — 1989. — 63(10). — P. 1086-1089.
- [4] *Ladas S., Imbihl R., Ertl G.* Microfacetting of a Pt(110) surface during catalytic CO oxidation // *Surf. Science.* — 1988. — 197(1-2). — P. 153-182.
- [5] *Von Oertzen A., Rotermund H.H., Nettesheim S.* Diffusion of carbon monoxide and oxygen on Pt(110): experiments performed with the PEEM // *Surf. Science.* — 1994. — 311(3). — P. 322-330.
- [6] *Ван Кампен Н.Г.* Стохастические процессы в физике и химии. — М.: Высшая школа, 1990. — 376 с.
- [7] *Bzovska I., Mryglod I.* Chemical oscillations in catalytic CO oxidation reaction // *Condens. Matter Phys.* — 2010. — 13(3). — P. 34801:1-5.
- [8] *Connors K.A.* Chemical Kinetics: The Study of Reaction Rates in Solution. — New York: VCH Publishers, 1990. — 480 p.
- [9] *Кузлинг Х.* Справочник по физике: Пер. с нем. — 2-е издание — М.: Мир, 1985.
- [10] *Kostrobij P., Ryzha I.* Two-dimensional mathematical model for carbon monoxide oxidation process on the platinum catalyst surface // *Chem. Chem. Technol.* — 2018. — 12(4). — P. 451-455.