

# Моделювання Окиснення Чадного Газу на Поверхні Металевого Каталізатора: Тонка Структура Коливної Реакції

Петро Костробій, Ірина Рижа  
кафедра прикладної математики  
Національний університет “Львівська політехніка”  
Львів, Україна  
ira.saj@gmail.com

## Modeling of Carbon Monoxide Oxidation on the Metal Catalyst Surface: Fine Structure of Oscillatory Reaction

Petro Kostrobii, Iryna Ryzha  
dept. of Applied Mathematics  
Lviv Polytechnic National University  
Lviv, Ukraine  
ira.saj@gmail.com

**Анотація**—Досліджено двовимірну математичну модель окиснення чадного газу (CO) на поверхні платиного каталізатора (Pt) згідно механізму Лангмюра-Гіншелвуда, яка враховує впливи процесів перебудови каталітичної поверхні та температури підложки. Показано, що врахування двовимірності веде до зміни динаміки процесу окиснення та дозволяє отримати коливання змішаного режиму.

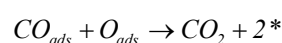
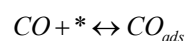
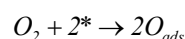
**Abstract**—The two-dimensional mathematical model for carbon monoxide (CO) oxidation on the platinum (Pt) catalyst surface is investigated according to the Langmuir-Hinshelwood (LH) mechanism. The effects of the catalyst surface reconstruction processes and the substrate temperature are taken into account. It is shown that when two-dimensionality is accounted for, the dynamics of oxidation process changes and mixed mode oscillations (MMO) can be obtained.

**Ключові слова**—каталітична реакція окиснення; реакційно-дифузійна модель; математичне моделювання реакційно-дифузійних процесів.

**Keywords**— reaction of catalytic oxidation; reaction-diffusion model; mathematical modeling of reaction-diffusion processes

### I. ВСТУП

Окиснення чадного газу (CO) на платині (Pt) відбувається згідно класичного механізму Ленгмюра-Гіншелвуда (LH) [1], який описується наступними рівняннями реакцій



де \* позначає вільне активне місце на каталітичній поверхні, індекс “ads” – адсорбовану фазу відповідної речовини.

Обидві реагуючі речовини CO та кисень (O<sub>2</sub>) повинні адсорбуватися на поверхні каталізатора до того як відбудеться реакція. Адсорбована молекула CO може прореагувати з адсорбованим на сусідньому активному місці атомом окисену (O). Продукт реакції – вуглекислий газ (CO<sub>2</sub>) – швидко десорбується з поверхні каталізатора, залишаючи два вільних місця, доступних для адсорбції нових реагентів. Десорбція і дифузійна рухливість адсорбованого O не враховується [2, 3].

Важливо [4] при побудові математичної моделі реакції врахувати структурні зміни поверхні каталізатора, що впливають на швидкості інших елементарних процесів.

## II. ОПИС МАТЕМАТИЧНОЇ МОДЕЛІ

Розглянемо модель реакції каталітичного окиснення CO, яка враховує процес дифузії молекул CO на поверхні платини Pt(110). На відміну від існуючих моделей [5, 6], поверхню каталізатора вважатимемо плоскою з заданою декартовою системою координат XOY. Часова еволюція поверхневих покриттів CO ( $u$ ) та O ( $v$ ) на поверхні визначається наступними кінетичними рівняннями [7]:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \overbrace{p_u \kappa_u s_u \left( I - \left( \frac{u}{u_{sat}} \right)^q \right)}^{\text{адсорбція}} - \overbrace{k_{des} u}_{\text{десорбція}} - \overbrace{-k_r uv + D_x \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + D_y \frac{\partial^2 u}{\partial y^2}}^{\text{дифузія}} \quad (1)$$

$$\frac{\partial v}{\partial t} = \overbrace{p_v \kappa_v s_v \left( I - \frac{u}{u_{sat}} - \frac{v}{v_{sat}} \right)^2}_{\text{адсорбція}} - \overbrace{k_r uv}_{\text{реакція}} \quad (2)$$

Тут  $p_u$ ,  $p_v$  – парціальні тиски відповідних речовин;  $\kappa_u$ ,  $\kappa_v$  – частоти зіткнень молекул з поверхнею;  $s_u$ ,  $s_v$  – коефіцієнти налипання;  $u_{sat}$ ,  $v_{sat}$  – відповідають максимальному покриттю речовин, тобто покриттю насичення;  $k_r$ ,  $k_{des}$  – коефіцієнти, які характеризують швидкості реакції та десорбції CO;  $D_x$ ,  $D_y$  – коефіцієнти дифузії CO в напрямку координат  $x$  та  $y$ , відповідно. Показник степеня  $q = 3$  враховує пригнічення адсорбції для CO та O<sub>2</sub>, оскільки адсорбований CO сильніше блокує адсорбцію кисню [8].

Структурний фазовий перехід  $(1 \times 1) \leftrightarrow (1 \times 2)$  на поверхні Pt(110) будемо моделювати так [9]:

$$\frac{\partial W}{\partial t} = \overbrace{k_{ph} (f(u) - W)}^{\text{перевбудова}} \quad (3)$$

де змінна  $W$  позначає частку поверхні неперевбудованої структури  $(1 \times 1)$ ,  $f(u)$  – неспадна гладка функція інтервалу  $[0; 1]$ ; коефіцієнт  $k_{ph}$  – швидкість структурного фазового переходу.

Функцію  $f(u)$  змодельємо виразом [6]:

$$f(u) = \frac{I}{1 + \exp\left(\frac{u_0 - \frac{u}{u_{sat}}}{\delta u}\right)} \quad (4)$$

де параметр  $u_0$  визначає значення порогу, вище якого адсорбовані молекули CO істотно впливають на структуру поверхні, а  $\delta u$  – крутизна цього порогу.

Коефіцієнт налипання кисню  $s_v$  у рівнянні (2) модифікується і запишеться як лінійна комбінація значень для структур  $(1 \times 2)$ ,  $(1 \times 1)$ :

$$s_v = s_v^{(1)} W + s_v^{(2)} (1 - W) \quad (5)$$

Тут  $s_v^{(1)}$ ,  $s_v^{(2)}$  – коефіцієнти налипання кисню у фазах  $(1 \times 1)$  та  $(1 \times 2)$ , відповідно.

Постійні швидкостей реакції  $k_r$ , десорбції  $k_{des}$  та фазового переходу  $k_{ph}$  залежать від температури  $T$  і підпорядковуються рівнянням Арреніуса [10]:

$$k(T) = k^0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (6)$$

де  $k^0$  – коефіцієнт, який не залежить від температури,  $E$  – енергія активації,  $R$  – універсальна газова стала.

Рівняння (1)-(3) складають запропоновану двовимірну математичну модель процесу окисації CO на поверхні платинового каталізатора.

## III. ЧИСЛОВИЙ АНАЛІЗ МОДЕЛІ

Для числового дослідження знерозмірно рівняння (1)-(3) використавши підстановку:

$$u = u_{sat} U, \quad v = v_{sat} V, \quad (7)$$

$$x = l_0 \tilde{x}, \quad y = l_0 \tilde{y}, \quad t = t_c \tilde{t}, \quad (8)$$

де

$$t_c = \frac{v_{sat}}{p_u \kappa_u s_u} \quad (9)$$

Параметр  $l_0$  вибираємо з експериментальних даних по розмірах кристалу Pt, згідно яких  $l_0 \approx 10^{-3}$  см [11].

У знерозміреній формі рівняння (1)-(3) складають математичну модель реакції окиснення CO на поверхні Pt:

$$\begin{cases} \frac{\partial U}{\partial \tilde{t}} = \frac{u_{sat}}{v_{sat}} (1 - U^3) - \tilde{k}_{des} U - \tilde{k}_r v_{sat} UV + \\ + \tilde{D}_x \left( \frac{\partial^2 U}{\partial \tilde{x}^2} + D_0 \frac{\partial^2 U}{\partial \tilde{y}^2} \right), \\ \frac{\partial V}{\partial \tilde{t}} = \tilde{p}_v s_v (1 - U - V)^2 - \tilde{k}_r u_{sat} UV, \\ \frac{\partial W}{\partial \tilde{t}} = \tilde{k}_{ph} \left( 1 + \exp\left(\frac{u_0 - U}{\delta u}\right) \right)^{-1} - \tilde{k}_{ph} W. \end{cases} \quad (10)$$

Тут

$$\tilde{k}_{des} = k_{des} t_c, \quad \tilde{k}_r = k_r t_c, \quad \tilde{k}_{ph} = k_{ph} t_c, \quad (11)$$

$$\tilde{p}_v = \frac{p_v \kappa_v t_c}{v_{sat}}, \quad \tilde{D}_x = \frac{D_x t_c}{l_0^2}, \quad D_0 = \frac{D_x}{D_y}. \quad (12)$$

Величини параметрів, які використовувалися в числових розрахунках, наведені в табл. 1 [7]. Парціальні тиски  $p_u$  та  $p_v$ , а також температура  $T$  відіграють роль контрольних параметрів моделі.

Результати числового аналізу моделі (10) подано на Рис. 1-9.

З Рис. 1-9 видно, що динаміка залежності поверхневих покриттів  $U(x, y, t)$ ,  $V(x, y, t)$ , частки поверхні неперебудованої структури  $(1 \times 1)$   $W(x, y, t)$  має яскраву осциляційну поведінку. Амплітудні значення коливань змінюються зі зміною  $y$ -координати, що говорить про вплив дифузії CO вздовж осі  $Oy$ , незважаючи на те, що  $D_y \ll 0, 1 D_x$  [3, 11].

На відміну від одновимірної моделі [12], розрахована нами динаміка залежності поверхневих покриттів демонструє коливання змішаного режиму, які спостерігаються експериментально на Pt(110) [13]. Як видно з часових рядів на Рис. 1-6, малі коливання  $\epsilon$  на поверхні переважно вкритій O, що також узгоджується з експериментом.

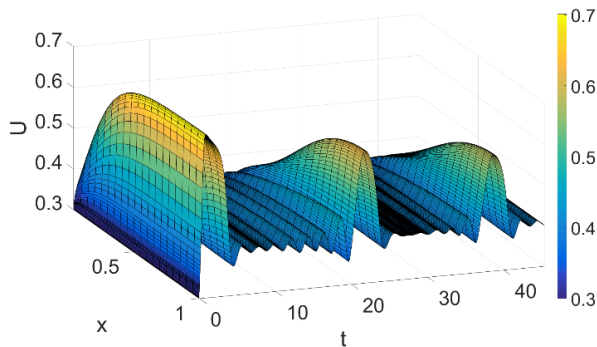


Рис. 1. Залежність поверхневого покриття CO  $U(x, y, t)$  при фіксованому значенні координати  $y = 0,25$ .

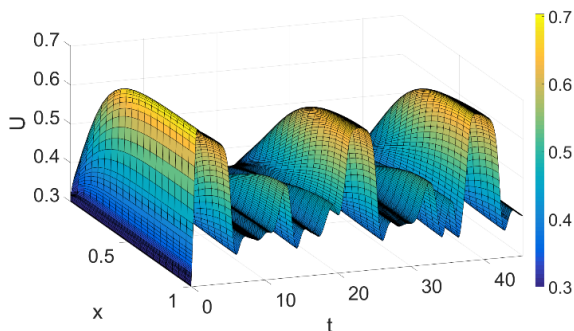


Рис. 2. Залежність поверхневого покриття CO  $U(x, y, t)$  при фіксованому значенні координати  $y = 0,5$ .

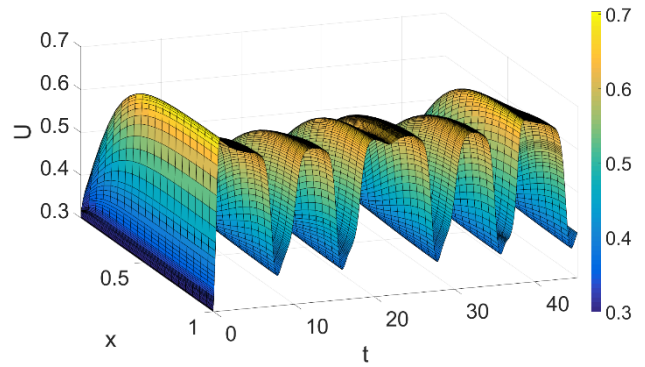


Рис. 3. Залежність поверхневого покриття CO  $U(x, y, t)$  при фіксованому значенні координати  $y = 0,75$ .

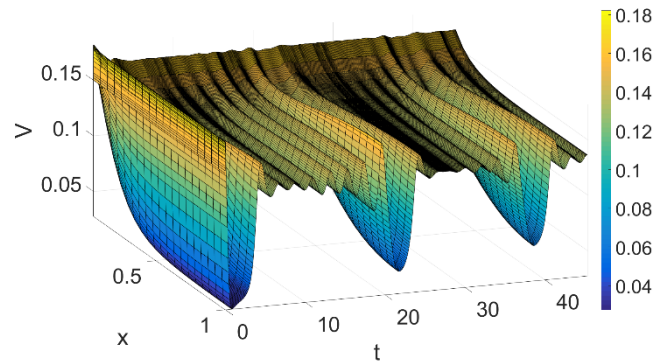


Рис. 4. Залежність поверхневого покриття O  $V(x, y, t)$  при фіксованому значенні координати  $y = 0,25$ .

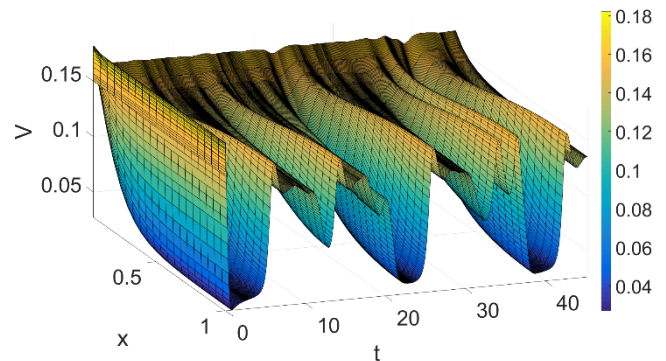


Рис. 5. Залежність поверхневого покриття O  $V(x, y, t)$  при фіксованому значенні координати  $y = 0,5$ .

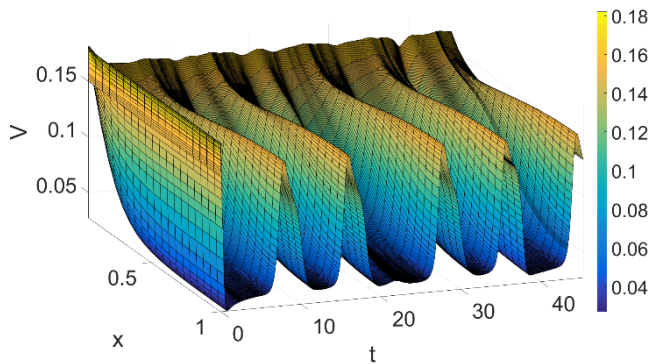


Рис. 6. Залежність поверхневого покриття  $O$   $V(x,y,t)$  при фіксованому значенні координати  $y = 0,75$ .

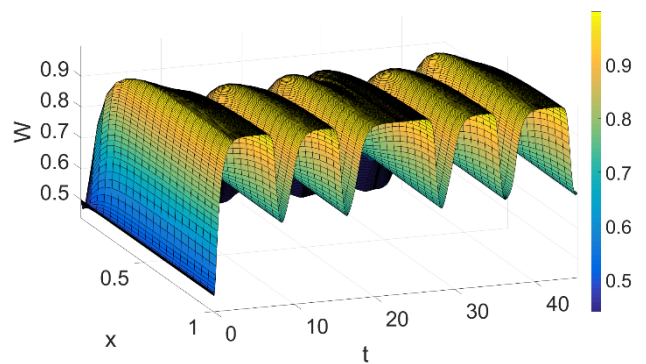


Рис. 9. Залежність частки поверхні неперебудованої структури  $(1 \times 1)$   $W(x,y,t)$  при фіксованому значенні координати  $y = 0,75$ .

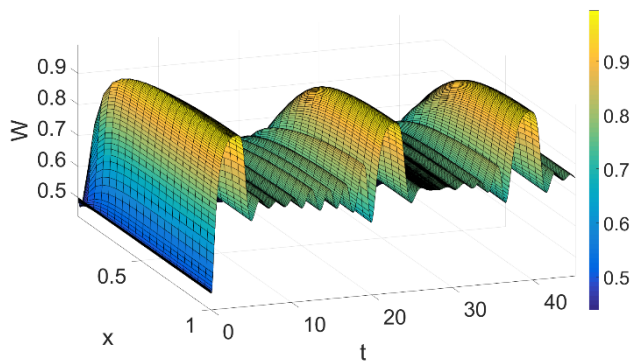


Рис. 7. Залежність частки поверхні неперебудованої структури  $(1 \times 1)$   $W(x,y,t)$  при фіксованому значенні координати  $y = 0,25$ .

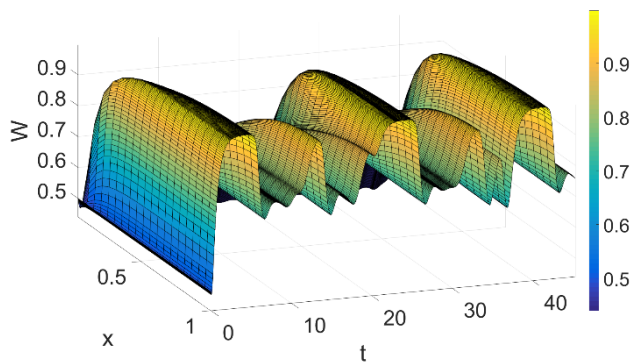


Рис. 8. Залежність частки поверхні неперебудованої структури  $(1 \times 1)$   $W(x,y,t)$  при фіксованому значенні координати  $y = 0,5$ .

## ВИСНОВКИ

У роботі побудовано та досліджено двовимірну математичну модель окиснення чадного газу згідно механізму Лангмюра-Гіншелвуда. Показано, що врахування двовимірності дозволяє отримати коливання змішаного режиму, які не вдалось передбачити одновимірною моделлю [12] без урахування рівняння для зміни ступеня огранювання [5].

## ЛІТЕРАТУРА REFERENCES

- [1] Baxter R. J., Hu P., "Insight into why the Langmuir-Hinshelwood mechanism is generally preferred," *J. Chem. Phys.*, vol. 116, no. 11, pp. 4379-4381, 2002.
- [2] M. Wilf, P. T. Dawson, "Adsorption and desorption of oxygen on the Pt(110) surface; A thermal desorption and LEED/AES study," *Surf. Sci.*, vol. 65, pp. 399-418, 1977.
- [3] R. Gomer, "Diffusion of adsorbates on metal surfaces," *Rep. Prog. Phys.*, vol. 53, no. 7, pp. 917-1002, 1990.
- [4] T. Gritsch, D. Coulman, R. J. Behm, G. Ertl, "Mechanism of the CO-induced  $(1 \times 2)$ - $(1 \times 1)$  structural transformation of Pt(110)," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 63, no. 10, pp. 1086-1089, 1989.
- [5] Krischer K., Eiswirth M., Ertl G., "Oscillatory CO oxidation on Pt(110): Modeling of temporal self-organization," *J. Chem. Phys.*, vol. 96, pp. 9161-9172, 1992.
- [6] Bzovska I. S., Mryglod I. M., "Chemical oscillations in catalytic CO oxidation reaction," *Condens. Matter Phys.*, vol. 13, no. 3, pp. 34801:1-5, 2010.
- [7] Ryzha I., Matseliukh M., "Carbon monoxide oxidation on the Pt-catalyst: modeling and stability," *Math. Model. Comput.*, vol. 4, no. 1, pp. 96-106, 2017.
- [8] R. P. H. Gasser, E. B. Smith, "A surface mobility parameter for chemisorption," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 1, no. 10, pp. 457-458, 1967.
- [9] M. Bertram, A. S. Mikhailov, "Pattern formation on the edge of chaos: Mathematical modeling of CO oxidation on a Pt(110) surface under global delayed feedback," *Rhys. Rev. E.*, vol. 67, no. 3, pp. 036207-1-11, 2003.
- [10] Штиллер В., *Уравнение Аррениуса и неравновесная кинетика*, М.: Мир, 2000.
- [11] Suchorski Y. Private communication.
- [12] Бзовська І. С., Мриглюд І. М., "Поверхневі структури в каталітичній реакції монооксиду вуглецю," *Укр. фіз. журн.*, Т. 61, № 2, С. 140-148, 2016.
- [13] Eiswirth M., Krischer K., Ertl G., "Nonlinear dynamics in the CO-oxidation on Pt single crystal surfaces," *Appl. Phys. A.*, vol. 51, no. 2, pp. 79-90, 1990.