

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ «ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»

*Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису*

РИЖА ІРИНА АНДРІЇВНА

УДК 519.876.5; 66.011

**МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ ОКСИДАЦІЇ
ЧАДНОГО ГАЗУ НА НЕОДНОРІДНИХ КАТАЛІЗАТОРАХ**

01.05.02 — математичне моделювання та обчислювальні методи

05 «Технічні науки»
(галузь знань)

Подається на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

(підпис, ініціали та прізвище здобувача)

Науковий керівник —
доктор фіз.-мат. наук, професор
Костробій П. П.

Ідентичність всіх примірників дисертації
ЗАСВІДЧУЮ:

*Вчений секретар спеціалізованої
вченої ради Д 35.052.05*

/Р. А. Бунь/

Львів – 2018

Анотація

Рижа І. А. Математичне моделювання процесів окисдації чадного газу на неоднорідних каталізаторах. — Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 01.05.02 — математичне моделювання та обчислювальні методи. Національний університет “Львівська політехніка” Міністерства освіти і науки України, Львів, 2018.

Зміст дисертації. Дисертаційна робота присвячена побудові та дослідженню математичних моделей реакційно-дифузійних процесів окисдації чадного газу на наноструктурованих платинових каталізаторах. Обґрунтовано та побудовано математичну модель реакційно-дифузійних процесів для механізму Ленгмюра-Гіншелвуда (ЛН) на поверхні металевого каталізатора, яка базується на описі таких нерівноважних процесів методом нерівноважного статистичного оператора Д. Зубарева, що дало змогу врахувати особливості протікання хімічних реакцій типу окиснення на поверхні платинового (Pt) каталізатора.

На основі отриманих при такому підході узагальнених рівнянь реакційно-дифузійної динаміки побудовано нову континуальну математичну модель реакційно-дифузійних процесів окиснення чадного газу (CO) на двовимірній поверхні платинового каталізатора, яка враховує скінченність швидкості десорбції продукту окиснення вуглекислого газу (CO₂) з поверхні каталізатора. Досліджено області стійкості стаціонарних розв’язків отриманої системи кінетичних рівнянь, проаналізовано вплив параметрів моделі (парціальних тисків, констант реакцій, коефіцієнтів дифузії) на область коливного характеру реакції. Встановлено умови існування нестійкості Хопфа та бифуркації Тюрінга і показано, що в області автоколивного режиму, отримана модель відноситься до класу жорстких задач. Удосконалено програмне забезпечення для числового розв’язування жорстких систем диференціальних рівнянь та проведено числовий аналіз запропонованої математичної моделі каталітичних процесів окиснення CO на поверхні Pt-каталізатора. Виявлено

просторово-часові періодичні хімічні коливання поверхневих покриттів CO, кисню (O), CO₂ та частки неперебудованої структури (1×1) поверхні каталізатора у вузькій області фазової діаграми між двома однорідними стійкими станами високої та низької каталітичної активності. Встановлено, що врахування скінченності десорбції CO₂ незначно впливає як на хід реакції окиснення, так і на область стійкості. Досліджено вплив наноструктури поверхні каталізатора на кінетику окиснення чадного газу та показано, що врахування огранювання та двовимірності поверхні веде до зміни області стійкості реакції. Врахування неоднорідності поверхні каталізатора спричиняє появу тонкої структури коливного протікання реакції (змішаного режиму), яка спостерігається експериментально, але яку не вдавалось передбачити іншими моделями.

У **вступі** наведено загальну характеристику роботи. Обґрунтовано актуальність проблеми, сформульовано мету та основні завдання дослідження. Визначено наукову новизну і практичну цінність отриманих результатів. Описано зв'язок роботи з науковими програмами та темами. Зазначено дані про особистий внесок автора, апробацію результатів роботи та публікації.

У **першому розділі** *“Математичне моделювання процесів каталітичної оксидації чадного газу на нанонеоднорідних каталітичних поверхнях”* проведено аналіз відомих з експериментальних даних особливостей будови поверхні каталізатора (на прикладі платини) та процесів адсорбції на ньому реагентів хімічної реакції окиснення чадного газу (CO). Встановлено, що при побудові математичної моделі оксидації CO на поверхні Pt-каталізатора слід враховувати: особливості механізму LH проходження хімічної реакції; асиметричність пригнічення адсорбції для CO та кисню (O₂); анізотропність дифузії адсорбованого CO; періодичні зміни в структурі поверхні каталізатора, починаючи від структурної перебудови, спричиненої адсорбатом, і завершуючи формуванням нових граней. Особливу увагу приділено існуючим підходам до опису реакційно-дифузійних процесів окиснення CO на поверхні Pt-каталізатора. Характерною особливістю усіх підходів є те, що вони відтворюють лише окремі типові аспекти каталітичного процесу, залишаючи питання побудови загальної математичної моделі відкритим. При цьому жодна з відомих моделей оксидації CO на платині

досі не враховувала двовимірності поверхні катализатора та скінченності швидкості десорбції продукту окиснення (CO_2) з поверхні Pt, які в свою чергу можуть впливати як на хід реакції, так і на область коливної поведінки. Далі у розділі на основі підходу, запропонованого у праці Костробія та ін. [1], обґрунтовано та побудовано загальну математичну модель реакційно-дифузійних процесів для механізму LH окиснення CO на поверхні металевого катализатора. Виходячи з особливостей протікання реакції окиснення CO на поверхні Pt, отримано континуальну математичну модель реакційно-дифузійних процесів оксидації CO на плоскій поверхні Pt-катализатора, яка враховує як двовимірність поверхні катализатора, так і скінченність десорбції продукту реакції окиснення CO_2 .

У другому розділі *“Математичне моделювання процесів кінетики оксидації чадного газу з урахуванням наноструктури поверхні платинового катализатора”* досліджено області стійкості стаціонарних розв’язків системи кінетичних рівнянь оксидації CO на наноструктурованій плоскій поверхні платинового катализатора для випадку миттєвої швидкості десорбції CO_2 . Проаналізовано впливи параметрів моделі (парціальних тисків, констант реакцій, коефіцієнтів дифузії) на область коливного характеру реакції. Встановлено умови існування нестійкості Хопфа та біфуркації Тюрінга. Показано, що область автоколивного режиму звужується у порівнянні з одновимірним випадком і зсувається в область менших парціальних тисків CO та O_2 (на $\sim 20\%$), що зумовлено врахуванням як температурних залежностей для коефіцієнтів швидкостей реакцій, так і двовимірності моделі.

У третьому розділі *“Числовий аналіз моделі оксидації CO на наноструктурованому Pt-катализаторі”* проведено числовий аналіз моделі окиснення CO на поверхні Pt(110) з миттєвою та скінченною швидкістю десорбції продукту реакції CO_2 . В обох випадках отримано просторово-часові періодичні хімічні коливання поверхневих покриттів CO, O та частки поверхні неперестроєної структури (1×1). Встановлено, що скінченність швидкості десорбції CO_2 незначно впливає як на область стійкості реакції, так і на характер коливної поведінки. У цьому ж розділі поведінку системи чисельно змодельовано на поверхні Pt(111), яка, на відміну від грані (110),

не перебудовується під дією адсорбованого СО і є стійкою у структурі (1×1). Показано, що для довільних парціальних тисків СО та $O_2 \sim 10^{-5}$ тор система є стійкою, а тому області автоколивного режиму (спричиненого нестійкістю Хопфа) для заданих параметрів моделі не існує. Умови виникнення біфуркації Тюрінга не виконуються. Отримано експериментально спостережувану на Pt(111) бістабільну поведінку каталітичної реакції окиснення СО, коли система переходить від стійкого стану з високою каталітичною активністю до іншого стійкого стану з низькою каталітичною активністю.

У четвертому розділі “*Моделювання впливу неоднорідності поверхні та температури каталізатора на процес оксидації чадного газу*” з використанням розроблених моделей досліджено вплив неоднорідностей поверхні каталізатора та температури металевого підкладу на каталітичну оксидацію СО. Показано, що структурні зміни поверхні Pt(110) суттєво впливають на характер коливного режиму реакції, викликаючи появу тонкої структури (коливань змішаного режиму), яка спостерігається експериментально. Встановлено, що врахування рівняння для зміни температури каталізатора незначно позначається на динаміці процесу окиснення СО (відхилення становить не більше 2%), тому при моделюванні температуру підкладу можна вважати сталою і враховувати її вплив лише через відповідні залежності для параметрів моделі.

Ключові слова: каталітична реакція окиснення, чадний газ, неоднорідний (наноструктурований) каталізатор, реакційно-дифузійна модель, математичне моделювання реакційно-дифузійних процесів, нестійкість Хопфа, біфуркація Тюрінга.

ПЕРЕЛІК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті у наукових фахових виданнях України

1. Kostrobij P., Ryzha I., Markovych B. Mathematical model of carbon monoxide oxidation: influence of the catalyst surface structure // Math. Model. Comput. 2018. Vol. 5, no. 2. P. 158–168.

2. Ryzha I., Matseliukh M. Carbon monoxide oxidation on the Pt-catalyst: modelling and stability // Math. Model. Comput. 2017. Vol. 4, no. 1. P. 96–106.
3. Kostrobij P., Ryzha I. Modeling of carbon monoxide oxidation process on the two-dimensional catalyst surface // Math. Model. Comput. 2016. Vol. 3, no. 2. P. 146–162.
4. Kostrobij P., Ryzha I. Two-dimensional mathematical model for carbon monoxide oxidation process on the platinum catalyst surface // Chem. Chem. Technol. 2018. Vol. 12, no. 4. P. 451–455.
5. Kostrobij P., Ryzha I., Hnativ B. Modeling of the effect of carbon dioxide desorption on carbon monoxide oxidation process on platinum catalyst surface // Math. Model. Comput. 2018. Vol. 5, no. 1. P. 27–33.
6. Рижа І. Моделювання оксидації чадного газу на поверхні платинового каталізатора у двовимірному випадку // Фіз.-мат. моделювання та інформ. технології. 2017. Вип. 26. С. 83–89.

Матеріали конференцій

1. Костробій П. П., Рижа І. А. Моделювання процесу оксидації чадного газу на плоскій поверхні каталізатора // “Інформатика та системні науки” (ІСН–2017): матеріали VIII Всеукраїнської науково-практичної конференції за міжнародною участю (м. Полтава, 16-18 березня 2017 р.) / за ред. Ємця О. О. Полтава: ПУЕТ, 2017. С. 160–163.
2. Костробій П., Рижа І. Двовимірна математична модель реакції окислення чадного газу на поверхні платинового каталізатора // Інформаційні технології та комп'ютерне моделювання: матеріали Міжнародної науково-практичної конференції, м. Івано-Франківськ, 15-20 травня 2017 року. Івано-Франківськ: п. Голіней О. М., 2017. С. 323–326.
3. Kostrobij P., Ryzha I. Carbon monoxide oxidation on the catalyst surface: modeling and stability // Joint Conferences on Advanced Materials and

- Technologies: The 14th Conference on Functional and Nanostructured Materials (FNMA'17), The 7th International Conference on Physics of Disordered Systems (PDS'17), 25-29 September 2017, Lviv and Yaremche, Ukraine: Abstracts. Gdansk: Task Publishing, 2017. P. 89.
4. Kostrobij P., Ryzha I. Carbon monoxide oxidation on the catalytic surface: modeling and stability // Proceedings of the International Conference "Ukrainian Conference on Applied Mathematics" dedicated to the 100th birth anniversary of Professor Olexandr Kostovski, 28-30, September, 2017. Lviv: PAIS, 2017. P. 64–66.
 5. Костробій П., Рижа І. Моделювання процесу оксидації чадного газу на поверхні платинового каталізатора // Сучасні проблеми математичного моделювання, обчислювальних методів та інформаційних технологій: Матеріали міжнародної наукової конференції. Рівне: Червінко А. В., 2018. С. 58–61.
 6. Костробій П., Рижа І. Моделювання окиснення чадного газу на поверхні металевого каталізатора: тонка структура коливної реакції // Інформаційні технології та комп'ютерне моделювання: матеріали Міжнародної науково-практичної конференції, м. Івано-Франківськ, 14-19 травня 2018 року. Івано-Франківськ: п. Голіней О. М., 2018. С. 238–241.
 7. Kostrobij P., Ryzha I. Carbon monoxide oxidation on platinum catalyst surface: accounting for the effect of carbon dioxide finite desorption // Eastwest Chemistry Conference, October 10-12, 2018, Lviv, Ukraine. Istanbul: Bros, 2018. P. 122.
 8. Костробій П., Рижа І. Моделювання впливу анізотропії каталізатора на процес оксидації чадного газу // Наукові праці Міжнародної наукової конференції "Сучасні проблеми термомеханіки". Львів: ІППММ ім. Я. С. Підстригача НАН України, 2016. С. 97–98.
 9. Костробій П., Рижа І. Моделювання процесу оксидації чадного газу на двовимірній поверхні платинового каталізатора // 13-та Відкрита наукова конференція Інституту прикладної математики та фундаментальних

наук: Збірник матеріалів [PSC–IMFS–13], (Львів, 30-31 березня 2017 р.)
Львів: В-во Тараса Сороки, 2017. С. 86–87.

10. Костробій П., Рижа І. Тонка структура коливної реакції окиснення чадного газу на поверхні металевого каталізатора [Електронний ресурс] // Сучасні проблеми механіки та математики: збірник наукових праць у 3-х т. / за заг. ред. А. М. Самойленка та Р. М. Кушніра. Львів: Інститут прикладних проблем механіки і математики ім. Я. С. Підстригача НАН України, 2018. Т. 2. С. 141-142.
11. Костробій П., Рижа І. Моделювання процесу оксидації чадного газу на двомірній поверхні каталізатора // Мікро- та нано- неоднорідні матеріали: Моделі та експеримент. Матеріали Міжнародної наукової конференції, Львів, 17-18 вересня 2018 року. Львів: “Растр-7”, 2018. С. 16.
12. Костробій П., Рижа І. Окиснення чадного газу на поверхні платинового каталізатора: вплив десорбції вуглекислого газу // 15-та відкрита наукова конференція Інституту прикладної математики та фундаментальних наук: Збірник матеріалів і програма конференції [“PSC–IMFS–15”], (Львів, 13-14 листопада 2018 р.) / Національний університет “Львівська політехніка”. Львів: Вид-во Львівської політехніки, 2018. С. 22.

Abstract

Ryzha I. A. Mathematical modeling of carbon monoxide oxidation processes on the inhomogeneous catalysts. On the rights of manuscript.

Thesis for PhD degree on technical sciences in specialty 01.05.02 – mathematical modeling and computational methods. Lviv Polytechnic National University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv, 2018.

The dissertation is devoted to the construction and investigation of mathematical models for reaction-diffusion processes of carbon monoxide oxidation on the nanostructured platinum catalysts. The mathematical model of reaction-diffusion processes for the Langmuir-Hinshelwood (LH) mechanism on the metallic catalyst surface is constructed and justified, based on the description of nonequilibrium processes by a method of D. Zubarev nonequilibrium statistical operator. This enables to account for the particularities of oxidation chemical reactions occurrence on the platinum (Pt) catalyst surface.

A new continuum mathematical model for the reaction-diffusion processes of carbon monoxide (CO) oxidation on a two-dimensional platinum catalyst surface is developed on the basis of generalized equations of reaction-diffusion dynamics obtained in this approach. The finiteness of the rate of oxidation product, carbon dioxide (CO₂), desorption from the catalyst surface is taken into account. The stability regions of stationary solutions of the obtained system of kinetic equations are investigated and the influence of model parameters (partial pressures, rates of reaction, diffusion coefficients) on the region of reaction oscillatory character is analyzed. The conditions for Hopf and Turing bifurcations to occur are established. It is shown that the obtained model belongs to the class of stiff problems in the region of auto-oscillatory mode. The software for numerical solving of stiff systems of differential equations is improved. A numerical analysis of the proposed mathematical model for CO catalytic oxidation processes on the Pt-catalyst surface is conducted. The spatial and temporal periodic chemical oscillations of CO, oxygen (O), CO₂ surface coverages and the fraction of the catalyst surface in the nonreconstructed structure (1×1) are revealed in a narrow region of the phase diagram between two homogeneous stable states of high and low catalytic activity. It is established

that when the finiteness of CO_2 desorption is taken into account, both the course of the oxidation reaction and the stability region are only slightly affected. The influence of the catalyst surface nanostructure on the carbon monoxide oxidation kinetics is investigated. It is shown that when the faceting and the two-dimensionality of the catalyst surface are taken into account, the reaction stability region changes. The account of the catalyst surface inhomogeneity leads to appearance of a fine structure of the oscillatory course of reaction (mixed mode), which is observed experimentally, but which could not be predicted by other models.

The introduction provides a general description of the work. The relevance of the problem is substantiated. The purpose and main tasks of the research are formulated. The scientific novelty and practical value of the obtained results are determined. The connection of work with scientific programs and themes is described. The data on personal contribution of the author, approbation of results and publications are indicated.

In the first section the analysis of experimentally known peculiarities of the catalyst surface structure (in the case of platinum) and the processes of reagents adsorption on it in carbon monoxide (CO) oxidation chemical reaction is conducted. It is established that when constructing a mathematical model for CO oxidation on the Pt-catalyst surface, it is necessary to account for: peculiarities of the LH mechanism for a chemical reaction; asymmetry of inhibition for adsorption of CO and oxygen (O_2); anisotropy of diffusion for adsorbed CO; periodic changes in the structure of catalyst surface, starting from the adsorbate induced phase reconstruction and ending with the formation of new facets. A particular attention is paid to the existing approaches for description of reaction-diffusion processes of CO oxidation on the Pt-catalyst surface. A characteristic feature of all approaches is that they reproduce only certain typical aspects of the catalytic process, leaving the question of constructing a general mathematical model open. At the same time, none of the known models for CO oxidation on platinum has not yet accounted for the two-dimensionality of a catalyst surface and the finiteness of oxidation product (CO_2) desorption rate from the Pt surface, which in turn can influence both the course of reaction and the region of oscillatory behavior. Next, in this

section, the general mathematical model of reaction-diffusion processes for the LH mechanism of CO oxidation on the metal catalyst surface is substantiated and constructed on the basis of approach proposed in the work of Kostrobij and others [1]. Based on peculiarities of CO oxidation reaction on the Pt surface, a continuum mathematical model for reaction-diffusion processes of CO oxidation on a flat surface of the Pt-catalyst is obtained. It takes into account both the two-dimensionality of the catalyst surface and the finiteness of oxidation reaction product CO₂ desorption.

In the second section the stability regions of stationary solutions for the system of CO oxidation kinetic equations are investigated on a nanostructured flat surface of a platinum catalyst for the instantaneous CO₂ desorption rate. The influence of model parameters (partial pressures, reaction constants, diffusion coefficients) on the region of reaction oscillatory character is analyzed. The conditions for Hopf and Turing bifurcations to exist are established. It is shown that region of auto-oscillatory mode is narrower in comparison with the one-dimensional case and shifts to the region of lower CO and O₂ partial pressures ($\sim 20\%$). This is due to the fact that both the temperature dependences for coefficients of reaction rates and the two-dimensionality of a model are taken into account.

In the third section a numerical analysis of the model for CO oxidation on the surface of Pt(110) is conducted for instantaneous and finite rate of reaction product CO₂ desorption. In both cases, the spatio-temporal periodic chemical oscillations of CO, O surface coverages and the fraction of the catalyst surface in the nonreconstructed (1×1) structure are obtained. It is established that the finiteness of CO₂ desorption rate only slightly affects both the stability region of reaction and the character of oscillatory behavior. In this section, the system behavior is also numerically modeled on the surface of Pt(111), which, unlike (110) facet, does not reconstruct under influence of adsorbed CO and is stable in (1×1) structure. It is shown that for arbitrary CO and O₂ partial pressures $\sim 10^{-5}$ Torr the system is stable. Therefore, the region of auto-oscillatory mode (caused by Hopf instability) does not exist for the given model parameters. The conditions for Turing bifurcation the occur are not satisfied. The experimentally observed bistable behavior of catalytic CO oxidation reaction on Pt(111) is

obtained. That is, the system moves from a stable state with high catalytic activity to another stable state with low catalytic activity.

In the fourth section the influence of the catalyst surface inhomogeneities and the substrate temperature on catalytic CO oxidation is investigated on the basis of developed models. It is shown that structural changes of Pt(110) surface substantially influence the nature of reaction oscillatory mode and cause the appearance of fine structure (mixed-mode oscillations) which is observed experimentally. It is established that taking into account an equation for the catalyst temperature change does not significantly affect the dynamics of CO oxidation process (deviation is no more than 2%). Therefore, when modeling the substrate temperature can be considered constant and should be taken into account only through the corresponding dependencies for the model parameters.

Key words: reaction of catalytic oxidation, carbon monoxide, inhomogeneous (nanostructured) catalyst, reaction-diffusion model, mathematical modeling of reaction-diffusion processes, Hopf instability, Turing bifurcation.

LIST OF PUBLICATIONS BY THE SUBJECT OF DISSERTATION

Articles in scientific professional editions of Ukraine

1. Kostrobij P., Ryzha I., Markovych B. Mathematical model of carbon monoxide oxidation: influence of the catalyst surface structure // Math. Model. Comput. 2018. Vol. 5, no. 2. P. 158–168.
2. Ryzha I., Matseliukh M. Carbon monoxide oxidation on the Pt-catalyst: modelling and stability // Math. Model. Comput. 2017. Vol. 4, no. 1. P. 96–106.
3. Kostrobij P., Ryzha I. Modeling of carbon monoxide oxidation process on the two-dimensional catalyst surface // Math. Model. Comput. 2016. Vol. 3, no. 2. P. 146–162.
4. Kostrobij P., Ryzha I. Two-dimensional mathematical model for carbon monoxide oxidation process on the platinum catalyst surface // Chem. Chem. Technol. 2018. Vol. 12, no. 4. P. 451–455.

5. Kostrobij P., Ryzha I., Hnativ B. Modeling of the effect of carbon dioxide desorption on carbon monoxide oxidation process on platinum catalyst surface // *Math. Model. Comput.* 2018. Vol. 5, no. 1. P. 27–33.
6. Ryzha I. Modeling of carbon monoxide oxidation process on the platinum catalyst surface in the two-dimensional case // *Phys.-mathematical modelling and informational technologies.* 2017. Vol. 26. P. 83–89. (In Ukrainian)

Materials of conferences

1. Kostrobij P. P., Ryzha I. A. Modeling of carbon monoxide oxidation process on the flat catalyst surface // “Informatics and system science” (ISS–2017): materials of VIII All–Ukrainian scientific and practical conference with international participation (Poltava, 16-18 March, 2017) / for ed. Yemets O. O. Poltava: PUET, 2017. P. 160–163. (In Ukrainian)
2. Kostrobij P., Ryzha I. Two-dimensional mathematical model for carbon monoxide oxidation reaction on the platinum catalyst surface // *Information technology and computer modeling: materials of International scientific and practical conference, Ivano-Frankivsk, 15-20 May, 2017.* Ivano-Frankivsk: mr. Holinei O. M., 2017. P. 323–326. (In Ukrainian)
3. Kostrobij P., Ryzha I. Carbon monoxide oxidation on the catalyst surface: modeling and stability // *Joint Conferences on Advanced Materials and Technologies: The 14th Conference on Functional and Nanostructured Materials (FNMA’17), The 7th International Conference on Physics of Disordered Systems (PDS’17), 25-29 September 2017, Lviv and Yaremche, Ukraine: Abstracts.* Gdansk: Task Publishing, 2017. P. 89.
4. Kostrobij P., Ryzha I. Carbon monoxide oxidation on the catalytic surface: modeling and stability // *Proceedings of the International Conference “Ukrainian Conference on Applied Mathematics” dedicated to the 100th birth anniversary of Professor Olexandr Kostovskiyy, 28-30, September, 2017.* Lviv: PAIS, 2017. P. 64–66.

5. Kostrobij P., Ryzha I. Modeling of carbon monoxide oxidation process on the platinum catalyst surface // Modern problems of mathematical modeling, computational methods and information technologies: Materials of international scientific conference. Rivne: Chervinko A. V., 2018. P. 58–61. (In Ukrainian)
6. Kostrobij P., Ryzha I. Modeling of carbon monoxide oxidation on the metal catalyst surface: fine structure of oscillatory reaction // Information technology and computer modeling: materials of International scientific and practical conference, Ivano-Frankivsk, 14-19 May 2018. Ivano-Frankivsk: mr. Holinei O. M., 2018. P. 238–241. (In Ukrainian)
7. Kostrobij P., Ryzha I. Carbon monoxide oxidation on platinum catalyst surface: accounting for the effect of carbon dioxide finite desorption // Eastwest Chemistry Conference, October 10-12, 2018, Lviv, Ukraine. Istanbul: Bros, 2018. P. 122.
8. Kostrobij P., Ryzha I. Modeling the effect of catalyst anisotropy on the process of carbon monoxide oxidation // Scientific works of the International scientific conference “Modern problems of thermomechanics”. Lviv: IAPMM of the name of J. S. Pidstryhach NAS of Ukraine, 2016. P. 97–98. (In Ukrainian)
9. Kostrobij P., Ryzha I. Modeling of carbon monoxide oxidation process on the two-dimensional platinum catalyst surface // 13th Open scientific conference of the Institute of Applied Mathematics and Fundamental Sciences: Proceedings [PSC–IMFS–13], (Lviv, 30-31 March 2017) Lviv: Publishing house of Taras Soroka, 2017. P. 86–87. (In Ukrainian)
10. Kostrobij P., Ryzha I. Fine structure of oscillatory reaction of carbon monoxide oxidation on the metal catalyst surface [Electronic resource] // Modern problems of mechanics and mathematics: Proceedings in 3 Vol. / for general ed. of A. M. Samoilenko and R. M. Kushnir // Institute of Applied Problems of Mechanics and Mathematics of the name of J. S. Pidstryhach NAS of Ukraine. 2018. Vol. 2. P. 141-142. (In Ukrainian)

11. Kostrobij P., Ryzha I. Modeling of carbon monoxide oxidation process on the two-dimensional surface of the catalyst // Micro- and nano-heterogeneous materials: models and experiment. Proceedings of the International scientific conference, dedicated to the 100-th anniversary of the NASciences of Ukraine, Lviv, 17-18 September 2018. Lviv: “Rastr-7”. 2018. P. 16. (In Ukrainian)
12. Kostrobij P., Ryzha I. Carbon monoxide oxidation on platinum catalyst surface: effect of carbon dioxide desorption // 15th Open scientific conference of the Institute of Applied Mathematics and Fundamental Sciences: Proceedings and program of the conference [“PSC–IMFS–15”], (Lviv, 13-14 November 2018) / National university “Lvivska Politekhnik”. Lviv: Publishing house of Lvivska Politekhnik, 2018. P. 22. (In Ukrainian)

Зміст

Вступ	19
1 Математичне моделювання процесів каталітичної оксидації чадного газу на нанонеоднорідних каталітичних поверхнях	25
1.1 Геометрія поверхні металевих каталізаторів та особливості їх адсорбційних властивостей	26
1.1.1 Своєрідність геометрії поверхні металевих каталізаторів (на прикладі платини)	26
1.1.2 Особливості адсорбції чадного газу на поверхні Pt-каталізатора	28
1.1.3 Особливості адсорбції кисню на поверхні Pt-каталізатора	32
1.1.4 Механізм реакції окиснення чадного газу на поверхні Pt-каталізатора	34
1.2 Моделювання процесів каталітичної оксидації CO на поверхні Pt	40
1.3 Рівняння кінетики оксидації CO на Pt-каталізаторі та їх аналіз	42
1.3.1 Загальна математична модель	42
1.3.2 Математична модель оксидації чадного газу (CO) на поверхні каталізатора	46
1.4 Висновки до розділу 1	51
2 Математичне моделювання процесів кінетики оксидації чадного газу з урахуванням наноструктури поверхні платинового каталізатора	52
2.1 Система кінетичних рівнянь оксидації CO на наноструктурованому Pt-каталізаторі	52
2.2 Кінетичні параметри моделі	55

2.3	Стаціонарний розв'язок системи кінетичних рівнянь оксидації СО на наноструктуризованому Pt-катализаторі	58
2.4	Дослідження стійкості стаціонарного розв'язку математичної моделі оксидації СО на наноструктурованому Pt-катализаторі .	63
2.4.1	Стійкість за відсутності дифузії	63
2.4.2	Існування нестійкості Хопфа	68
2.4.3	Стійкість за наявності дифузії. Існування нестійкості Тюрінга	71
2.5	Висновки до розділу 2	75
3	Числовий аналіз моделі оксидації СО на наноструктурованому Pt-катализаторі	76
3.1	Модель окиснення СО з миттєвою швидкістю десорбції продукту реакції СО ₂	76
3.2	Модель окиснення СО зі скінченною швидкістю десорбції продукту СО ₂	93
3.3	Модель окиснення СО на поверхні Pt(111)	97
3.4	Висновки до розділу 3	108
4	Моделювання впливу неоднорідності поверхні та температури катализатора на процес оксидації чадного газу	110
4.1	Вплив температури підкладу катализатора на процес окиснення СО	110
4.2	Вплив огранювання поверхні катализатора на процес окиснення СО	118
4.3	Висновки до розділу 4	123
	Висновки	125
	Список використаних джерел	127
	Додатки	139
A	Тексти комп'ютерних програм	139
A.1	Моделювання окиснення СО з миттєвою швидкістю десорбції СО ₂	139

А.2	Моделювання окиснення СО зі змінною температурою підкладу	142
Б	Список опублікованих праць за темою дисертації	148
В	Довідки про використання результатів дисертаційного дослідження	152

Вступ

Актуальність теми. Каталіз, як основна технологія сучасної хімічної промисловості, залучений до більш ніж 60% промислового і товарного виробництва. У процесах каталізу основну роль відіграють каталізатори, які можуть змінювати хід хімічних реакцій, покращувати селективність цільових продуктів чи зменшувати кількість побічних продуктів, у тому числі екологічно-шкідливих викидів.

Промислово-значущі реакції хімічного синтезу є реакціями гетерогенного каталізу, тобто такими, що проходять на поверхні каталізатора або у приповерхневому шарі. При цьому реакційно-дифузійні процеси, які відбуваються, є системами далекими від стану термодинамічної рівноваги і виникають за умов обміну з навколишнім середовищем частинками та енергією. Такі системи демонструють ряд специфічних фізико-хімічних явищ (коливної поведінки хімічних реакцій, поширення хімічних хвиль адсорбованих частинок, тощо), характерних тільки для процесів гетерогенного каталізу. Це означає, що з одного боку властивості поверхні каталізатора істотно впливають на перебіг реакційно-дифузійних процесів, а з іншого – наявність приповерхневого шару суттєво змінює як структуру поверхні каталізатора, так і хід реакції. Такі особливості гетерогенного каталізу ускладнюють проведення експериментальних досліджень структури поверхні каталізатора та кінетики реакційно-дифузійних процесів, які на ній відбуваються. За цих умов виникає потреба побудови та дослідження математичних моделей каталітичних систем із чітко визначеною структурою поверхні каталізатора та зрозумілими на атомарно-молекулярному рівні механізмами реакційно-дифузійних процесів, які на ній виникають.

Історично першими математичними моделями, в яких вдалося пояснити автоколивний режим простої реакції гетерогенного каталізу – реакції

окиснення чадного газу (CO) на поверхні платинового каталізатора, були моделі, запропоновані Крішер, Айсвіртом, Ертлем (КЕЕ модель) [2] та Зіффом, Гуларі, Баршадом (ZGB модель) [3]. Наступні відомі з літератури удосконалення цих моделей (праці Імбіла, Бера, Павленко, Мриглода, Бзовської), на жаль, не дозволили описати усі експериментально спостережувані явища, характерні для реакційно-дифузійних процесів на поверхні каталізатора. Тому розвиток підходів до математичного моделювання впливу ряду факторів (реконструкції поверхні, що стимулюється взаємодією адсорбованих на поверхні молекул та атомів підкладу, топології поверхні, структури приповерхневого шару, тощо) на перебіг реакційно-дифузійних процесів – актуальне і важливе завдання.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалась у межах науково-дослідних робіт кафедри прикладної математики Інституту прикладної математики і фундаментальних наук Національного університету “Львівська політехніка”: “Моделі квантово-статистичного опису каталітичних процесів на металевих підкладах” (номер державної реєстрації 01107U001091, 2012-2013 р.); “Побудова і дослідження методів розв'язування задач прикладної математики та інформатики” (номер державної реєстрації 0113U005296, 2013-2017 р.). У межах цих робіт автор розробила та провела дослідження математичної моделі реакційно-дифузійних процесів окисдації чадного газу на поверхні платинового каталізатора для механізму Ленгмюра-Гіншелвуда (LH) на основі узагальнення моделі КЕЕ, яка враховує: двовимірність поверхні, на якій проходить реакція каталітичного окиснення; скінченність швидкості десорбції продукту реакції окиснення (CO₂) з поверхні Pt; наноструктуру поверхні Pt-каталізатора та її перебудову в процесі окиснення CO; вплив температури підкладу каталізатора.

Усі вищезгадані роботи виконувалися за безпосередньої участі автора, котрий був виконавцем.

Мета і завдання дослідження. Метою роботи є побудова та дослідження математичних моделей реакційно-дифузійних процесів на поверхні металевих каталізаторів та встановлення закономірностей впливу наноструктури поверхні на перебіг цих процесів.

У роботі для досягнення вказаної мети були передбачені такі *завдання*:

- аналіз існуючих підходів до опису реакційно-дифузійних процесів окиснення на поверхні каталізатора із обґрунтуванням їхніх переваг та недоліків;

- розробка та обґрунтування математичної моделі реакційно-дифузійних процесів для механізму Ленгмюра-Гіншелвуда на поверхні каталізатора;

- дослідження адекватності моделі на прикладі реакції окиснення чадного газу (CO) на поверхні платинового (Pt) каталізатора;

- удосконалення програмного забезпечення для числового розв'язування жорстких систем диференціальних рівнянь та проведення числового аналізу запропонованої математичної моделі окиснення CO на поверхні Pt-каталізатора.

Об'єкт дослідження – реакційно-дифузійні процеси каталітичного окиснення чадного газу та вплив наноструктури поверхні Pt-каталізатора на кінетику цих процесів.

Предмет дослідження – математична модель окиснення чадного газу на поверхні Pt-каталізатора.

Методи дослідження. Для побудови математичних моделей реакційно-дифузійних процесів на поверхнях каталізаторів використано метод нерівноважного статистичного оператора Д. Зубарева, методи математичної фізики та апарат числового аналізу нелінійних рівнянь математичної фізики.

Наукова новизна одержаних результатів. У межах дисертаційної роботи здійснено постановку та вирішення актуального наукового завдання – побудови та дослідження обґрунтованих математичних моделей реакційно-дифузійних процесів окисації чадного газу на наноструктурованих платинових каталізаторах, зокрема:

- вперше обґрунтовано та побудовано математичну модель реакційно-дифузійних процесів для механізму Ленгмюра-Гіншелвуда (LH) на поверхні металевого каталізатора, яка базується на описі нерівноважних процесів методом нерівноважного статистичного оператора Д. Зубарева, що дало змогу врахувати особливості протікання хімічних реакцій типу окиснення на поверхні платинового каталізатора;

- вперше розроблено континуальну математичну модель реакційно-дифузійних процесів окиснення чадного газу (CO) на плоскій поверхні

платинового каталізатора, яка базується на узагальнених рівняннях кінетики хімічних реакцій для моделі типу ґраткового газу, що дало можливість урахувати скінченність швидкості десорбції продукту окиснення вуглекислого газу (CO_2) з поверхні каталізатора;

- вперше досліджено області стійкості стаціонарних розв'язків системи кінетичних рівнянь оксидації CO на наноструктурованій плоскій поверхні платинового каталізатора, що дало можливість проаналізувати вплив параметрів моделі (парціальних тисків, констант реакцій, коефіцієнтів дифузії) на область коливного характеру реакції, а також встановити умови існування просторово-часових нестійкостей (Хопфа та Тюрінга);

- вперше для побудованої математичної моделі виявлено просторово-часові періодичні хімічні коливання поверхневих покриттів CO , кисню (O), CO_2 та частки неперебудованої структури (1×1) поверхні каталізатора; показано, що врахування скінченності десорбції CO_2 незначно впливає як на хід реакції окиснення, так і на область стійкості реакції;

- вперше в рамках запропонованої моделі досліджено вплив наноструктури поверхні каталізатора на кінетику окиснення чадного газу та показано, що врахування огранювання та двовимірності поверхні каталізатора веде як до зміни області існування автоколивного режиму реакції окиснення CO , так і до появи тонкої структури коливного протікання реакції (змішаний режим), яка спостерігається експериментально.

Практичне значення одержаних результатів. Розроблені математичні моделі та програмний продукт є ефективними для аналізу динаміки реакційно-дифузійних процесів на поверхні металевих каталізаторів. Запропоновані математичні моделі реакційно-дифузійних процесів дали можливість створити удосконалене програмне забезпечення для числового розв'язування жорстких систем диференціальних рівнянь, яке призначене для числового моделювання, поглибленого аналізу та візуалізації каталітичних процесів окиснення CO на поверхні Pt -каталізатора. Досліджені в роботі математичні моделі окиснення чадного газу можна застосовувати для вивчення інших типів каталітичних процесів та для технологічного проектування металевих каталізаторів, на поверхнях яких проходить реакція окиснення.

Результати дисертаційних досліджень використано у роботі ТзОВ “Інтер-Синтез” для здійснення оперативного моделювання та автоматизації конструювання структури поверхонь каталізаторів.

Теоретичні результати дисертаційної роботи використовуються у навчальному процесі в Національному університеті “Львівська політехніка” при викладанні дисциплін: “Стохастичні моделі систем”, “Моделювання в нанотехнологіях”, для студентів другого (магістерського) рівня вищої освіти (спеціальність 113 – “Прикладна математика”, освітньо-наукова програма “Прикладна математика”), а також “Рівняння математичної фізики”, “Чисельні методи математичної фізики” для студентів 3-4-го курсу першого (бакалаврського) рівня вищої освіти (спеціальність 113 – “Прикладна математика”). Акти про використання результатів дисертаційних досліджень наведено у Додатку дисертації.

Особистий внесок здобувача. Усі результати, викладені в дисертаційній роботі, отримані автором самостійно. У наукових працях, опублікованих у співавторстві, автором: проведено математичне моделювання процесу окиснення СО на поверхні Pt(111), для якої нехарактерні структурні зміни, досліджено області стійкості реакції та умови виникнення просторово-часових нестійкостей [4]; отримано області стійкості розв’язків двовимірної математичної моделі оксидації чадного газу для механізму LH на поверхні платинового каталізатора з урахуванням перебудови поверхні каталізатора під впливом процесів адсорбції-десорбції та досліджено умови виникнення біфуркацій Хопфа та Тюрінга [5–9]; побудовано та проведено числовий аналіз двовимірної математичної моделі оксидації чадного газу на поверхні платинового каталізатора з урахуванням процесів перебудови поверхні каталізатора та впливу температури підкладу [10–14]; проведено детальний розрахунок та аналіз динаміки процесу окиснення чадного газу для математичної моделі, яка враховує двовимірність, структурні зміни та температуру поверхні каталізатора [15, 16]; побудовано та проведено числове дослідження двовимірної математичної моделі окиснення чадного газу на поверхні платинового каталізатора згідно механізму LH, яка враховує впливи структурних змін каталітичної поверхні, температури підкладу та десорбції продукту реакції вуглекислого газу [17–20].

Апробація результатів дисертації. Основні положення та результати дисертаційної роботи доповідались та обговорювалися на таких наукових конференціях: VIII Всеукраїнській науково-практичній конференції за міжнародною участю “Інформатика та системні науки” (ІСН-2017) (Полтава, 2017); Міжнародній науково-практичній конференції “Інформаційні технології та комп’ютерне моделювання” (Івано-Франківськ, 2017 та 2018); XIV Міжнародній конференції “Функціональні та наноструктуровані матеріали” (FNMA’2017) і VII Міжнародній конференції “Фізика неупорядкованих систем” (PDS’2017) (Львів-Яремче, 2017); Міжнародній конференції “Українська конференція з прикладної математики” (UCAM-2017), присвяченій 100-річчю від дня народження професора Олександра Костовського (Львів, 2017); Міжнародній науковій конференції “Сучасні проблеми математичного моделювання, обчислювальних методів та інформаційних технологій”, присвяченій пам’яті академіка І.І. Ляшка (Рівне, 2018); Міжнародній науковій конференції “EastWest Chemistry Conference 2018” (EWCC’2018) (Львів, 2018); Міжнародній науковій конференції “Сучасні проблеми термомеханіки” (Львів, 2016); Міжнародній науковій конференції “Сучасні проблеми механіки та математики” (Львів, 2018); Міжнародній науковій конференції “Мікро- та нано- неоднорідні матеріали: моделі та експеримент”, присвяченій 100-річчю НАН України (Львів, 2018); 13-й Відкритій науковій конференції Інституту прикладної математики та фундаментальних наук, присвяченій 125-річчю від дня народження Стефана Банаха (Львів, 2017); 15-й Відкритій науковій конференції Інституту прикладної математики та фундаментальних наук (Львів, 2018). Робота проходила регулярну апробацію на наукових семінарах кафедри прикладної математики Національного університету “Львівська політехніка” (2015-2018).

Публікації. За результатами дисертаційної роботи опубліковано 18 наукових праць, з них: 6 статей у наукових фахових виданнях України [4, 5, 10, 15, 17, 21] (серед яких 3 – у журналах, що входять до наукометричної бази Scopus [4, 15, 17], 2 – у журналі, що входить до наукометричної бази Index Copernicus Journals Master List [5, 10], 1 – одноосібна [21]), та 12 публікацій у матеріалах наукових конференцій [6–9, 11–14, 16, 18–20].

РОЗДІЛ 1

Математичне моделювання процесів каталітичної оксидації чадного газу на нанонеоднорідних каталітичних поверхнях

Для того, щоби побудувати адекватну математичну модель для опису хімічних реакцій на поверхні каталізатора, необхідно спочатку визначити відповідні етапи, що формують механізм реакції, а потім вибрати належну методику моделювання. На сьогоднішній день немає загальної концепції, як змоделювати реакційно-дифузійні процеси на поверхні каталізатора одночасно на мікро- та макроскопічному рівнях [22]. З одного боку, підхід середнього поля (опис системи звичайними диференціальними рівняннями) [3] повністю нехтує просторовими кореляціями та флуктуаціями. З іншого боку, моделювання методом Монте-Карло або клітинними автоматами в рамках моделі типу “ґраткового газу” сильно обмежує масштаби для часу та довжини, які вони можуть охопити [23]. Існує ряд математичних моделей, які достатньо добре відтворюють експериментальні дані на основі чисто макроскопічного опису системи саме диференціальними рівняннями, але, на жаль, ці моделі є одновимірними, хоча поверхня каталізатора – двовимірна. Тому на більш фундаментальному рівні питання про те, як “правильно” моделювати поверхневі реакції, все ще є актуальним.

1.1 Геометрія поверхні металевих катализаторів та особливості їх адсорбційних властивостей

Побудова математичної моделі реакційно-дифузійних процесів на поверхні металевих катализаторів за механізмом Ленгмюра-Гіншелвуда (LH) [24] (коли реакція відбувається лише між частинками, адсорбованими на поверхні) вимагає знання про структуру як поверхні катализатора, так і особливостей процесів адсорбції сполук, що вступають у хімічну реакцію. Розглянемо відомі з експериментальних даних особливості будови поверхні катализатора (на прикладі платини Pt) та процесів адсорбції на ньому реагентів хімічної реакції окиснення чадного газу (CO).

1.1.1 Своєрідність геометрії поверхні металевих катализаторів (на прикладі платини)

Для пояснення даних експериментальних досліджень процесів окиснення чадного газу поверхню платинового катализатора моделюють набором площин гранецентрованого кубічного (fcc) кристалу Pt з малими кристалографічними індексами (індексами Міллера) [25]. Серед трьох граней з малими кристалографічними індексами лише поверхня (111) є стійкою у структурі (1×1), тоді як більш відкриті площини (100) та (110) перебудовуються до нових конфігурацій [22].

При температурах вищих, ніж 310 К, поверхня Pt(110) є перебудованою і являє собою структуру (1×2) [26]. Таку реконструйовану структуру ще називають перебудовою “відсутнього рядка”, оскільки у напрямку $[1\bar{1}0]$ кожен рядок атомів Pt чергується з вільним рядком. Відсутність половини рядків у реконструйованій структурі (1×2) збільшує площу ефективною поверхні катализатора, але в той же час утворені мікрограні складаються з (111) граней, які мають нижчу поверхневу енергію. Таким чином поверхнева енергія структури (1×2) є на 6,23 кал/моль меншою, ніж для неперебудованої структури (1×1) [27], що і спричиняє реконструкцію поверхні.

На рис. 1.1-1.2 зображено структурні моделі, які відображають неперебудовану геометрію (1×1) та перебудову (1×2) “відсутнього рядка” поверхні

Pt(110). Період кристалічної ґратки $a = 3.92 \text{ \AA}$ для структури (1×1) збільшується вдвічі для структури (1×2) . Відстань між найближчими сусідніми атомами Pt $d = 2.77 \text{ \AA}$ залишається незмінною.

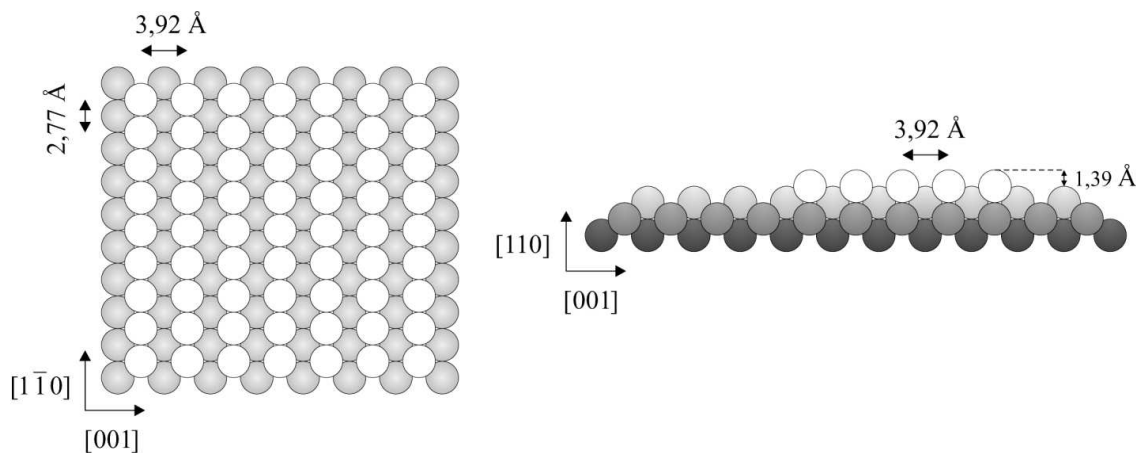


Рис. 1.1: Структурна модель для неперебудованої структури (1×1) поверхні Pt(110). Вигляд зверху (ліворуч) та поперечний переріз (праворуч) першого шару. Відтворено з [28].

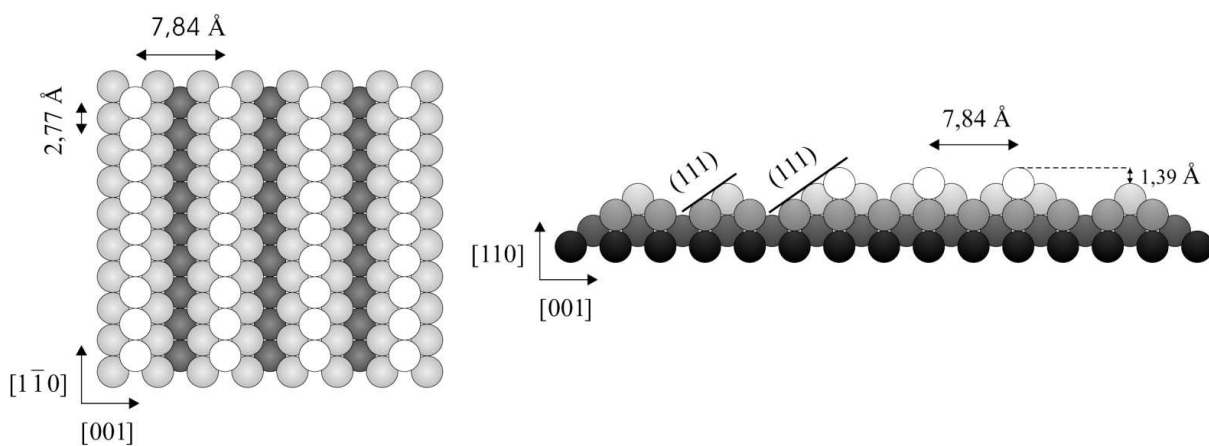


Рис. 1.2: Структурна модель для перебудованої структури (1×2) поверхні Pt(110). Вигляд зверху (ліворуч) та поперечний переріз (праворуч) першого шару. Відтворено з [28].

Під дією деяких адсорбатів таких, як, наприклад, CO, перебудована поверхня Pt(110) може повертатися до конфігурації (1×1) [22, 29]. Такий структурний перехід $(1 \times 1) \rightleftharpoons (1 \times 2)$, що спричинений адсорбатом, залежить від певного критичного значення *поверхневого покриття* θ адсорбованої речовини (під поверхневим покриттям θ розумітимемо відношення кількості

адсорбованих на поверхні молекул речовини до кількості молекул у заповненому моношарі на цій поверхні).

Рушійну силу для спричинених адсорбатом змін структури поверхні каталізатора можна пояснити, виходячи з простих термодинамічних міркувань, вперше проведених Бемом та ін. у працях [30, 31] для пояснення структурного переходу на поверхні Pt(100), спричиненого адсорбцією CO. Чиста поверхня Pt(100) має перебудовану квазі гексагональну (“hex”) структуру [22], оскільки поверхнева енергія для цієї геометрії є нижча, ніж для неперебудованої структури (1×1). Проте відносна стійкість обох геометрій може змінюватися, якщо адсорбат сильніше зв’язаний на структурі (1×1), ніж на hex структурі. Як тільки збільшення енергії адсорбції надмірно компенсує втрату енергії при перебудові, адсорбат спричиняє реконструкцію поверхні. Встановлено, що енергії адсорбції CO для структур (1×1) та hex на поверхні Pt(100) відрізняються суттєво і становлять відповідно 37 і 27 ккал/моль [22].

Отже, при побудові математичних моделей окиснення чадного газу на поверхні Pt-каталізатора слід враховувати можливість її структурної перебудови.

1.1.2 Особливості адсорбції чадного газу на поверхні Pt-каталізатора

Адсорбція CO на реактивних поверхнях лужноземельних та рідкісноземельних металів, як правило, є дисоціативною [32]. На поверхнях металів групи Pt (наприклад, Pt, Cu, Ag) вона є переважно молекулярною, а зв’язок CO-метал є відносно слабким. Проте для більшості цих металів характер адсорбції дуже чутливий до температури та структури поверхні.

Чадний газ адсорбується на поверхню Pt молекулярно, не розпадаючись на атоми. Формування зв’язку при адсорбції CO на Pt пояснює модель, запропонована Блайхолдером у праці [33]. Зв’язування відбувається шляхом узгодженого перенесення електрона з найвищої наповненої молекулярної орбіталі CO до металу і зворотного подання електронів металу до найнижчої незаповненої орбіталі CO (див. рис. 1.3). Таку схему ще називають механізмом *донора-акцептора* [34].

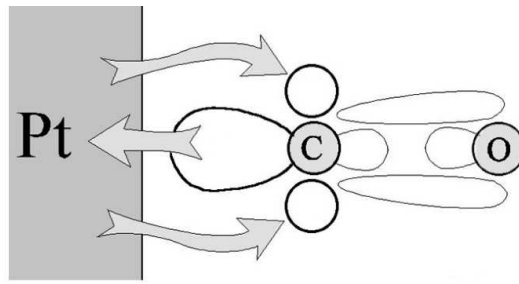


Рис. 1.3: Механізм донора–акцептора (модель Блайхолдера) для зв'язку CO з платиною. Стрілки вказують напрям перенесення електронів, а петлі – типи зв'язків у молекулі CO. Відтворено з [28].

Згідно Гассера та Сміта [35] молекула газу, яка стикається з чистою поверхнею металу, може адсорбуватися (фізична адсорбція), і згодом або перейти в хемосорбований стан або десорбуватися з поверхні. Відносну важливість цих процесів визначає початкова імовірність налипання s_0 . Відомо, що перехід до хемосорбованого стану може бути дуже ефективним для значень s_0 близьких до одиниці. Проте, по мірі заповнення активних адсорбційних місць на поверхні металу, наступні молекули газу все більше стикаються з раніше хемосорбованими молекулами, а не з вільними місцями. Адсорбція все ще може відбутися, але за таких умов, перш ніж хемосорбуватися, молекула повинна дифундувати вбік у пошуку вільного адсорбційного місця.

Для того щоб описати форму кривої імовірності налипання s , як функції частки поверхневого покриття θ , зручно ввести параметр мобільності q , який описує ступінь, з яким адсорбована молекула газу дифундує поверхнею металу перед тим, як десорбуватися. Для систем, в яких молекула, що дифундує, повинна знайти тільки одне вільне активне місце для того, щоб хемосорбуватися, залежність s від θ має простий вигляд [35]:

$$s = s_0 (1 - \theta^q). \quad (1.1)$$

Тут q визначає середню кількість активних місць для хемосорбції, які стикаються з газовою фазою.

Для структури (1×2) початкова імовірність налипання чадного газу на Pt(110) рівна одиниці: $s_{CO}^0 = 1$ [36–38]. Для малих покриттів CO імовірність налипання майже не зменшується і залишається сталою при $\theta_{CO} \leq 0,3$ [39]. Проте для більшого покриття CO коефіцієнт налипання зменшується і може

бути записаний у вигляді (1.1):

$$s_{\text{CO}} = s_{\text{CO}}^0 (1 - \theta^q) \quad (1.2)$$

з параметром мобільності q між 3 та 4 [2, 37, 40].

Адсорбція чадного газу на чистій поверхні Pt(110) спричиняє перетворення реконструйованої структури (1×2) до об'ємної конфігурації (1×1) . Коли величина поверхневого покриття CO перевищує 0,2 [29], локальна концентрація адсорбованих молекул CO стає достатньою для того, щоби зробити структуру (1×1) енергетично більш сприятливою. Вважають [29, 41], що процес поверхневої перебудови починається з утворень окремих островів структури (1×1) (при покриттях CO більших, ніж $\theta = 0,2$), які потім виростають у розмірах до завершення усунення (1×2) перебудови при $\theta = 0,5$.

У гетерогенному каталізі великий вплив на кінетику реакції має дифузія адсорбованих речовин, особливо для формування структур при каталітичному окисненні CO на поверхні Pt(110) [42].

В загальному коефіцієнт дифузії D залежить від багатьох параметрів: температури, концентрації (у нашому випадку поверхневого покриття адсорбату) та інших фізичних властивостей поверхні. Залежність коефіцієнта дифузії від температури T можна описати, використовуючи рівняння Арреніуса [43]:

$$D = D(T) = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (1.3)$$

де D_0 – коефіцієнт, який не залежить від температури, E_a – енергія активації, R – універсальна газова стала. У системах з адсорбатом енергія активації залежить від поверхневого покриття θ :

$$E_a = E_a(\theta). \quad (1.4)$$

Така залежність відображає взаємодію частинок між собою та особливості зв'язування частинки з конкретними адсорбційними місцями.

Адсорбовані молекули CO хемосорбуються слабо і можуть дифундувати вздовж поверхні Pt(110) (енергія активації дифузії CO є в межах від 9 до 13 ккал/моль [42]). При цьому коефіцієнт дифузії не залежить від поверхневого покриття CO, але залежить від поверхневої перебудови [42]. Для обох

структур (1×1) та (1×2) коефіцієнт дифузії демонструє сильну анізотропію: дифузія CO вздовж жолобів, утворених щільно упакованими рядами атомів у напрямку $[1\bar{1}0]$, може бути до 10 разів швидшою [44], ніж в перпендикулярному напрямку $[001]$.

Спектри термодесорбції адсорбованого чадного газу з поверхні Pt(110) демонструють сильну залежність швидкості десорбції CO від поверхневого покриття речовини θ [39]. Для покриттів CO менших, ніж 0,4, існує єдиний пік β_1 між температурами 510 і 530 К (див. рис. 1.4). Цей пік спочатку трохи зсувається до нижчих температур при збільшенні поверхневого покриття до 0,5, але потім залишається сталим. Для ще більших покриттів CO з'являється другий пік β_2 при температурах від 400 до 425 К, який з подальшим зростанням поверхневого покриття зсувається в область нижчих температур [39, 45].

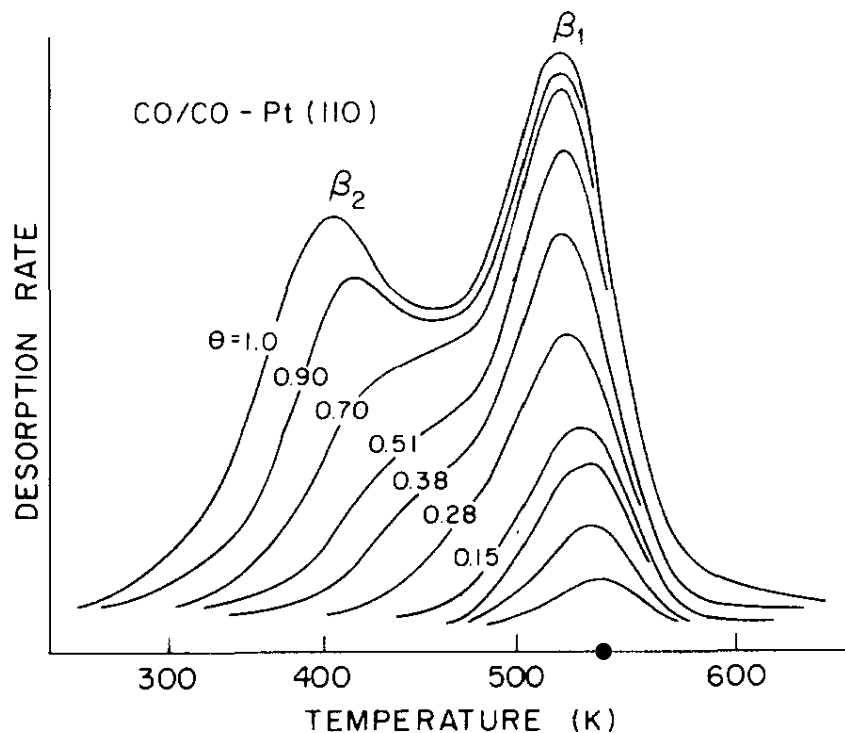


Рис. 1.4: Спектри термодесорбції чадного газу з Pt(110) для різних поверхневих покриттів $\theta = 1,0; 0,90; 0,70; 0,51; 0,38; 0,28; 0,15$. Чорним кругом позначена температура $T = 540$ К, при якій проходить реакція каталітичного окиснення CO на поверхні Pt. Відтворено з [39].

Отже, при описі процесів адсорбції, десорбції та дифузії молекул CO на поверхні Pt-каталізатора слід вважати, що:

- адсорбція CO залежить від ступеня покриття поверхні Pt-каталізатора адсорбованими молекулами CO;
- коефіцієнт дифузії молекул чадного газу є анізотропним;
- молекули CO можуть десорбуватися з поверхні Pt-каталізатора;
- адсорбція молекул CO приводить до перебудови поверхневої структури Pt-каталізатора.

1.1.3 Особливості адсорбції кисню на поверхні Pt-каталізатора

Адсорбція кисню (O_2) є вирішальним кроком у реакції каталітичного окиснення чадного газу на Pt. При температурах ~ 120 К O_2 адсорбується на поверхні Pt(110) молекулярно, але для вищих температур (~ 300 К і вище) адсорбція є атомарною [46]. При $T = 300$ К для малих покриттів кисню ($\theta < 0,2$) атоми O адсорбуються головним чином на $[1\bar{1}0]$ атомних рядах (“хребтах”) перебудованої структури (1×2) . Оскільки адсорбція є атомарною, для кожної такої події необхідні два сусідні вільні активні місця, які повністю заповнюються при $\theta \approx 0,2$ [46]. Для більших покриттів ($\theta > 0,2$) швидкість дисоціативної адсорбції O_2 регулюється активністю нового виду вільних активних місць – мікрограней (111), для яких коефіцієнт налипання співмірний з коефіцієнтом налипання для Pt(111) при 300 К. Тобто для більших покриттів адсорбція атомарного кисню відбувається в долинах перебудованої структури (1×2) .

Імовірність налипання кисню рівномірно зменшується зі зростанням поверхневого покриття адсорбованих атомів, і немає жодних доказів існування розриву кривої, спричиненого наявністю двох адсорбційних станів [47]. Для асоціативної адсорбції імовірність налипання s_O повинна зменшуватися пропорційно до зменшення кількості вільних активних місць: $\theta^* = 1 - \theta$. Проте для дисоціативної адсорбції s_O повинна мати лінійну залежність від кількості пар сусідніх вільних активних місць, і тому [47]:

$$s_O = s_O^0 (1 - \theta)^2, \quad (1.5)$$

де s_O^0 – початкова імовірність налипання атомарного кисню на Pt.

Дифузія кисню відбувається при температурах вищих за 600 К [42], при цьому енергії активації для дифузії є високими і сильно залежать від кристалографічної орієнтації поверхні. При малих покриттях дифузія атомів O, адсорбованих на активних місцях хребтів, обмежена напрямком $[1\bar{1}0]$ (через структуру долини видаються непереборним бар'єром для атомів кисню) з енергією активації 30 ккал/моль [42]. Для високих покриттів, коли на поверхні адсорбовані обидва види кисню, існує комбінований процес дифузії з долини до заздалегідь звільненого активного місця на хребті з високою енергією активації 40 ккал/моль [42]. Цей процес є настільки повільним, що він не може відповідати дифузії в напрямку перпендикулярному до $[1\bar{1}0]$.

Енергія зв'язку атомів в молекулі кисню є меншою, ніж енергія дисоціації, тому кисень десорбується виключно в молекулярній формі [47]. Спектри термодесорбції для низьких поверхневих покриттів демонструють єдиний пік при ~ 860 К (див. рис. 1.5).

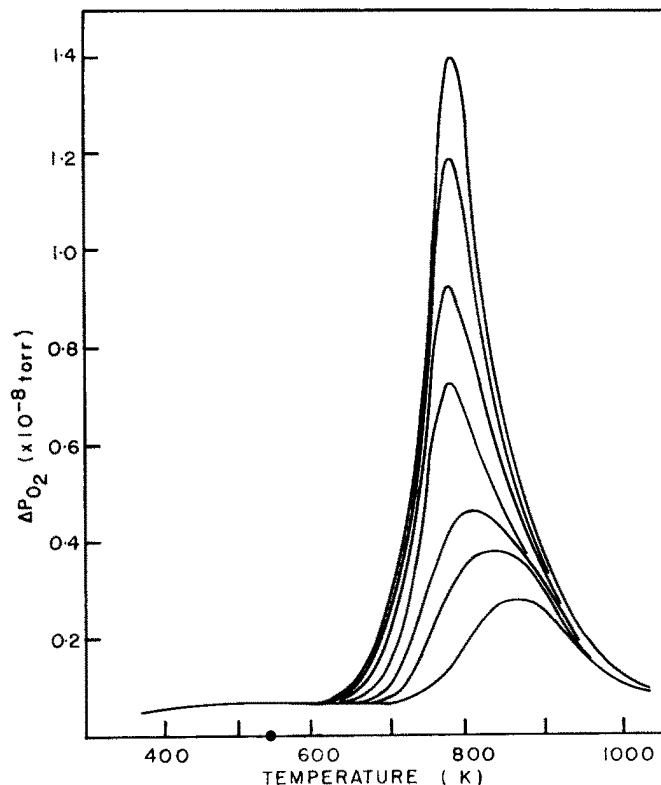


Рис. 1.5: Спектри термодесорбції кисню з Pt(110) для різних поверхневих покриттів. Чорним кругом позначена температура $T = 540$ К, при якій проходить реакція каталітичного окиснення CO на поверхні Pt. Відтворено з [47].

Спочатку із зростанням покриття пік десорбції зсувається до нижчих температур, але для покриттів вищих, ніж $1 \cdot 10^{14}$ моль/сек², має максимум при незмінних 775 К.

Такі дані дозволяють вважати, що для опису процесів адсорбції, десорбції та дифузії кисню слід вважати, враховувати що:

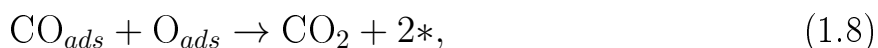
- кисень адсорбується атомарно;
- процесами дифузії адсорбованого атомарного кисню на поверхні катализатора та його десорбцією з поверхні можна знехтувати при побудові математичної моделі реакційно-дифузійних процесів окиснення СО на Pt-катализаторі.

1.1.4 Механізм реакції окиснення чадного газу на поверхні Pt-катализатора

Попередні параграфи стосувалися окремої і незалежної адсорбції чадного газу та кисню на Pt(110). Розглянемо тепер суміш обох газів та можливість хімічної реакції між СО і О на платиновому катализаторі.

Одним з механізмів каталітичного окиснення СО на поверхні Pt є механізм Ленгмюра-Гіншелвуда (LH), запропонований Ірвінгом Ленгмюром ще у 1922 році [24, 48], за яким хімічна реакція на поверхні катализатора відбувається за рахунок взаємодії між молекулами або атомами, адсорбованими в сусідніх ділянках поверхні.

Рівняння реакцій, які можуть проходити при окисненні СО згідно механізму LH записуються у вигляді [22]:



де символ “*” – вільне активне місце на каталітичній поверхні. За механізмом LH для того, щоби реакція відбулася, необхідно, щоб обидві реагуючі речовини СО та кисень (О) спочатку адсорбувалися на поверхні катализатора (в місцях, які називають активними щодо адсорбції), а далі між адсорбованими CO_{ads}

та O_{ads} (індекс “*ads*” позначає адсорбовану фазу) за термодинамічно вигідних умов проходить реакція синтезу продукту реакції вуглекислого газу (CO_2), який десорбується з поверхні каталізатора (див. рис. 1.6).

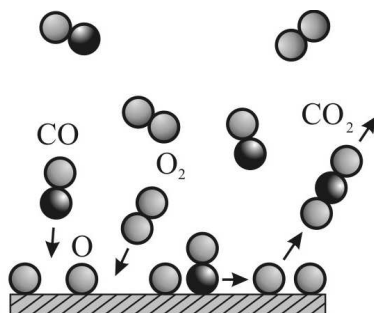


Рис. 1.6: Ілюстрація механізму реакції окиснення CO на Pt. Відтворено з [28].

Процеси спільної адсорбції та взаємодії CO і O на поверхні Pt є набагато складнішими, ніж проста конкуренція реагентів за вільні активні місця. Відомо, що пригнічення адсорбції для CO та O є *асиметричним* [49], так як адсорбований CO блокує адсорбцію кисню, але не навпаки. Причину такої асиметрії можна пояснити геометрією адсорбції двох адсорбатів. Атомарний кисень сідає глибоко в першому шарі підкладу, утворюючи на поверхні каталізатора досить відкриті структури, які не сильно впливають на додаткове поглинання CO. Молекули чадного газу, навпаки, схильні утворювати щільно упакований адсорбційний шар на поверхні каталізатора, який блокує місця для дисоціативної адсорбції кисню. Таким чином, стан з високим покриттям O демонструє високий рівень утворення CO_2 , а стан, коли поверхня повністю вкрита адсорбованим CO, характеризується відсутністю адсорбції кисню, а отже спостерігається отруєння реакції [22] (див. рис. 1.7).

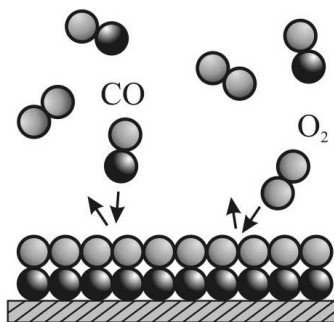


Рис. 1.7: Щільний адсорбційний шар молекул CO, який повністю покриває поверхню Pt і отруєє реакцію окиснення. Відтворено з [28].

Таку кінетику реакції найкраще демонструє залежність виходу продукту CO_2 від парціального тиску p_{CO} при сталому тиску p_{O_2} [49]. Для низьких p_{CO} , коли поверхня переважно вкрита адсорбованим киснем, практично кожна адсорбована молекула CO реагує, і рівень утворення CO_2 збільшується лінійно зі збільшенням p_{CO} . Проте з подальшим зростанням p_{CO} на поверхні каталізатора виникає суттєве покриття CO , яке зупиняє адсорбцію O_2 , і вихід реакції різко падає. У цій області вихід продукту практично не залежить від парціальних тисків речовин [2]. Для високих температур різкого падіння рівня утворення CO_2 не спостерігається, оскільки десорбція CO суттєво зростає. Це призводить до збільшення кількості вільних активних місць і забезпечує більший вихід продукту реакції.

Реакція каталітичного окиснення CO суттєво впливає на структуру поверхні каталізатора. Найперші зміни стосуються структурної перебудови, спричиненої молекулами адсорбованого CO . Чиста поверхня $\text{Pt}(110)$ являє собою (1×2) структуру відсутнього рядка. Коли поверхневе покриття CO перевищує критичне значення 0,2 [29] поверхня починає перебудовуватися до геометрії (1×1) , яка стає більш енергетично вигідною. Структурний перехід $(1 \times 2) \rightarrow (1 \times 1)$ завершується, коли θ_{CO} досягає 0,5 [41].

Зміни в структурі поверхні каталізатора пов'язані зі змінами його адсорбційних властивостей, особливо відносно кисню. Відомо [22], що коефіцієнт налипання кисню s_{O} суттєво залежить від структури Pt . Наприклад, на $\text{Pt}(100)$ різниця між початковими імовірностями налипання s_{O}^0 для (1×1) та hex структур є разючою: $s_{\text{O}}^{(1 \times 1)} \approx 0,3$ і $s_{\text{O}}^{\text{hex}} \approx 10^{-4} - 10^{-3}$ [50]. На $\text{Pt}(110)$ відповідна різниця є значно меншою: $s_{\text{O}}^{(1 \times 2)} \approx 0,3 - 0,4$ і $s_{\text{O}}^{(1 \times 1)} \approx 0,6$ [46]. У нашому випадку, незважаючи на те, що неперевбудована поверхня (1×1) вкрита адсорбованим CO (низька реактивність), імовірність налипання кисню на ній є більшою, ніж на перебудованій структурі (1×2) . Як наслідок в процесі конкурентної адсорбції зможе адсорбуватися більше кисню, який вступатиме в хімічну реакцію з адсорбованим CO . Реакція окиснення CO та десорбція CO з поверхні каталізатора споживатиме більше адсорбованого CO , ніж зможе забезпечити адсорбція, тому величина поверхневого покриття почне падати, поки зрештою не стане нижчою критичного значення $\theta_{\text{CO}} \approx 0,2$. Поверхня $\text{Pt}(110)$ знову перебудується до структури (1×2) . Для цієї геометрії коефіцієнт

налипання кисню є низьким, тому адсорбція чадного газу домінуватиме, і величина поверхневого покриття CO зросте. Як тільки θ_{CO} перевищить критичне значення 0,2, необхідне для початку перебудови $(1 \times 2) \rightarrow (1 \times 1)$, процес (цикл) почнеться спочатку. Схематичне зображення структурного переходу $(1 \times 1) \rightleftharpoons (1 \times 2)$ подано на рис. 1.8.

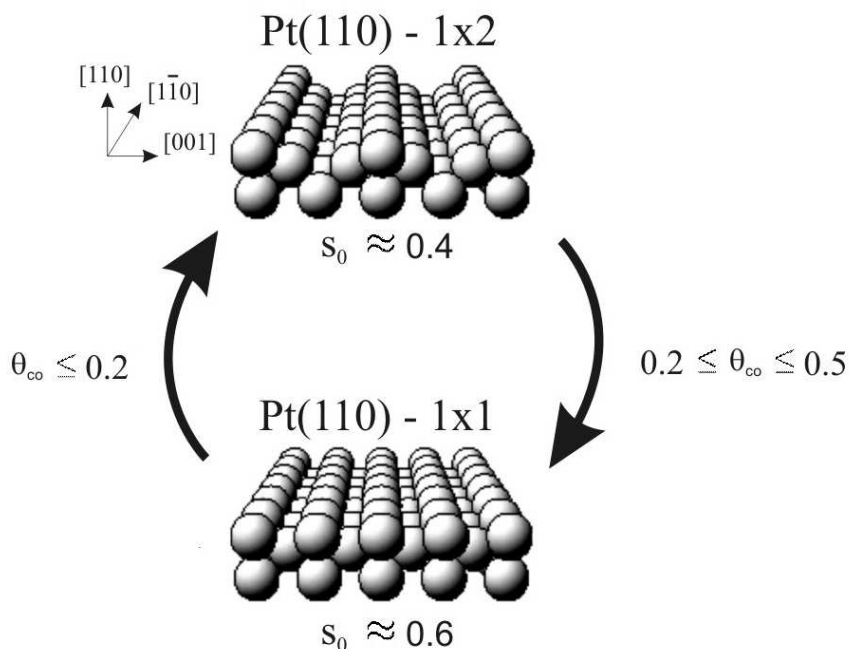


Рис. 1.8: Схематичне зображення CO-індукованого поверхневого структурного переходу $(1 \times 1) \rightleftharpoons (1 \times 2)$ на Pt(110). Відтворено з [28].

Для температур ~ 500 К в ході реакції спостерігається подальші структурні зміни поверхні Pt(110), а саме формування нових граней (кристалічних площин) [22]. Спочатку грані поверхні Pt(110) є плоскими. Проте під впливом каталітичної реакції окиснення CO, вони можуть перебудовуватися до нових орієнтацій, утворюючи структури типу “тераси-уступи”. Появу таких структур в основному пов’язують з процесом перенесення 50% атомів поверхні каталізатора під час структурного переходу $(1 \times 1) \rightleftharpoons (1 \times 2)$ [51]. В результаті на поверхні виникають деякі нові структурні утворення – уступи з орієнтацією (100), які надалі називатимемо *фацетами* (див. рис.1.9).

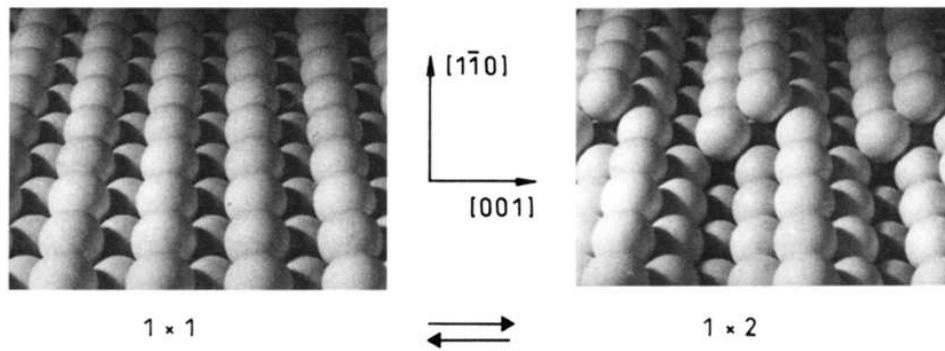


Рис. 1.9: Кулькова модель $(1 \times 1) \rightleftharpoons (1 \times 2)$ структурного переходу на Pt(110), яка ілюструє формування уступів з орієнтацією (100) в результаті перенесення 50% атомів поверхні каталізатора. Відтворено з [51].

Такі фацети за певних умов проходження хімічної реакції між CO і O₂ можуть перетворюватися у нові грані з орієнтацією (320) та (430), які в основному лежать в зоні [001] і складаються з двох структурних елементів: уступів з орієнтацією (100) та терас з орієнтацією (110) (див. рис.1.10) [52, 53]. Утворені таким чином грані є термічно нестійкими, і коли температура підкладу є вищою, ніж 600 K, плоска поверхня може відновитися.

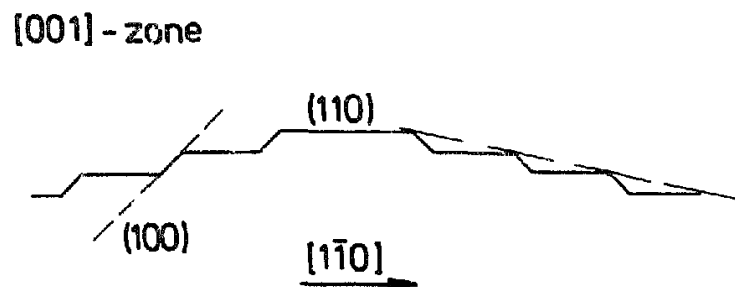


Рис. 1.10: Схематичне зображення структур типу “тераси-уступи” на поверхні Pt(110), які виникають під час каталітичного окиснення CO. Відтворено з [52].

Формування нових кристалічних граней на поверхні Pt(110) суттєво впливає на характеристики каталізатора і супроводжується зростанням його каталітичної активності [51]. На графіку залежності виходу продукту реакції r_{CO_2} від парціального тиску p_{CO} (див. рис.1.11) це проявляється у зсуві максимуму r_{CO_2} в область вищих тисків. Для плоскої (неограненої) поверхні каталізатора (суцільна лінія) система демонструє поведінку, характерну для механізму реакції LH. При низьких p_{CO} , для яких поверхня (1×2) вкрита

адсорбованим киснем, r_{CO_2} зростає лінійно зі зростанням p_{CO} (вітка високої реактивності). З подальшим збільшенням p_{CO} вихід продукту переходить до вітки низької реактивності, коли вкрита адсорбованим СО поверхня (1×1) перешкоджає адсорбції кисню, а отже зупиняє хімічну реакцію. Для ограненої поверхні (штрихована лінія) r_{CO_2} продовжує монотонно зростати, поки не досягає свого максимуму, після чого знову ж таки падає до дуже низького значення. Утворення нових кристалічних граней обмежується областю переходу між вітками високої та низької реактивності, тобто областю, де спостерігається структурний перехід $(1 \times 1) \rightleftharpoons (1 \times 2)$.

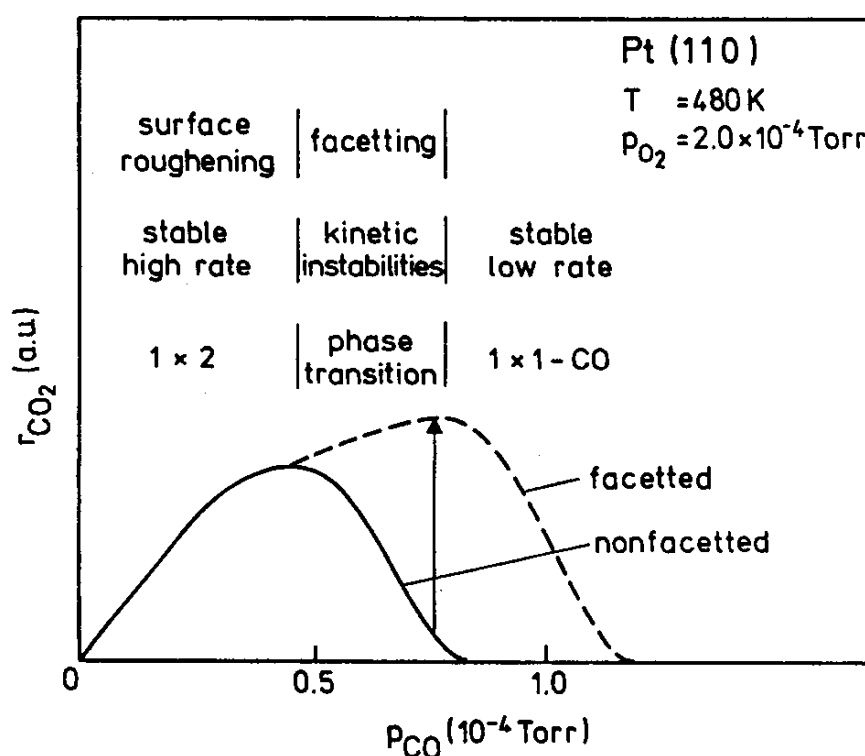


Рис. 1.11: Залежність виходу продукту реакції r_{CO_2} від парціального тиску p_{CO} при сталому тиску p_{O_2} і температурі T , яка демонструє кінетику каталітичного окиснення СО на плоскій (суцільна лінія) та ограненій (штрихована лінія) поверхні Pt(110). Відтворено з [51].

Той факт, що при низьких p_{CO} вихід продукту r_{CO_2} збігається як для плоскої, так і ограненої поверхні каталізатора, говорить про те, що коефіцієнт налипання чадного газу s_{CO} майже не змінюється з появою нових кристалічних граней [52]. Підвищення каталітичної активності більше пов'язують із зростанням коефіцієнту налипання кисню s_{O} на ограненій поверхні. Відомо

[54], що s_0 для неперебудованої поверхні Pt(100) є суттєво вищим, ніж для перебудованої площини з (111) атомними конфігураціями. Тому поява на ограненій поверхні уступів з орієнтацією (100) спричиняє збільшення коефіцієнту налипання кисню, що в свою чергу зменшує пригнічення адсорбції атомарного O уже адсорбованими молекулами CO.

Отже, при побудові математичних моделей окиснення чадного газу на поверхні Pt-катализатора слід враховувати:

- особливості механізму LH проходження хімічної реакції;
- асиметричність пригнічення адсорбції для CO та O;
- періодичні зміни в структурі поверхні катализатора, починаючи від структурної перебудови, спричиненої адсорбатом, і завершуючи формуванням нових граней.

1.2 Моделювання процесів каталітичної оксидації CO на поверхні Pt

В загальному існує два різні підходи до побудови математичної моделі каталітичної оксидації чадного газу на поверхні Pt-катализатора [49]. Перший метод полягає в описі усередненої поведінки великої кількості частинок за допомогою системи диференціальних рівнянь, у припущенні, що адсорбат однорідно розподілений на поверхні. При такому підході можна використовувати класичні моделі кінетики каталітичних процесів, викладені в монографії Кафарова [55]. Очевидними перевагами цього методу є те, що отриману систему диференціальних рівнянь часто можна розв'язати аналітично, і, що важливіше, константи, які зустрічаються в рівняннях, можна виразити з результатів експериментальних досліджень. Проте, при такому трактуванні, повністю нехтуються просторові кореляції та флуктуації в адсорбованому шарі, а також, на жаль, неможливо описати усі експериментально спостережувані особливості кінетики окиснення CO на поверхні Pt-катализатора.

Процеси впливу просторових кореляцій між адсорбованими на каталітичній поверхні частинками та флуктуацій просторового розподілу адсорбату

дозволяє врахувати другий підхід, в основі якого лежить модель типу “ґраткового газу” [23]. У цій моделі поверхня каталізатора описується набором місць для адсорбції окремих атомів або молекул. Однак внаслідок обчислювальних обмежень, у такому підході використовують припущення нереально низької (близької до нуля) мобільності (рухливості) адсорбованих частинок. Тому виникає необхідність побудови математичних моделей, які правильно враховують взаємодії між адсорбованими частинками і відображають реальну мікроскопічну картину.

На сьогоднішній день найбільш популярною моделлю типу “ґраткового газу” є модель, запропонована Зіффом, Гуларі та Баршадом [3], або так звана ZGB модель. Вона враховує процеси адсорбції реагентів CO і O, а також миттєву реакцію між сусідніми адсорбованими CO_{ads} і O_{ads} , проте, нехтує іншими важливими процесами такими як, наприклад, десорбція та поверхнева дифузія CO. Крім того, вона допускає існування такого стану системи, коли майже вся поверхня каталізатора вкрита адсорбованим киснем, що суперечить усім відомим експериментальним результатам [49].

Для того, щоби зробити ZGB модель більш реалістичною були запропоновані різні види розширень цієї моделі. До таких модифікацій відносяться моделі, які враховують десорбцію CO [56–58], поверхневу дифузію CO [58, 59], впливи взаємодій притягання та відштовхування між сусідніми адсорбованими частинками [58].

Одна з найперших математичних моделей, яка описує спричинений адсорбатом структурний перехід на поверхні Pt, була модель сформульована Імбілем та співавторами у праці [60]. Ця модель складається із системи чотирьох диференціальних рівнянь, які описують зміну поверхневих покриттів адсорбованих речовин на поверхні Pt(100) зі структурами hex та (1×1) , а також перехід між цими структурами, проте не враховує можливість дифузійних процесів на каталітичній поверхні.

Модифікацію моделі Імбіла запропонувала група дослідників на чолі з Андраде [61], які для опису кінетики структурної перебудови поверхні каталізатора використали підходи, відомі в теорії фазових переходів. Проте така модифікація все ж не дозволяє описати кінетику реакційно-дифузійних

процесів каталітичного окиснення CO у двовимірному випадку з коректним урахуванням можливості дифузії.

Крішер, Айсвірт та Ерл розробили схожу кінетичну модель для опису каталітичного окиснення CO на поверхні Pt(110) [2]. Так звана КЕЕ модель розбиває реакцію окиснення в цілому на елементарні кроки і складається з трьох диференціальних рівнянь, які визначають зміну поверхневих покриттів адсорбатів та частки поверхні неперебудованої структури (1×1) під впливом процесів адсорбції, десорбції та реакції. На цій же моделі базуються дослідження інших вчених, які додатково враховують дифузію CO [62–64], вплив температури підкладу [65], повільних змін структури поверхні каталізатора, спричинених огранюванням [66] та ін.

Математичні моделі, які описують періодичні зміни в структурі поверхні Pt-каталізатора, були сформульовані також на основі клітинних автоматів [67, 68] та методів Монте-Карло [69]. Проте такі імовірнісні моделі радше вказують на можливість чи неможливість перебігу реального процесу згідно правил, встановлених дослідником, аніж достовірно описують хімічну реакцію.

Отже, характерною особливістю розглянутих моделей є те, що вони відтворюють лише окремі типові аспекти каталітичного процесу окиснення CO на поверхні Pt, залишаючи відкритим питання побудови загальної математичної моделі. При цьому жодна з відомих моделей досі не враховувала двовимірності поверхні каталізатора та скінченності швидкості десорбції продукту окиснення (CO₂) з поверхні Pt, які в свою чергу можуть впливати як на хід реакції, так і на область автоколивного режиму.

1.3 Рівняння кінетики оксидації CO на Pt-каталізаторі та їх аналіз

1.3.1 Загальна математична модель

Розглянемо двокомпонентну суміш частинок сортів *A* та *B*, які можуть хімічно реагувати з утворенням продукту реакції – комплексу *AB*. Будемо вважати, що хімічна реакція синтезу



можлива лише при адсорбуванні частинок A і B на поверхню каталізатора (реакційний механізм Ленгмюра-Гіншелвуда (ЛН) [48]).

Припустимо, що поверхня каталізатора, на яку адсорбуються частинки сортів A і B , містить місця, в яких при адсорбції розміщуються ці частинки. Надалі такі місця будемо називати *адсорбційними центрами*. Після адсорбування частинки сортів A і B можуть десорбуватися (покидати поверхню каталізатора) або дифундувати по поверхні каталізатора. При “зустрічі” вони вступають в хімічну реакцію з утворенням продукту AB , який також може лише десорбуватися або дифундувати по поверхні каталізатора (при наявності вільних адсорбційних центрів), але не вступає в хімічні реакції з частинками сортів A і B та між собою.

Змоделюємо поверхню каталізатора *двовимірною плоскою ґраткою* (так звана модель ґраткового газу) з вузлами, в яких розташовані адсорбційні центри α і введемо в розгляд функції $f_A(\alpha, t)$, $f_B(\alpha, t)$ та $G_{\gamma\gamma'}(\alpha_1, \alpha_2, t)$ ($\gamma = A, B$, $\gamma' = A, B$), що описують, відповідно, просторовий розподіл частинок A і B в довільний момент часу t на ґратці та кореляції між частинками $\gamma\gamma'$ в різних вузлах ($\alpha_1 \neq \alpha_2$) та на одному вузлі [1].

Будемо вважати, що функції $f_\gamma(\alpha, t)$ ($\gamma = A, B$) задовільняють умові:

$$\sum_{\alpha} f_{\gamma}(\alpha, t) = N_{\gamma}, \quad \gamma = A, B, \quad (1.10)$$

де N_{γ} – число адсорбованих частинок (відповідного сорту) на ґратці. Щодо функцій кореляцій $G_{\gamma\gamma'}(\alpha_1, \alpha_2, t)$ будемо вважати, що виконуються наступні умови:

$$G_{AA}(\alpha_1 = \alpha_2, t) = 0, \quad G_{BB}(\alpha_1 = \alpha_2, t) = 0. \quad (1.11)$$

Ці умови унеможливають адсорбцію двох однакових частинок на одному вузлі. Крім цього будемо нехтувати кореляціями часток одного сорту на різних вузлах, тобто покладемо, що в довільний момент часу t :

$$G_{AA}(\alpha_1 \neq \alpha_2, t) = 0, \quad G_{BB}(\alpha_1 \neq \alpha_2, t) = 0. \quad (1.12)$$

Таке припущення відповідає реальним процесам при каталітичних хімічних реакціях [1].

Для опису хімічної реакції між адсорбованими частинками сортів A і B подамо функцію кореляції $G_{AB}(\alpha_1, \alpha_2, t)$ у наступному вигляді [1]:

$$G_{AB}(\alpha_1, \alpha_2, t) = g_{AB}(\alpha_1, \alpha_2, t) + f_A(\alpha_1, t) f_B(\alpha_2, t) + f_A(\alpha_1, t) \bar{f}_B(\alpha_2) + \bar{f}_A(\alpha_1) f_B(\alpha_2, t) + \bar{f}_A(\alpha_1) \bar{f}_B(\alpha_2). \quad (1.13)$$

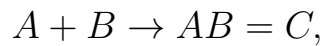
У (1.13) $\bar{f}_\gamma(\alpha)$ – середнє (стаціонарне) значення просторового розподілу адсорбованих часток відповідного сорту.

Функція $g_{AB}(\alpha_1, \alpha_2, t)$ в (1.13) є незвідною функцією [1] і описує кореляції між частинками A і B , які знаходяться як у різних адсорбційних центрах, так і в одному ($\alpha_1 = \alpha_2$) центрі.

Одним з критеріїв опису проходження хімічної реакції є утворення димеру AB в окремому адсорбційному центрі [1], тобто виконується умова

$$g_{AB}(\alpha_1 = \alpha_2, t) \neq 0$$

в будь-який момент часу t . У цьому випадку функція $g_{AB}(\alpha_1, \alpha_2, t)$ є функцією просторового розподілу продукту AB хімічної реакції



тобто

$$g_{AB}(\alpha_1, \alpha_2, t) = f_C(\alpha, t) \delta_{\alpha_1, \alpha_2}.$$

Тут $\delta_{..}$ – символ Кронекера [70].

При таких припущеннях система рівнянь, що описує реакційно-дифузійну динаміку запропонованої фізичної моделі має наступний вигляд [1]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_A(\alpha, t)}{\partial t} = & \sum_{\alpha_1} \left(K_{AA}(\alpha, \alpha_1) - \hat{D}_{AA}(\alpha, \alpha_1) \right) f_A(\alpha_1, t) + \\ & + \sum_{\alpha_1} \left(K_{AB}(\alpha, \alpha_1) - \hat{D}_{AB}(\alpha, \alpha_1) \right) f_B(\alpha_1, t) + \\ & + \sum_{\alpha_1, \alpha_2} P_{A, AB}^{reac}(\alpha, \alpha_1, \alpha_2) (g_{AB}(\alpha_1, \alpha_2, t) + f_A(\alpha_1, t) f_B(\alpha_2, t)) + \\ & + L_A(f_A(\alpha, t)), \end{aligned} \quad (1.14)$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial f_B(\alpha, t)}{\partial t} = & \sum_{\alpha_1} \left(K_{BB}(\alpha, \alpha_1) - \hat{D}_{BB}(\alpha, \alpha_1) \right) f_B(\alpha_1, t) + \\
& + \sum_{\alpha_1} \left(K_{BA}(\alpha, \alpha_1) - \hat{D}_{BA}(\alpha, \alpha_1) \right) f_A(\alpha_1, t) + \\
& + \sum_{\alpha_1, \alpha_2} P_{B,AB}^{reac}(\alpha, \alpha_1, \alpha_2) (g_{BA}(\alpha_1, \alpha_2, t) + f_B(\alpha_1, t) f_A(\alpha_2, t)) + \\
& + L_B(f_B(\alpha, t)),
\end{aligned} \tag{1.15}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial g_{AB}(\alpha, \alpha_1, t)}{\partial t} = & - \sum_{\alpha_2} \left(K_{AB}(\alpha, \alpha_2) - \hat{D}_{AB}(\alpha, \alpha_2) \right) f_A(\alpha_2, t) f_B(\alpha_1, t) - \\
& - \sum_{\alpha_2} \left(K_{BA}(\alpha, \alpha_2) - \hat{D}_{BA}(\alpha, \alpha_2) \right) f_A(\alpha_1, t) f_B(\alpha_2, t) + \\
& + \sum_{\alpha_2, \alpha_3} P_{A,AB}^{reac}(\alpha, \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3) g_{AB}(\alpha_2, \alpha_3, t).
\end{aligned} \tag{1.16}$$

Система рівнянь (1.14)–(1.16), отримана із загальної системи реакційно-дифузійних рівнянь, виведеної в [1], з використанням припущень про відсутність кореляцій між частинками одного сорту ($G_{AA} \equiv 0$, $G_{BB} \equiv 0$), і є математичною моделлю опису реакційно-дифузійних процесів для механізму ЛН на поверхні каталізатора.

Функції K_{AA} , K_{BB} , K_{AB} , K_{BA} (природно припустити, що $K_{BA} = K_{AB}$) описують впливи адсорбційних ефектів (опис зв'язків з поверхнею каталізатора) та хімічних реакцій на розподіли частинок сорту A чи B , а також опосередковані кореляції між ними.

Оператори $\hat{D}_{\gamma, \gamma'}$ ($\gamma = A, B$, $\gamma_1 = A, B$) описують впливи дифузійних процесів на просторовий розподіл частинок сортів A та B .

Функції $P_{A,AB}^{reac}$ та $P_{B,AB}^{reac}$ описують впливи хімічних реакцій як на просторові розподіли f_γ ($\gamma = A, B$) так і на розподіл продукту реакції.

Наявність зовнішніх джерел породження частинок сортів A і B зумовлює необхідність введення функціоналів $L_A(f_A)$ та $L_B(f_B)$.

Дослідження системи (1.14)–(1.16) вимагає явного знання функцій $K_{\gamma, \gamma'}$, $\hat{D}_{\gamma, \gamma'}$, $P_{AB, \gamma}^{reac}$ та $P_{AB, AB}^{reac}$ (структура яких подана в [1]), де і показано, що їх розрахунок потребує використання складних квантово-механічних підходів,

та наведено деякі приклади таких розрахунків для певного класу квантово-механічних моделей каталізатора та суміші частинок.

1.3.2 Математична модель оксидації чадного газу (CO) на поверхні каталізатора

Для побудови математичної моделі оксидації чадного газу (CO) будемо виходити з моделі (1.14)–(1.16) з урахуванням особливостей протікання хімічної реакції



на поверхні каталізатора, синтезованого з металів групи платини (Pt). Припускаємо, що:

- адсорбція атомів кисню відбувається в результаті розпаду молекули кисню (O_2) біля поверхні каталізатора на два атоми кисню (O), кожен з яких незалежно один від одного адсорбується на вільний адсорбційний центр;
- молекула чадного газу (CO) адсорбується без розпаду на атоми вуглецю (C) та кисню (O);
- після адсорбування молекула CO може дифундувати по поверхні каталізатора; адсорбовані атоми кисню не дифундують;
- продукт хімічної реакції – молекула вуглекислого газу (CO_2) десорбується з поверхні, не розпадаючись на атоми, та не дифундує вздовж поверхні і не вступає в хімічні зв'язки з атомами O чи молекулами CO, які адсорбувались на поверхні каталізатора;
- атоми кисню не десорбуються з поверхні каталізатора, а молекули CO та CO_2 можуть десорбуватись з різними швидкостями, при цьому швидкість десорбції CO_2 значно перевищує швидкість десорбції CO.

За таких припущень у системі реакційно-дифузійних рівнянь (1.14)–(1.16) слід покласти (вважаючи, що адсорбована молекула CO – частинка сорту A, а адсорбований атом кисню – частинка сорту B):

$$\hat{D}_{BB} = \hat{D}_{AB} = \hat{D}_{BA} \equiv 0.$$

Крім того функція $g_{AB}(\alpha_1, \alpha_2, t)$ в нашому випадку є функцією просторового розподілу продукту реакції (CO_2), тобто $g_{AB} = f_{\text{CO}_2}$. За таких умов систему реакційно-дифузійних рівнянь (1.14)–(1.16), яка є математичною моделлю (в ґратковому представленні) в загальному випадку, для кінетики процесу оксидації СО можна подати так:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_{\text{CO}}(\alpha, t)}{\partial t} = & \sum_{\alpha_1} \left(K_{\text{CO,CO}}(\alpha, \alpha_1) - \hat{D}_{\text{CO,CO}}(\alpha, \alpha_1) \right) f_{\text{CO}}(\alpha_1, t) + \\ & + \sum_{\alpha_1} K_{\text{CO,O}}(\alpha, \alpha_1) f_{\text{O}}(\alpha_1, t) + \\ & + \sum_{\alpha_1} K_{\text{CO,O}}^{\text{reac}}(\alpha, \alpha_1) f_{\text{CO}}(\alpha_1, t) f_{\text{O}}(\alpha_2, t) + L_{\text{CO}}(f_{\text{CO}}), \end{aligned} \quad (1.18)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_{\text{O}}(\alpha, t)}{\partial t} = & \sum_{\alpha_1} K_{\text{O,O}}(\alpha, \alpha_1) f_{\text{O}}(\alpha_1, t) + \\ & + \sum_{\alpha_1} K_{\text{CO,O}}(\alpha, \alpha_1) f_{\text{CO}}(\alpha_1, t) + \\ & + \sum_{\alpha_1} K_{\text{CO,O}}^{\text{reac}}(\alpha, \alpha_1) f_{\text{CO}}(\alpha_1, t) f_{\text{O}}(\alpha_1, t) + L_{\text{O}}(f_{\text{O}}), \end{aligned} \quad (1.19)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_{\text{CO}_2}(\alpha, t)}{\partial t} = & - \sum_{\alpha_1} K_{\text{CO}_2}(\alpha, \alpha_1) f_{\text{CO}_2}(\alpha_1, t) - \\ & - \sum_{\alpha_1} K_{\text{CO,O}}^{\text{reac}}(\alpha, \alpha_1) f_{\text{CO}}(\alpha_1, t) f_{\text{O}}(\alpha_1, t). \end{aligned} \quad (1.20)$$

Система рівнянь (1.18)–(1.20) є математичною моделлю (у ґратковому поданні) опису кінетики оксидації чадного газу на поверхні металевого каталізатора. Як і модель (1.14)–(1.16), модель (1.18)–(1.20) є складною для аналізу та дослідження кінетики оксидації СО із-за невідомих функцій $K_{\text{CO,CO}}$, $K_{\text{O,O}}$, $K_{\text{CO,O}}$, $K_{\text{CO,O}}^{\text{reac}}$, K_{CO_2} та оператора дифузії $\hat{D}_{\text{CO,CO}}$.

Для подальшого аналізу системи (1.18)–(1.20) – математичної моделі оксидації СО на поверхні каталізатора – зручно перейти до опису цього процесу на мові функцій покриття: $\theta_{\text{CO}}(\vec{R}, t)$, $\theta_{\text{O}}(\vec{R}, t)$ та $\theta_{\text{CO}_2}(\vec{R}, t)$, де $\vec{R} = (X, Y)$ – декартова координата довільної точки поверхні каталізатора. Такий перехід здійснюємо за схемою, поданою в [1], а саме покладаємо:

$$\frac{1}{N_\gamma} \sum_{\alpha} (\cdot) f_\gamma(\alpha, t) = \frac{1}{S} \int_{\Omega} (\cdot) \theta_\gamma(\vec{R}, t) d\vec{R}, \quad \gamma = \{\text{CO}, \text{O}, \text{CO}_2\}, \quad (1.21)$$

де Ω – область поверхні каталізатора, S – площа поверхні каталізатора. Тоді систему (1.18)–(1.20) можна переписати на мові покриттів так:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \theta_{\text{CO}}(\vec{R}, t)}{\partial t} = & \int_{\Omega} K_{\text{CO},\text{CO}}(\vec{R}, \vec{R}_1) \theta_{\text{CO}}(\vec{R}_1, t) d\vec{R}_1 + \\
& + \int_{\Omega} K_{\text{CO},\text{O}}(\vec{R}, \vec{R}_1) \theta_{\text{O}}(\vec{R}_1, t) d\vec{R}_1 - \\
& - \int_{\Omega} \text{div}_{\vec{R}} \left(\hat{D}_{\text{CO},\text{CO}}(\vec{R}, \vec{R}_1) \cdot \text{grad}_{\vec{R}_1} \theta_{\text{CO}}(\vec{R}_1, t) \right) d\vec{R}_1 + \\
& + \int_{\Omega} K_{\text{CO},\text{O}}^{\text{reac}}(\vec{R}, \vec{R}_1) \theta_{\text{CO}}(\vec{R}_1, t) \theta_{\text{O}}(\vec{R}_1, t) d\vec{R}_1 + \\
& + L_{\text{CO}}(\theta_{\text{CO}}(\vec{R}_1, t)),
\end{aligned} \tag{1.22}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \theta_{\text{O}}(\vec{R}, t)}{\partial t} = & \int_{\Omega} K_{\text{O},\text{O}}(\vec{R}, \vec{R}_1) \theta_{\text{O}}(\vec{R}_1, t) d\vec{R}_1 + \\
& + \int_{\Omega} K_{\text{O},\text{CO}}(\vec{R}, \vec{R}_1) \theta_{\text{CO}}(\vec{R}_1, t) d\vec{R}_1 + \\
& + \int_{\Omega} K_{\text{O},\text{CO}}^{\text{reac}}(\vec{R}, \vec{R}_1) \theta_{\text{CO}}(\vec{R}_1, t) \theta_{\text{O}}(\vec{R}_1, t) d\vec{R}_1 + \\
& + L_{\text{O}}(\theta_{\text{O}}(\vec{R}_1, t)),
\end{aligned} \tag{1.23}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \theta_{\text{CO}_2}(\vec{R}, t)}{\partial t} = & \int_{\Omega} K_{\text{CO}_2,\text{CO}_2}(\vec{R}, \vec{R}_1) \theta_{\text{CO}_2}(\vec{R}_1, t) d\vec{R}_1 - \\
& - \int_{\Omega} K_{\text{O},\text{CO}}^{\text{reac}}(\vec{R}, \vec{R}_1) \theta_{\text{O}}(\vec{R}_1, t) \theta_{\text{CO}}(\vec{R}_1, t) d\vec{R}_1.
\end{aligned} \tag{1.24}$$

Тут

$$\hat{D} = \left\| \begin{array}{cc} D_x & 0 \\ 0 & D_y \end{array} \right\| -$$

тензор дифузії, де D_x, D_y – коефіцієнти дифузії в напрямку осей координат Ox та Oy , відповідно; \vec{R}_1 – біжуча координата.

Система рівнянь (1.22)–(1.24) є континуальною математичною моделлю опису реакційно-дифузійних процесів окиснення чадного газу (CO) на *плоскій*

поверхні металевого каталізатора (Pt), записана для опису на мові покриттів. Впливи структури каталізатора, процесів оксидації та дифузії закладено у функціях $K_{\text{CO,CO}}$, $K_{\text{O,CO}}$, $K_{\text{O,CO}_2}$, $K_{\text{CO,CO}_2}$, $K_{\text{CO}_2,\text{CO}_2}$ та коефіцієнті дифузії $\hat{D}_{\text{CO,CO}}$.

Розв'язки цієї системи при заданих початкових та краєвих умовах для покриттів θ_{CO} , θ_{O} , θ_{CO_2} задають динаміку протікання хімічної реакції окиснення CO при наявності процесів дифузії.

Оскільки система рівнянь (1.22)–(1.24) є нелокальною нелінійною системою, то виконаємо наступні спрощення, які враховують специфіку протікання реакції окиснення чадного газу. Покладемо у (1.22)–(1.24), що:

$$K_{\text{CO,CO}}(\vec{R}, \vec{R}_1) = \left(k_{\text{CO}}^{\text{адсорбції}} - k_{\text{CO}}^{\text{десорбції}} \right) \cdot \delta(\vec{R} - \vec{R}_1), \quad (1.25)$$

$$K_{\text{O,O}}(\vec{R}, \vec{R}_1) = \left(k_{\text{O}}^{\text{адсорбції}} - k_{\text{O}}^{\text{десорбції}} \right) \cdot \delta(\vec{R} - \vec{R}_1), \quad (1.26)$$

$$K_{\text{O,CO}}(\vec{R}, \vec{R}_1) = k_{\text{O,CO}} \cdot \delta(\vec{R} - \vec{R}_1), \quad (1.27)$$

$$K_{\text{O,CO}}^{\text{reac}}(\vec{R}, \vec{R}_1) = K_{\text{CO,O}}^{\text{reac}}(\vec{R}, \vec{R}_1) = k^{\text{реакції}} \cdot \delta(\vec{R} - \vec{R}_1), \quad (1.28)$$

$$K_{\text{CO}_2,\text{CO}_2}(\vec{R}, \vec{R}_1) = k_{\text{CO}_2}^{\text{десорбції}} \cdot \delta(\vec{R} - \vec{R}_1), \quad (1.29)$$

$$\hat{D}_{\text{CO,CO}}(\vec{R}, \vec{R}_1) = D_{\text{CO}}(\vec{R}) \cdot \delta(\vec{R} - \vec{R}_1), \quad (1.30)$$

де $D_{\text{CO}}(\vec{R})$ – локальний коефіцієнт дифузії молекули CO.

У виразах (1.25)–(1.30):

$$\delta(\vec{R}) = \delta(X) \delta(Y),$$

де $\delta(\cdot)$ – функція Дірака [70].

Такі спрощення дозволяють провести дослідження моделі (1.22)–(1.24) оксидації CO при найбільш можливому врахуванні впливу поверхні каталізатора та наявності адсорбованих молекул CO та O. Дійсно, якщо коефіцієнти $k_{\text{CO}}^{\text{адсорбції}}$, $k_{\text{O}}^{\text{адсорбції}}$, $k_{\text{CO}}^{\text{десорбції}}$, $k_{\text{O}}^{\text{десорбції}}$, $k_{\text{CO}_2}^{\text{десорбції}}$ взяти з даних експериментальних досліджень кінетики окиснення CO на поверхні Pt-каталізатора, то впливи каталізатора та кореляційних ефектів при адсорбуванні та дифузії можна вважати врахованими.

Розглянемо тепер моделі опису джерел $L_{\text{CO}}(\theta_{\text{CO}})$ та $L_{\text{O}}(\theta_{\text{O}})$. Як показано в п. 1 ці джерела можна змоделювати так:

$$L_{\text{CO}}(\theta_{\text{CO}}) = \kappa_{\text{сорCO}} s_{\text{CO}}^0 (1 - \theta_{\text{CO}}^3), \quad (1.31)$$

$$L_O(\theta_O) = \kappa_O p_O s_O^0 (\theta^*)^2. \quad (1.32)$$

У (1.31) та (1.32) s_O^0 , s_{CO}^0 – коефіцієнти (початкові імовірності) налипання [35, 47] чадного газу та кисню; p_{CO} та p_O – парціальні тиски відповідних речовин, які задаються умовами експерименту; θ^* – покриття поверхні каталізатора вільними активними місцями. Умови стехіометричної рівноваги [55] вимагають виконання рівності:

$$\theta_{CO} + \theta_O + \theta_{CO_2} + \theta^* \equiv 1. \quad (1.33)$$

Тому надалі ми будемо визначати число вільних активних місць θ^* з умови (1.33):

$$\theta^* = 1 - \theta_{CO} - \theta_O - \theta_{CO_2}.$$

Якщо в систему (1.22)–(1.24) підставити замість функцій $K_{CO,CO}$, $K_{O,CO}$, K_{O,CO_2} , K_{CO,CO_2} , K_{CO_2,CO_2} , $D_{CO,CO}$ вирази (1.25)–(1.30) то, скориставшись відомою тотожністю [70]:

$$\int_{\Omega} \delta'(\vec{R}) f(\vec{R}) d\vec{R} = - \int_{\Omega} \delta(\vec{R}) \text{grad}_{\vec{R}} f(\vec{R}) d\vec{R}, \quad (1.34)$$

отримуємо спрощену математичну модель оксидації CO, а саме:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \theta_{CO}(\vec{R}, t)}{\partial t} = & p_{CO} s_{CO}^0 \kappa_{CO} \left(1 - \theta_{CO}^3(\vec{R}, t)\right) - \\ & - k^{\text{реакції}} \theta_{CO}(\vec{R}, t) \theta_O(\vec{R}, t) - k_{CO}^{\text{десорбції}} \theta_{CO}(\vec{R}, t) + \\ & + \text{div}_{\vec{R}} \left(D_{CO}(\vec{R}) \cdot \text{grad}_{\vec{R}} \theta_{CO}(\vec{R}, t) \right), \end{aligned} \quad (1.35)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \theta_O(\vec{R}, t)}{\partial t} = & p_O s_O^0 \kappa_O \left(1 - \theta_{CO}(\vec{R}, t) - \theta_O(\vec{R}, t) - \theta_{CO_2}(\vec{R}, t)\right)^2 - \\ & - k^{\text{реакції}} \theta_{CO}(\vec{R}, t) \theta_O(\vec{R}, t), \end{aligned} \quad (1.36)$$

$$\frac{\partial \theta_{CO_2}(\vec{R}, t)}{\partial t} = k^{\text{реакції}} \theta_{CO}(\vec{R}, t) \theta_O(\vec{R}, t) - k_{CO_2}^{\text{десорбції}} \theta_{CO_2}(\vec{R}, t). \quad (1.37)$$

Система (1.35)–(1.37) є узагальненням одновимірної КЕЕ моделі [2] оксидації CO на плоскій поверхні металевого каталізатора, і буде предметом подальших досліджень. Модель (1.35)–(1.37) враховує як двовимірність поверхні каталізатора, так і скінченність десорбції продукту реакції окиснення CO₂.

1.4 Висновки до розділу 1

За проведеним аналізом відомих з експериментальних даних особливостей будови поверхні каталізатора (на прикладі платини) та процесів адсорбції на ньому реагентів хімічної реакції окиснення чадного газу встановлено, що при побудові математичної моделі оксидації CO на поверхні Pt-каталізатора слід враховувати: особливості механізму LH проходження хімічної реакції; асиметричність пригнічення адсорбції для CO та O₂; анізотропність дифузії адсорбованого CO; періодичні зміни в структурі поверхні каталізатора, починаючи від фазової перебудови, спричиненої адсорбатом, і завершуючи формуванням нових граней.

Розглянуто існуючі підходи до опису реакційно-дифузійних процесів окиснення CO на поверхні Pt-каталізатора та встановлено їхні недоліки. Зокрема характерною особливістю усіх підходів є те, що вони відтворюють лише окремі типові аспекти каталітичного процесу, залишаючи питання побудови загальної математичної моделі відкритим. При цьому жодна з відомих моделей оксидації CO на платині досі не враховувала двовимірності поверхні каталізатора та скінченності швидкості десорбції продукту окиснення (CO₂) з поверхні Pt, які в свою чергу можуть впливати як на хід реакції, так і на область коливної поведінки.

Обґрунтовано та побудовано математичну модель реакційно-дифузійних процесів для механізму LH на поверхні металевого каталізатора, яка враховує особливості протікання хімічних реакцій типу окиснення на поверхні платини. На основі побудованої моделі розроблено континуальну математичну модель реакційно-дифузійних процесів окиснення CO на плоскій поверхні платинового каталізатора, яка враховує як двовимірність каталітичної поверхні, так і скінченність швидкості десорбції продукту реакції CO₂.

РОЗДІЛ 2

Математичне моделювання процесів кінетики оксидації чадного газу з урахуванням наноструктури поверхні платинового каталізатора

2.1 Система кінетичних рівнянь оксидації СО на наноструктурованому Pt-каталізаторі

Розглянемо модель (1.35)–(1.37) реакції каталітичного окиснення СО. Поверхню каталізатора вважатимемо плоскою з заданою декартовою системою координат ХОУ. Введемо у рівняннях (1.35)–(1.37) нові змінні:

$$u = \theta_{\text{CO}}, \quad v = \theta_{\text{O}}, \quad \theta = \theta_{\text{CO}_2}. \quad (2.1)$$

Тоді (1.35)–(1.37) в цих змінних перепишуться:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = p_u \kappa_u s_u^0 \left(1 - \left(\frac{u}{u_{\text{sat}}} \right)^3 \right) - k_1 uv - k_2 u + D_x \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + D_y \frac{\partial^2 u}{\partial y^2}, \quad (2.2)$$

$$\frac{\partial v}{\partial t} = p_v \kappa_v s_v^0 \left(1 - \frac{u}{u_{\text{sat}}} - \frac{v}{v_{\text{sat}}} - \frac{\theta}{\theta_{\text{max}}} \right)^2 - k_1 uv, \quad (2.3)$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = (k_1 uv - k_3 \theta) \varphi(\theta). \quad (2.4)$$

Тут p_u, p_v – парціальні тиски СО та O_2 , відповідно; κ_u, κ_v – частоти зіткнень молекул з поверхнею; s_u^0, s_v^0 – коефіцієнти (початкові імовірності) налипання;

u_{sat} , v_{sat} , θ_{max} – відповідають максимальному покриттю речовин, тобто покриттю насичення; k_1 , k_2 , k_3 – коефіцієнти, які характеризують швидкості реакції, десорбції молекули CO та молекули CO₂ з поверхні каталізатора; D_x , D_y – коефіцієнти дифузії CO в напрямку осей координат Ox та Oy , відповідно.

Рівняння (2.2) описує зміну поверхневого покриття CO під впливом молекулярної адсорбції CO, хімічної реакції з адсорбованим на поверхні O, десорбції CO з поверхні каталізатора та дифузії молекул CO у двох напрямках Ox та Oy . Рівняння (2.3) описує зміну поверхневого покриття O під впливом дисоціативної адсорбції кисню та хімічної реакції окиснення CO. Рівняння (2.4) описує зміну поверхневого покриття CO₂ за рахунок хімічної реакції окиснення та десорбції CO₂ з поверхні каталізатора.

У рівнянні (2.4) функція $\varphi(\theta)$ – незростаюча гладка функція, яка набуває значень з інтервалу $[0, 1]$, виду:

$$\varphi(\theta) = 1 - \frac{1}{1 + \exp \left\{ -a \left(\frac{\theta}{\theta_{max}} - b \right) \right\}}, \quad (2.5)$$

яка дозволяє описати скінченність швидкості десорбції CO₂. Тут параметр a визначає крутизну кривої $\varphi(\theta)$, а b – значення абсциси середньої точки. Для певних значень $a = 80$ і $b = 0,01$ графічне зображення поведінки $\varphi(\theta)$ подано на рис. 2.1.

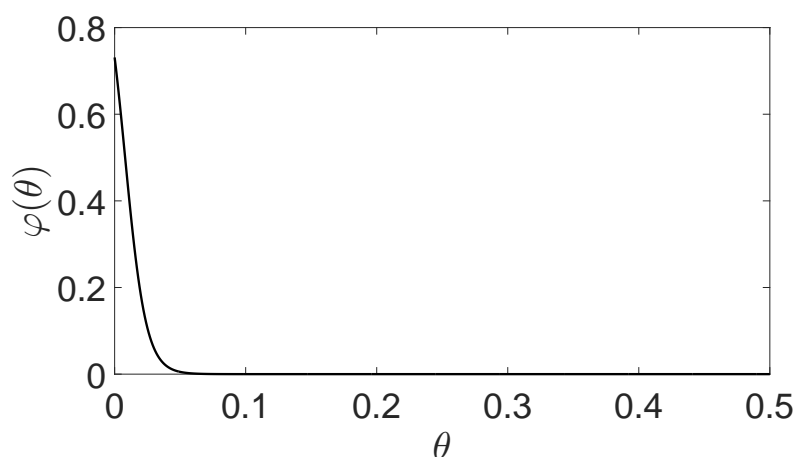


Рис. 2.1: Графічне зображення функції $\varphi(\theta)$ з параметрами $a = 80$, $b = 0,01$.

Важливе місце в процесі окиснення CO займає можливість структурної перебудови поверхні каталізатора (наприклад, структурний перехід

$(1 \times 1) \rightleftharpoons (1 \times 2)$ на Pt(110)), оскільки така перебудова стимулюється наявністю на поверхні адсорбованих молекул CO. Для врахування такого структурного фахового переходу доповнимо модель (2.2)–(2.3) наступним рівнянням [71]:

$$\frac{\partial W}{\partial t} = k_4 (f(u) - W), \quad (2.6)$$

де змінна W позначає частку поверхні неперебудованої структури (поверхня типу (1×1)); $f(u)$ - неспадна гладка функція, яка набуває значень з інтервалу $[0, 1]$; коефіцієнт k_4 - швидкість структурного переходу.

Для Pt(110) координатні осі Ox та Oy направимо вздовж перпендикулярних напрямків $[1\bar{1}0]$ та $[001]$, відповідно, а функцію $f(u)$ в рівнянні (2.6) змодуємо аналогічно до [72] так:

$$f(u) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{u_0 - \frac{u}{u_{sat}}}{\delta u}\right)}, \quad (2.7)$$

де параметр u_0 визначає значення порогу, вище якого адсорбовані молекули CO істотно впливають на структуру поверхні, а δu - крутизна цього порогу. Графічне подання поведінки $f(u)$ для певних значень $u_0 = 0,35$ і $\delta u = 0,05$ зображено на рис. 2.2.

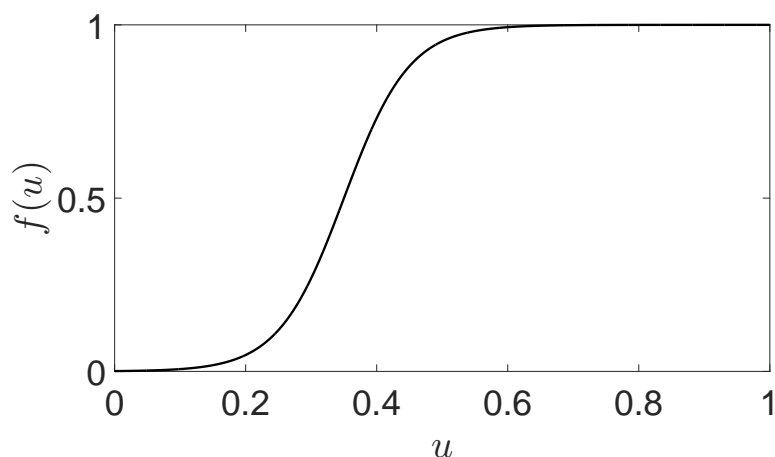


Рис. 2.2: Графічне зображення функції $f(u)$ з параметрами $u_0 = 0,35$ і $\delta u = 0,05$. При u нижчих за 0,2, поверхня майже повністю реконструйована (структура (1×2)), тоді як неперебудована (1×1) структура присутня при u вище 0,5. Відтворено з [73].

При такому врахуванні структурного переходу коефіцієнт налипання кисню s_v^0 у рівнянні (2.3) запишемо як лінійну комбінацію значень для структур (1×2) , (1×1) [2]:

$$s_v^0 = s_v^{1 \times 1} W + s_v^{1 \times 2} (1 - W), \quad (2.8)$$

де $s_v^{1 \times 1}$, $s_v^{1 \times 2}$ – коефіцієнти налипання кисню для структур (1×1) та (1×2) , відповідно.

Коефіцієнти швидкостей реакції, десорбції CO та структурного переходу залежать від температури T і підпорядковуються рівнянням Арреніуса [43]:

$$k_i = k_i(T) = k_i^0 \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right), \quad i = \overline{1, 4}. \quad (2.9)$$

Тут k_i^0 – сталі, які не залежать від температури; E_i – енергії активації реакції (при $i = 1$), десорбції CO (при $i = 2$), десорбції CO₂ (при $i = 3$) та структурного переходу (при $i = 4$); R – універсальна газова стала [74].

Рівняння (2.2)–(2.4), (2.6) складають математичну модель процесу окиснення чадного газу на поверхні платинового каталізатора, яка враховує:

- двовимірність поверхні, на якій проходить реакція каталітичного окиснення;
- скінченність швидкості десорбції продукту реакції окиснення (CO₂) з поверхні Pt;
- перебудову наноструктури поверхні Pt-каталізатора в процесі окиснення CO.

2.2 Кінетичні параметри моделі

Значення початкової імовірності налипання для чадного газу s_{CO}^0 на Pt(110) лежить в межах від 0,8 [39, 45] до 1,0 [37, 38, 40, 75], проте більшість авторів сходяться на думці, що $s_{CO}^0 = 1,0$ [2].

На відміну від s_{CO}^0 , початкова імовірність налипання для кисню s_O^0 сильно залежить від структури Pt-каталізатора і зустрічається в межах від 0,13 [47]

до 0,6 [40]. Проте найкращою вважається оцінка $s_0^0 \approx 0,4$ [2, 46, 76, 77] для структури (1×2) і $s_0^0 \approx 0,6$ для структури (1×1) [2, 46].

Покриття насичення u_{sat} визначають як $9,2 \pm 0,5 \cdot 10^{14}$ молекул CO на 1 см^2 поверхні Pt(110) [2, 37, 40, 45, 75, 78–80], що відповідає одному моношару, тобто $u_{sat} = 1$.

При кімнатній температурі покриття насичення кисню v_{sat} для структури (1×2) становить від 0,3 до 0,35 [46, 76, 81], а для структури (1×1) – 0,8 [46]. При вищих температурах покриття O сягає значення 0,8 також і для структури (1×2) [40, 47].

Оскільки для утворення продукту реакції CO_2 потрібні адсорбовані CO та O, то вважатимемо, що максимальне покриття вуглекислого газу: $\theta_{max} = u_{sat}v_{sat}$.

Частоти зіткнень молекул з поверхнею κ_u і κ_v характеризують швидкості, з якими адсорбенти стикаються з поверхнею при одиничному тиску газу. Їх значення можна обчислити, виходячи з молекулярної кінетичної теорії, згідно якої [2]:

$$\kappa_i = \frac{N_A}{\theta_M \sqrt{2\pi M_j R T_g}}, \quad i = \{u, v\},$$

де N_A – стала Авогадро, θ_M – кількість активних місць в одному моношарі поверхні, M_i – молекулярна маса i -го газу, R – універсальна газова стала, T_g – температура газу. Тоді $\kappa_u = 4,2 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1} \cdot \text{тор}^{-1}$, $\kappa_v = 7,8 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1} \cdot \text{тор}^{-1}$.

Для температур $\sim 500 \text{ К}$ коефіцієнт дифузії чадного газу має слабку залежність від температури, тому $D_x = 1,2 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ [82]. Дифузія CO вздовж перпендикулярної осі може бути до 10 разів повільнішою [44], тобто $\frac{D_x}{D_y} \sim 10$.

Коефіцієнти швидкостей реакції, десорбції CO та структурного переходу залежать від температури згідно рівняння Арреніуса (2.9). Значення відповідних частотних факторів (передекспоненційних множників) та енергій активації візьмемо з праці [2]: $k_1^0 = 3 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$, $E_1 = 10 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$; $k_2^0 = 2 \cdot 10^{16} \text{ с}^{-1}$, $E_2 = 38 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$; $k_4^0 = 10^2 \text{ с}^{-1}$, $E_4 = 7 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Коефіцієнт швидкості десорбції CO_2 значно перевищує коефіцієнт швидкості десорбції CO, оскільки енергія зв'язку ΔE_{CO_2} молекули CO_2 з

поверхнею пластини становить $\Delta E_{\text{CO}_2} = 0,46$ ккал/моль [83] і є набагато меншою, ніж енергія зв'язку ΔE_{CO} молекули CO ($\Delta E_{\text{CO}} = 38$ ккал/моль [2]).

Параметри a і b в рівнянні (2.5) для функції $\varphi(\theta)$ вибираємо відповідно $a = 80$, $b = 0,01$, що дозволяє змоделювати швидку десорбцію CO₂ з поверхні каталізатора (див. рис. 2.1).

Параметри структурного переходу $u_0 = 0,35$, $\delta u = 0,5$ [72] моделюють залежність частки поверхні каталізатора у неперебудованій структурі (1×1) від поверхневого покриття CO (див. рис. 2.2).

Величини параметрів, що використовувалися при числовому аналізі, наведено в табл. 2.1.

Табл. 2.1: Параметри математичної моделі окиснення CO на поверхні Pt(110)

	Параметр	Позначення	Величина
CO	Парціальний тиск	p_u	$\sim 10^{-5}$ тор
	Частота зіткнень CO з поверхнею	κ_u	$4,2 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1} \cdot \text{тор}^{-1}$
	Коефіцієнт налипання	s_u^0	1
	Покриття насичення	u_{sat}	1
	Коефіцієнт дифузії	D_x	$1,2 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$
O ₂	Парціальний тиск	p_v	$\sim 10^{-5}$ тор
	Частота зіткнень O з поверхнею	κ_v	$7,8 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1} \cdot \text{тор}^{-1}$
	Коефіцієнт налипання	$s_v^{1 \times 1}; s_v^{1 \times 2}$	0,6; 0,4
	Покриття насичення	v_{sat}	0,8
Коефі- цієнти	Реакції	k_1^0	$3 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$
		E_1	$10 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$
	Десорбції CO	k_2^0	$2 \cdot 10^{16} \text{ сек}^{-1}$
		E_2	$38 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$
	Структурного переходу	k_4^0	$2 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$
E_4	$7 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$		
Інші	Температура	T	540 К
	Параметри структурного переходу	$u_0; \delta u$	0,35; 0,05
	Параметри десорбції CO ₂	$a; b$	80; 0,01

2.3 Стаціонарний розв'язок системи кінетичних рівнянь оксидації СО на наноструктуризованому Pt-катализаторі

Перш ніж проводити повний аналіз моделі (2.2)–(2.4), (2.6) знайдемо області стійкості розв'язків $u(x, y, t)$, $v(x, y, t)$, $\theta(x, y, t)$, $W(x, y, t)$ відносно стаціонарних розв'язків, які задовольняють систему (2.2)–(2.4), (2.6) при умові, що

$$\begin{cases} \frac{\partial u}{\partial t} = 0, \\ \frac{\partial v}{\partial t} = 0, \\ \frac{\partial \theta}{\partial t} = 0, \\ \frac{\partial W}{\partial t} = 0. \end{cases} \quad (2.10)$$

Знерозміримо рівняння (2.2)–(2.4), (2.6), використовуючи підстановку:

$$u = u_{sat}U, \quad v = v_{sat}V, \quad \theta = \theta_{max}\Theta, \quad (2.11)$$

$$x = l_0\tilde{x}, \quad y = l_0\tilde{y}, \quad t = t_c\tilde{t}, \quad (2.12)$$

де

$$t_c = \frac{v_{sat}}{p_u \kappa_u s_u^0}. \quad (2.13)$$

Параметр l_0 вибираємо з експериментальних даних по розмірах кристалу Pt [84], згідно яких $l_0 \sim 10^{-3}$ см.

У безрозмірній формі рівняння (2.2)–(2.4), (2.6) складають запропоновану математичну модель реакції окиснення СО на поверхні Pt:

$$\begin{cases} \frac{\partial U}{\partial \tilde{t}} = \frac{v_{sat}}{u_{sat}} (1 - U^3) - \tilde{k}_1 v_{sat} UV - \tilde{k}_2 U + \tilde{D}_x \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \tilde{x}^2} + D_0 \frac{\partial^2 U}{\partial \tilde{y}^2} \right), \\ \frac{\partial V}{\partial \tilde{t}} = \tilde{p}_v (s_v^{1 \times 1} W + s_v^{1 \times 2} (1 - W)) (1 - U - V - \Theta)^2 - \tilde{k}_1 u_{sat} UV, \\ \frac{\partial W}{\partial \tilde{t}} = \frac{\tilde{k}_3}{1 + \exp\left(\frac{u_0 - U}{\delta u}\right)} - \tilde{k}_3 W, \\ \frac{\partial \Theta}{\partial \tilde{t}} = \left(\frac{u_{sat} v_{sat}}{\theta_{max}} \tilde{k}_1 UV - \tilde{k}_4 \Theta \right) \frac{\exp\{a(b - \Theta)\}}{1 + \exp\{a(b - \Theta)\}}. \end{cases} \quad (2.14)$$

У системі (2.14):

$$\tilde{k}_i = k_i t_c, \quad i = \overline{1, 4}, \quad (2.15)$$

$$\tilde{p}_v = \frac{p_v \kappa_v t_c}{v_{sat}}, \quad (2.16)$$

$$\tilde{D}_x = \frac{D_x t_c}{l_0^2}, \quad D_0 = \frac{D_y}{D_x}. \quad (2.17)$$

Розглянемо спочатку питання існування стаціонарних розв'язків системи, в якій швидкість десорбції продукту реакції CO_2 є миттєвою, а процеси дифузії відсутні. Дифузійні процеси будемо враховувати при дослідженні стійкості стаціонарних розв'язків (нестійкість Тюрінга [85]). Виходячи з таких припущень, адсорбованих молекул CO_2 на поверхні каталізатора немає, оскільки вони одразу ж десорбуються у газоподібну фазу. Тоді враховуючи стехіометричні обмеження реакції (сума поверхневих часток адсорбованих речовин, а саме CO_{ads} , O_{ads} та частки вільних активних місць є сталою), рівняння (2.3) для поверхневого покриття O модифікується до наступного:

$$\frac{\partial v}{\partial t} = p_v \kappa_v s_v (s_v^{1 \times 1} W + s_v^{1 \times 2} (1 - W)) \left(1 - \frac{u}{u_{sat}} - \frac{v}{v_{sat}} \right)^2 - k_1 uv, \quad (2.18)$$

а система (2.14) перепишеться:

$$\begin{cases} \frac{\partial U}{\partial \tilde{t}} = \frac{v_{sat}}{u_{sat}} (1 - U^q) - \tilde{k}_1 v_{sat} UV - \tilde{k}_2 U \equiv F(U, V), \\ \frac{\partial V}{\partial \tilde{t}} = \tilde{p}_v (s_v^{1 \times 1} W + s_v^{1 \times 2} (1 - W)) (1 - U - V)^2 - \tilde{k}_1 u_{sat} UV \equiv \\ \equiv G(U, V, W), \\ \frac{\partial W}{\partial \tilde{t}} = \frac{\tilde{k}_3}{1 + \exp\left(\frac{u_0 - U}{\delta u}\right)} - \tilde{k}_3 W \equiv H(U, W). \end{cases} \quad (2.19)$$

Система (2.19) – це система трьох нелінійних рівнянь в частинних похідних, у якій можуть існувати просторово-однорідні стаціонарні розв'язки (U^s, V^s, W^s) , що задовольняють систему алгебраїчних рівнянь:

$$\begin{cases} F(U^s, V^s) = 0, \\ G(U^s, V^s, W^s) = 0, \\ H(U^s, W^s) = 0. \end{cases} \quad (2.20)$$

Кількість дійсних розв'язків системи (2.20) класифікує її як моно- чи мультистабільну в області їх існування.

На рис. 2.3–2.5 зображено залежність стаціонарного розв’язку (U^s, V^s, W^s) системи (2.20) від парціальних тисків p_u та p_v при температурі $T = 540$ К.

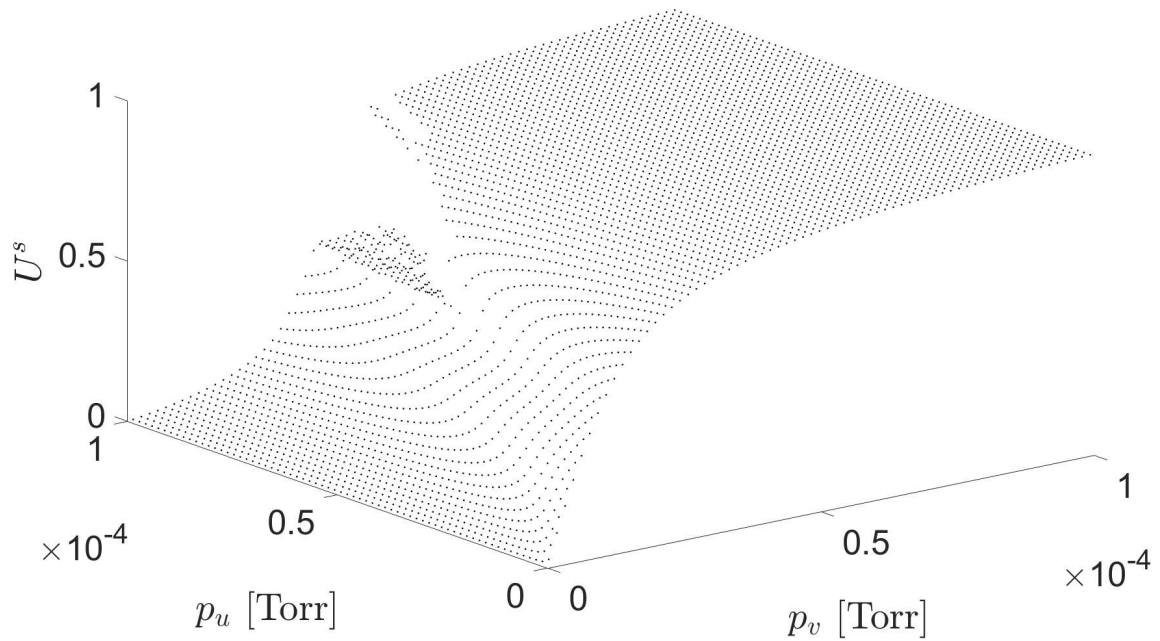


Рис. 2.3: Залежність стаціонарного розв’язку U^s системи (2.20) від парціальних тисків p_u, p_v при температурі $T = 540$ К.

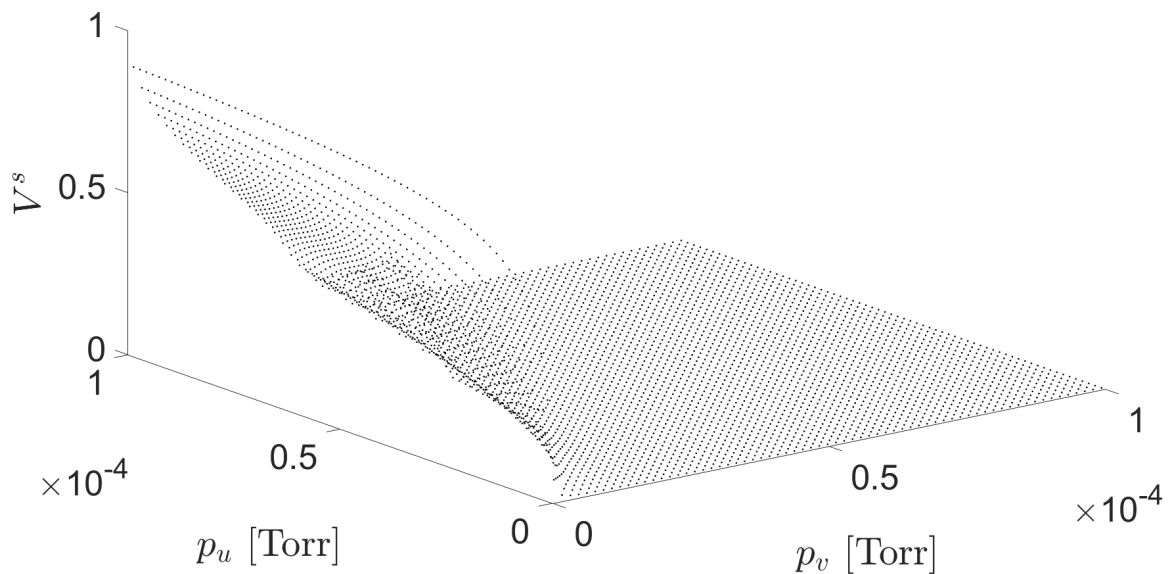


Рис. 2.4: Залежність стаціонарного розв’язку V^s системи (2.20) від парціальних тисків p_u, p_v при температурі $T = 540$ К.

З графіків залежності для компонент U^s (див. рис. 2.3) та V^s (див. рис. 2.4) видно, що дійсний стаціонарний розв'язок системи існує при довільних значеннях парціальних тисків p_u і $p_v \sim 10^{-5}$ тор, причому:

$$\begin{cases} 0 \leq U^s \leq 1, \\ 0 \leq V^s \leq 1, \end{cases} \quad (2.21)$$

тобто виконуються обмеження, накладені на значення частки поверхневого покриття відповідної речовини.

Проте стаціонарний розв'язок W^s існує не для усіх значень p_u, p_v . Числовий аналіз (див. рис. 2.5) показує, що для певних парціальних тисків розв'язок W^s набуває значень більших від одиниці, тобто порушується обмеження, накладене на значення частки поверхні каталізатора з неперебудованою структурою (1×1):

$$0 \leq W^s \leq 1. \quad (2.22)$$

На рис. 2.5 значення W^s , які не задовольняють умові (2.22), відмічені сірими трикутниками.

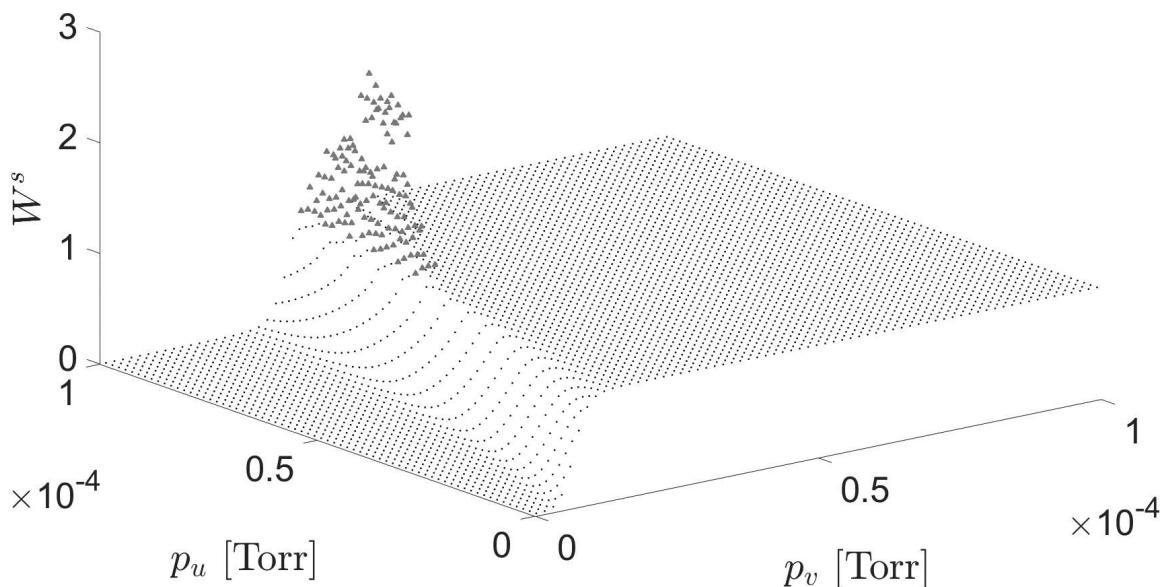


Рис. 2.5: Залежність стаціонарного розв'язку W^s системи (2.20) від парціальних тисків p_u, p_v при температурі $T = 540$ К. Сірими трикутниками відмічені значення W^s , які не задовольняють умові (2.22).

Область парціальних тисків p_u, p_v , для якої існує стаціонарний розв'язок (U^s, V^s, W^s) системи (2.20), зображено на рис. 2.6. Штрихами відмічена та область значень p_u, p_v , при яких розв'язок (U^s, V^s, W^s) не задовольняє умовам (2.21) і (2.22). Бачимо, що це область з високими парціальними тисками кисню. Надалі розглядатимемо лише ті тиски p_u, p_v , для яких стаціонарний розв'язок існує і задовольняє умовам, заданим нерівностями (2.21) і (2.22).

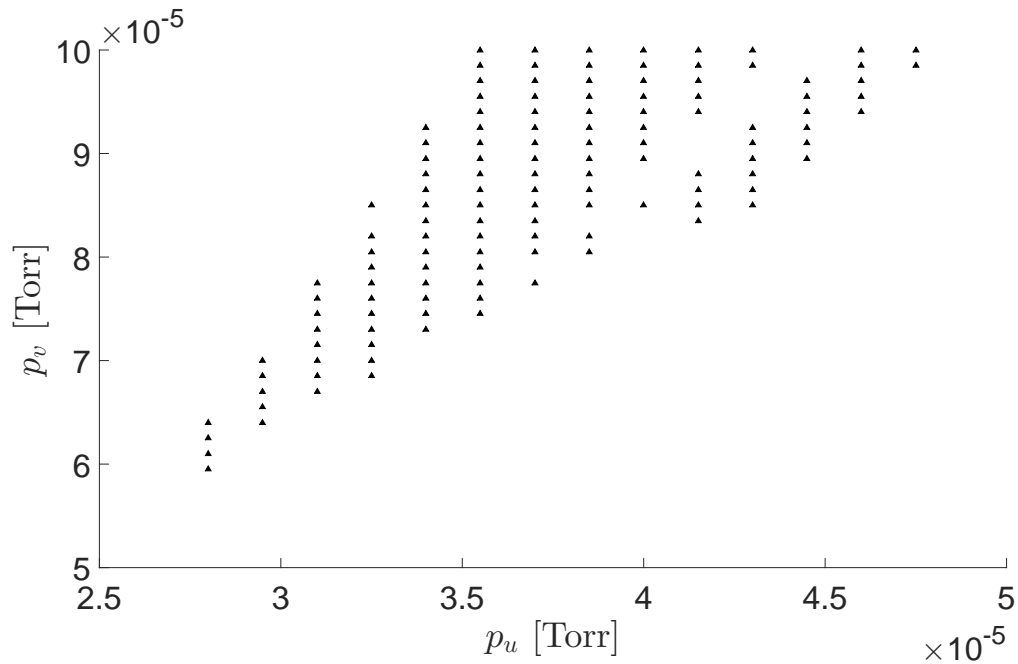


Рис. 2.6: Парціальні тиски p_u, p_v , для яких існує стаціонарний розв'язок (U^s, V^s, W^s) системи (2.20) (у заштрихованій області розв'язок (U^s, V^s, W^s) не задовольняє умовам (2.21) і (2.22)).

На рис. 2.7 подано графічне зображення стаціонарного стану системи (U^s, V^s, W^s) , як функції парціального тиску p_u при певному значенні $p_v = 5,0 \cdot 10^{-5}$ тор та температурі $T = 540$ К. З графіку видно, що при $p_u = 2,2 \cdot 10^{-5}$ тор в системі відбувається перехід від стану з високою реактивністю, коли на поверхні перебувають адсорбовані молекули CO та атоми кисню, які вступатимуть в хімічну реакцію окиснення, утворюючи CO₂, до стану з низькою реактивністю, коли майже вся поверхня каталізатора перебуває у (1×1) структурі і є покритою адсорбованим CO, який блокує адсорбцію кисню і знеможливує реакцію окиснення.

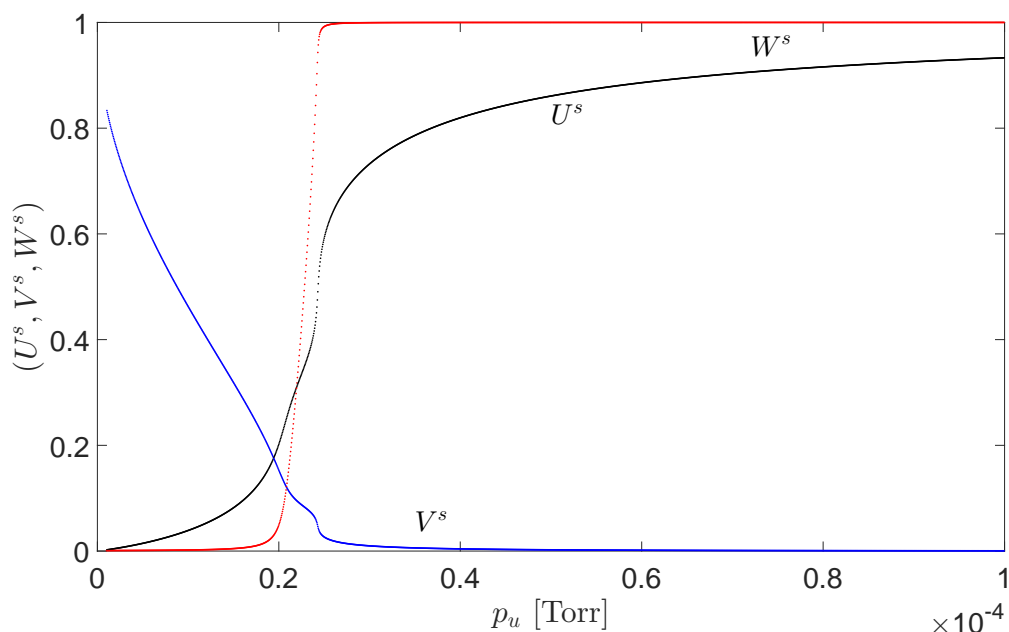


Рис. 2.7: Стаціонарний розв'язок (U^s, V^s, W^s) системи (2.20) як функція парціального тиску p_u при $p_v = 5,0 \cdot 10^{-5}$ тор та температурі $T = 540$ К (компонента U^s – чорна крива, V^s – синя крива, W^s – червона крива).

2.4 Дослідження стійкості стаціонарного розв'язку математичної моделі оксидації СО на наноструктурованому Pt-каталізаторі

Якщо деяке реальне явище математично описати системою диференціальних рівнянь, то початкові умови зазвичай є результатом експериментальних вимірювань, а отже можуть бути неточними [86]. Природно виникає питання, як малі відхилення відносно початкових значень впливають на шуканий розв'язок системи, тобто постає важлива задача знаходження області стійкості розв'язку системи.

2.4.1 Стійкість за відсутності дифузії

Проаналізуємо стійкість просторово-однорідних стаціонарних розв'язків системи (2.19). Для цього спочатку розглянемо відповідну систему кінетичних рівнянь за відсутності дифузії (дифузійні процеси будемо враховувати при

дослідженні існування нестійкості Тюрінга), тобто систему виду:

$$\begin{cases} \frac{\partial U}{\partial \tilde{t}} = F(U, V), \\ \frac{\partial V}{\partial \tilde{t}} = G(U, V, W), \\ \frac{\partial W}{\partial \tilde{t}} = H(U, W). \end{cases} \quad (2.23)$$

Питання про стійкість розв'язку (U^s, V^s, W^s) системи (2.19) може бути зведене до питання про стійкість нульового розв'язку лінеаризованої системи рівнянь, яка отримується шляхом розвинення функцій правих частин у ряд Тейлора і відкидання членів вище другого порядку, які при малих відхиленнях вважаються безмежно малими [86].

Нехай $\delta U(\tilde{t})$, $\delta V(\tilde{t})$, $\delta W(\tilde{t})$ – малі відхилення відносно стаціонарних розв'язків (U^s, V^s, W^s) , які залежать від часу:

$$\begin{cases} U = U^s + \delta U(\tilde{t}), \\ V = V^s + \delta V(\tilde{t}), \\ W = W^s + \delta W(\tilde{t}). \end{cases}$$

Тоді лінеаризована система (2.23) в околі точки (U^s, V^s, W^s) матиме вигляд:

$$\frac{d}{d\tilde{t}} \begin{vmatrix} \delta U & \delta V & \delta W \end{vmatrix}^T = \mathbf{M} \cdot \begin{vmatrix} \delta U & \delta V & \delta W \end{vmatrix}^T, \quad (2.24)$$

де

$$\mathbf{M} = \begin{vmatrix} F'_U & F'_V & F'_W \\ G'_U & G'_V & G'_W \\ H'_U & H'_V & H'_W \end{vmatrix}_{(U^s, V^s, W^s)} \quad - \quad (2.25)$$

матриця Якобі [70] системи функцій (2.23), в якій усі похідні обчислені в стаціонарній точці (U^s, V^s, W^s) . Елементи матриці Якобі (2.25) є такими:

$$\begin{aligned}
F'_U &= -3 \frac{v_{sat}}{u_{sat}} U^2 - \tilde{k}_1 v_{sat} V - \tilde{k}_2, \\
F'_V &= -\tilde{k}_1 v_{sat} U, \\
F'_W &= 0, \\
G'_U &= -2\tilde{p}_v (s_v^{1 \times 1} W + s_v^{1 \times 2} (1 - W)) (1 - U - V) - \tilde{k}_1 u_{sat} V, \\
G'_V &= -2\tilde{p}_v (s_v^{1 \times 1} W + s_v^{1 \times 2} (1 - W)) (1 - U - V) - \tilde{k}_1 u_{sat} U, \\
G'_W &= \tilde{p}_v (s_v^{1 \times 1} - s_v^{1 \times 2}) (1 - U - V)^2, \\
H'_U &= \frac{\tilde{k}_3 \exp\left(\frac{u_0 - U}{\delta u}\right)}{\delta u \left(1 + \exp\left(\frac{u_0 - U}{\delta u}\right)\right)^2}, \\
H'_V &= 0, \\
H'_W &= -\tilde{k}_3.
\end{aligned}$$

Стійкість системи (2.23) будемо досліджувати методом нормальних мод [87] відносно періодичного в просторі збурення (нормальної моди) з довжиною хвилі λ . Для цього шукатимемо розв'язки $(\delta U, \delta V, \delta W)$ системи (2.24) у вигляді:

$$\begin{cases} \delta U = C_1 e^{\lambda_1 \tilde{t}}, \\ \delta V = C_2 e^{\lambda_2 \tilde{t}}, \\ \delta W = C_3 e^{\lambda_3 \tilde{t}}, \end{cases} \quad (2.26)$$

де λ_i , $i = \overline{1, 3}$ – власні значення матриці Якобі (2.25).

Знаходження власних значень λ зводиться до розв'язування секулярного рівняння [70]:

$$\det \left\| \begin{array}{ccc} F'_U - \lambda & F'_V & 0 \\ G'_U & G'_V - \lambda & G'_W \\ H'_U & 0 & H'_W - \lambda \end{array} \right\|_{(U^s, V^s, W^s)} = 0, \quad (2.27)$$

або наступного кубічного рівняння:

$$\lambda^3 - \lambda^2 \operatorname{tr} \mathbf{M} + \lambda (F'_U G'_V + F'_U H'_W + G'_V H'_W - F'_V G'_U) - \det \mathbf{M} = 0, \quad (2.28)$$

де

$$\operatorname{tr} \mathbf{M} = F'_U + G'_V + H'_W,$$

$$\det \mathbf{M} = F'_U G'_V H'_W - F'_V G'_W H'_U - F'_V G'_U H'_W -$$

слід та визначник матриці \mathbf{M} , відповідно.

Згідно теореми Ляпунова про стійкість [86], реальна система буде стійкою, якщо усі корені характеристичного рівняння лінеаризованої системи мають від'ємні дійсні частини, тобто малі нелінійні члени, які відкидаються при лінеаризації, не можуть порушити стійкість системи. Отже, розв'язки (U^s, V^s, W^s) – стійкі, коли

$$\operatorname{Re}(\lambda_i) < 0, \quad i = \overline{1, 3}. \quad (2.29)$$

Знайдемо область, в якій виконується (2.29). Для цього використаємо критерій Рауса-Гурвіца [70], згідно якого для того, щоби усі корені дійсного многочлена

$$a_0 x^n + a_1 x^{n-1} + \dots + a_{n-1} x + a_n = 0 \quad (2.30)$$

мали від'ємні дійсні частини необхідно і достатньо, щоби виконувалися умови:

$$\Delta_0 > 0, \quad \Delta_1 > 0, \quad \Delta_2 > 0, \dots, \Delta_n > 0, \quad (2.31)$$

де $\Delta_i, i = \overline{0, n}$ – визначники Гурвіца, тобто:

$$\Delta_0 = a_0, \quad \Delta_1 = a_1, \quad \Delta_2 = \begin{vmatrix} a_1 & a_0 \\ a_3 & a_2 \end{vmatrix}, \quad \Delta_3 = \begin{vmatrix} a_1 & a_0 & 0 \\ a_3 & a_2 & a_1 \\ a_5 & a_4 & a_3 \end{vmatrix}, \dots \quad (2.32)$$

Для рівняння (2.28) коефіцієнти мають вигляд:

$$\begin{aligned} a_0 &= 1, \\ a_1 &= -\operatorname{tr} \mathbf{M}, \\ a_2 &= F'_U G'_V + F'_U H'_W + G'_V H'_W - F'_V G'_U, \\ a_3 &= -\det \mathbf{M}. \end{aligned}$$

Визначники Гурвіца (2.32):

$$\begin{aligned} \Delta_0 &= a_0 = 1, \\ \Delta_1 &= a_1 = -\operatorname{tr} \mathbf{M}, \\ \Delta_2 &= a_1 a_2 - a_0 a_3 = \det \mathbf{M} - \operatorname{tr} \mathbf{M} (F'_U G'_V + F'_U H'_W + G'_V H'_W - F'_V G'_U), \\ \Delta_3 &= a_3 \Delta_2 = \operatorname{tr} \mathbf{M} \det \mathbf{M} (F'_U G'_V + F'_U H'_W + G'_V H'_W - F'_V G'_U) - (\det \mathbf{M})^2. \end{aligned}$$

Тоді необхідні і достатні умови (2.31) від'ємності дійсних частин усіх коренів характеристичного рівняння (2.28) запишуться так:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{tr } \mathbf{M} < 0, \\ \det \mathbf{M} < 0, \\ F'_U G'_V + F'_U H'_W + G'_V H'_W - F'_V G'_U > 0, \\ \det \mathbf{M} - \text{tr } \mathbf{M} (F'_U G'_V + F'_U H'_W + G'_V H'_W - F'_V G'_U) > 0. \end{array} \right. \quad (2.33)$$

При цьому, якщо хоча би одна з умов (2.33) порушується, однорідні стаціонарні розв'язки – нестійкі.

На площині парціальних тисків (p_v, p_u) умови (2.33) визначають область стійкості системи (2.19). Діаграму стійкості системи (2.19), отриману з числового аналізу (2.33), зображено на рис. 2.8.

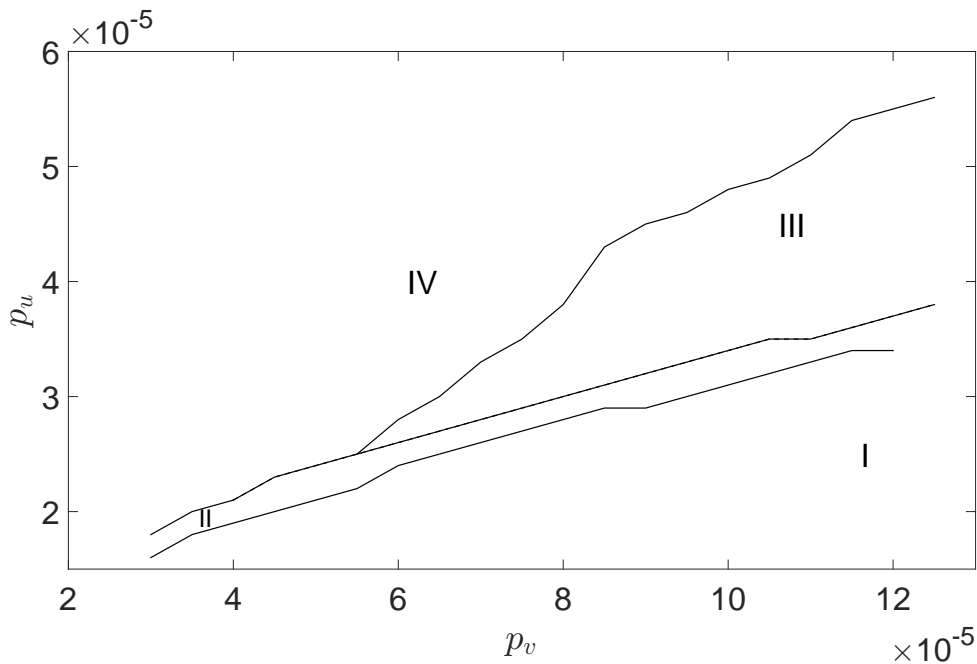


Рис. 2.8: Діаграма стійкості системи (2.19) в площині тисків (p_v, p_u) при температурі $T = 540$ К.

Порівнюючи діаграму стійкості системи (2.19) з відповідною діаграмою стійкості для одновимірної моделі, запропонованої у [64] (див. рис. 2.9), бачимо що в площині парціальних тисків (p_v, p_u) також виникає три області: I, II і IV, в яких система є стійкою (в областях I і IV відхилення від положення рівноваги експоненціально зменшуються, а в області II спостерігаються загасаючі коливання) і одна область – III, де система стає нестійкою (тут малі відхилення

$(\delta U, \delta V, \delta W)$ є необмеженими, і система покидає початковий стаціонарний стан (U^s, V^s, W^s) . При цьому I – це область високої реактивності, коли на поверхні каталізатора перебувають адсорбовані молекули CO та атоми O, які можуть вступати в хімічну реакції окиснення, утворюючи CO₂. Область IV, навпаки, характеризується низькою реактивністю, оскільки переважно вся поверхня каталізатора вкрита адсорбованим CO, який блокує адсорбцію кисню і перешкоджає реакції.

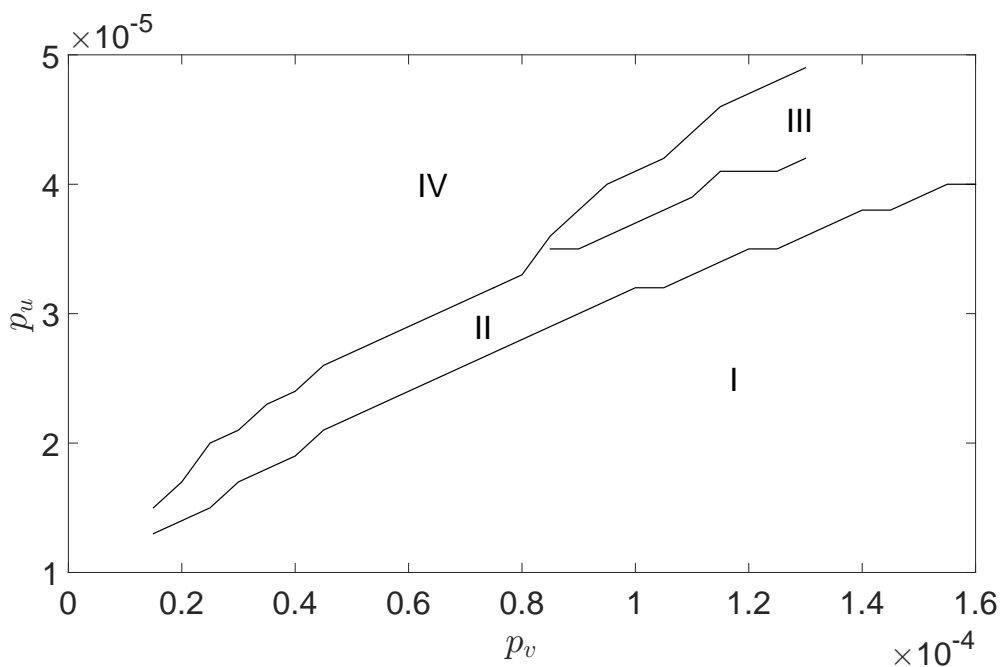


Рис. 2.9: Діаграма стійкості системи в площині тисків (p_v, p_u) для одновимірної моделі, запропонованої у [64].

З рис. 2.8-2.9 також видно, що врахування залежності коефіцієнтів швидкостей реакції (k_1), десорбції CO (k_2) та структурного переходу (k_4) від температури T каталізатора згідно (2.9), приводить до зміни області стійкості системи. А саме при температурі $T = 540$ К область II, в якій спостерігаються загасаючі коливання, значно звужується в порівнянні з відповідною областю для одновимірної моделі [64]. Це говорить про суттєвий вплив температури каталізатора на динаміку окиснення CO.

2.4.2 Існування нестійкості Хопфа

Розглянемо тепер можливість існування в моделі (2.19) нестійкості Хопфа [88] – локальної динамічної нестійкості, внаслідок якої стаціонарна

точка втрачає стійкість, і в системі виникає граничний цикл (автоколивання). Тобто, в загальному випадку якщо права частина f просторово однорідної системи

$$\frac{\partial u}{\partial t} = f(u, \xi) \quad (2.34)$$

залежить від деякого параметра ξ (надалі біфуркаційний параметр)

$$f = f(u, \xi),$$

і при $\xi < \xi_c$ система (2.34) є стійкою, а при $\xi = \xi_c$ стаціонарна точка втрачає свою стійкість, і виникає стійкий граничний цикл (принаймні для $\xi = \xi_c + \varepsilon$, де $0 < \varepsilon \ll 1$), то кажуть що в точці $\xi = \xi_c$ є нестійкість Хопфа.

Зрозуміло, що у цьому випадку усі власні значення матриці Якобі лінеаризованої системи повинні мати від'ємні дійсні частини, за виключенням пари уявних комплексно-спряжених ненульових власних значень, для яких і спостерігатиметься нестійкість Хопфа.

Згідно [89] дійсний многочлен (2.30) має лише пару уявних комплексно спряжених ненульових коренів, а усі інші корені з від'ємними дійсними частинами, тоді і тільки тоді, коли:

$$a_n > 0, \quad \Delta_{n-1} = 0, \quad \Delta_{n-2} > 0, \dots, \Delta_1 > 0. \quad (2.35)$$

Для розглядуваної нами моделі умови (2.35) перепишуться так:

$$\begin{cases} a_3 = -\det \mathbf{M} > 0, \\ \Delta_2 = \det \mathbf{M} - \operatorname{tr} \mathbf{M}(F'_U G'_V + F'_U H'_W + G'_V H'_W - F'_V G'_U) = 0, \\ \Delta_1 = a_1 = -\operatorname{tr} \mathbf{M} > 0, \end{cases}$$

тобто

$$\begin{cases} \det \mathbf{M} < 0, \\ \operatorname{tr} \mathbf{M} < 0, \\ \det \mathbf{M} = \operatorname{tr} \mathbf{M}(F'_U G'_V + F'_U H'_W + G'_V H'_W - F'_V G'_U). \end{cases} \quad (2.36)$$

Умови (2.36) – це необхідні і достатні умови виникнення нестійкості Хопфа в системі (2.19).

У площині парціальних тисків (p_u, p_v) умови (2.36) визначають область, в якій спостерігаються періодичні хімічні коливання. На діаграмі стійкості

системи (див. рис. 2.10), отриманої з числового аналізу (2.36), ця область позначена штриховою лінією і розташована на межі стійкої області II, в якій спостерігаються загасаючі коливання значень поверхневих покриттів, та області III, в якій система є нестійкою.

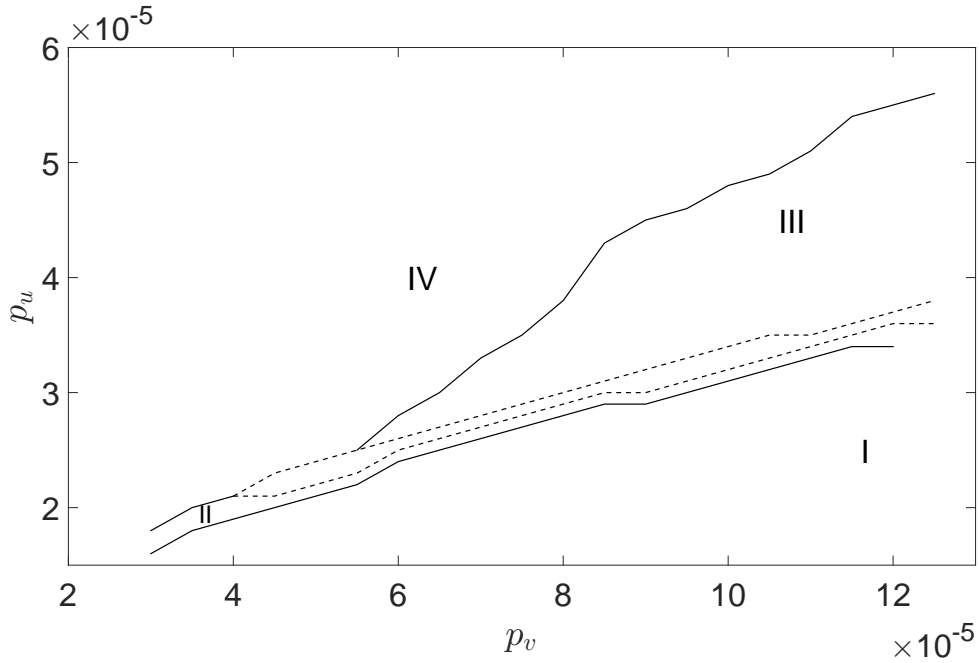


Рис. 2.10: Діаграма стійкості системи (2.19) в площині тисків (p_v, p_u) при температурі $T = 540$ К.

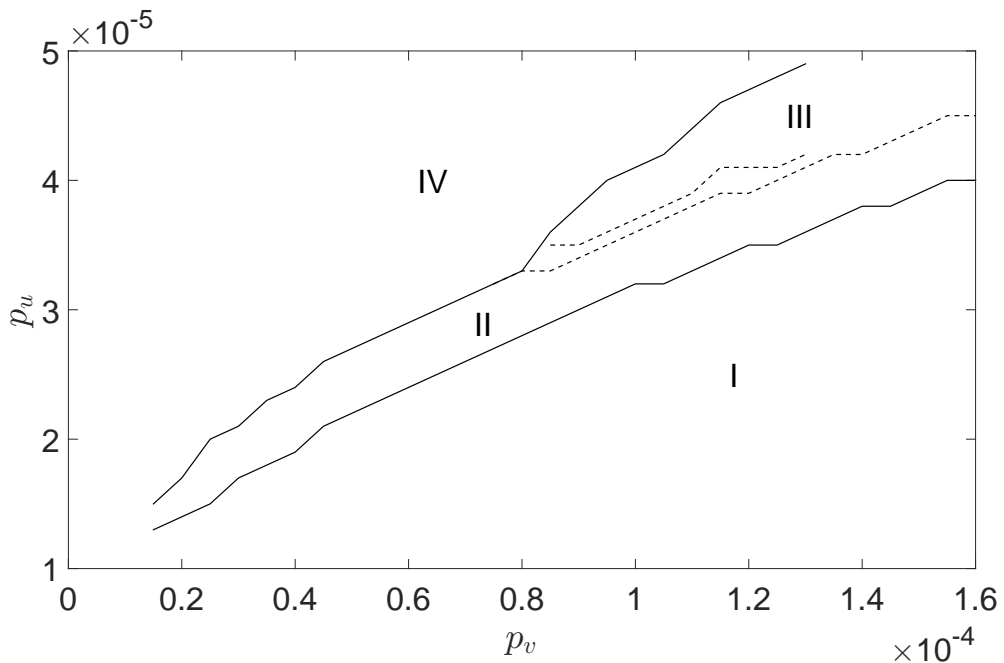


Рис. 2.11: Діаграма стійкості системи в площині тисків (p_v, p_u) для одновимірної моделі [64].

Порівнюючи рис. 2.10 з діаграмою стійкості для одновимірної моделі [64] (див. рис. 2.11), бачимо що при температурі $T = 540$ К область автоколивного режиму реакції окиснення СО зсувається до нижчих парціальних тисків. Такий зсув зумовлений тим, що хоча температура каталізатора T і виступає зовнішнім параметром моделі (2.19), все ж врахування її впливу на коефіцієнти швидкостей реакції (k_1), десорбції СО (k_2) та структурного переходу (k_3) згідно рівняння Арреніуса (див. формули (2.9)) веде до фізично обґрунтованого пониження цих коефіцієнтів, що своєю чергою уможливило протікання реакції при нижчих парціальних тисках.

2.4.3 Стійкість за наявності дифузії. Існування нестійкості Тюрінга

Розглянемо тепер питання впливу дифузійних процесів на стійкість моделі. Для цього врахуємо в системі (2.19) дифузійні складові:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial U}{\partial \tilde{t}} = \frac{v_{sat}}{u_{sat}} (1 - U^3) - \tilde{k}_1 v_{sat} UV - \tilde{k}_2 U + \tilde{D}_x \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \tilde{x}^2} + D_0 \frac{\partial^2 U}{\partial \tilde{y}^2} \right) \equiv \\ \equiv F(U, V) + \tilde{D}_x \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \tilde{x}^2} + D_0 \frac{\partial^2 U}{\partial \tilde{y}^2} \right), \\ \frac{\partial V}{\partial \tilde{t}} = \tilde{p}_v (s_v^{1 \times 1} W + s_v^{1 \times 2} (1 - W)) (1 - U - V)^2 - \tilde{k}_1 u_{sat} UV \equiv \\ \equiv G(U, V, W), \\ \frac{\partial W}{\partial \tilde{t}} = \frac{\tilde{k}_3}{1 + \exp\left(\frac{u_0 - U}{\delta u}\right)} - \tilde{k}_3 W \equiv H(U, W). \end{array} \right. \quad (2.37)$$

Стійкість однорідних стаціонарних розв'язків (2.20) можна, як і в попередньому випадку, проаналізувати за допомогою лінеаризованої системи. Введемо малі відхилення відносно стаціонарних розв'язків (U^s, V^s, W^s):

$$\left\{ \begin{array}{l} U = U^s + \delta U(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{t}), \\ V = V^s + \delta V(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{t}), \\ W = W^s + \delta W(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{t}), \end{array} \right.$$

де $\delta U(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{t})$, $\delta V(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{t})$, $\delta W(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{t})$ – малі збурення, які залежать від координат \tilde{x} , \tilde{y} і часу \tilde{t} . Лінеаризована система (2.19) в околі (U^s, V^s, W^s)

матиме вигляд:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \tilde{t}} \left\| \delta U \quad \delta V \quad \delta W \right\|^\top &= \mathbf{M} \cdot \left\| \delta U \quad \delta V \quad \delta W \right\|^\top + \\ &+ \tilde{D}_x \left(\frac{\partial^2}{\partial \tilde{x}^2} + D_0 \frac{\partial^2}{\partial \tilde{y}^2} \right) \left\| \delta U \quad 0 \quad 0 \right\|^\top, \end{aligned} \quad (2.38)$$

де \mathbf{M} – матриця Якобі, визначена (2.25).

Шукатимемо розв'язки $(\delta U, \delta V, \delta W)$ системи (2.38) у вигляді:

$$\begin{cases} \delta U = C_1 e^{\lambda_1 \tilde{t} + i \vec{k} \vec{R}}, \\ \delta V = C_2 e^{\lambda_2 \tilde{t} + i \vec{k} \vec{R}}, \\ \delta W = C_3 e^{\lambda_3 \tilde{t} + i \vec{k} \vec{R}}, \end{cases} \quad (2.39)$$

де λ_i , $i = \overline{1, 3}$ – власні значення по часовому росту, $\vec{k} = (k_x; k_y)$ – хвильові числа (власні значення просторової задачі (2.38)).

Тоді задача аналізу стійкості зводиться до розв'язування рівняння:

$$\det \left\| \begin{array}{ccc} F'_U - \lambda - \tilde{D}_x (k_x^2 + D_0 k_y^2) & F'_V & 0 \\ G'_U & G'_V - \lambda & G'_W \\ H'_U & 0 & H'_W - \lambda \end{array} \right\|_{(U^s, V^s, W^s)} = 0, \quad (2.40)$$

де усі частинні похідні обчислені в стаціонарній точці (U^s, V^s, W^s) . Для знаходження власних значень λ , k_x , k_y з (2.40) отримуємо рівняння:

$$\begin{aligned} &\lambda^3 + \lambda^2 \left(\tilde{D}_x (k_x^2 + D_0 k_y^2) - \text{tr } \mathbf{M} \right) + \\ &\lambda \left(F'_U G'_V + F'_U H'_W + G'_V H'_W - F'_V G'_U - \tilde{D}_x (k_x^2 + D_0 k_y^2) (G'_V + H'_W) \right) + \\ &+ \tilde{D}_x (k_x^2 + D_0 k_y^2) G'_V H'_W - \det \mathbf{M} = 0. \end{aligned} \quad (2.41)$$

Дослідимо умови виникнення в моделі (2.37) біфуркації Тюрінга [85] – нестійкості спричиненої дифузійними процесами.

Знайдемо умови, при яких стаціонарні розв'язки (U^s, V^s, W^s) є стійкими, коли просторові ефекти відсутні, тобто:

$$\text{Re } \lambda(\vec{k}) < 0, \quad k_x, k_y = 0, \quad (2.42)$$

і нестійкими за наявності просторових збурень (наприклад, дифузії):

$$\text{Re } \lambda(\vec{k}) > 0, \quad k_x, k_y \neq 0. \quad (2.43)$$

Умова (2.42) відповідає знайденим вище умовам стійкості стаціонарних розв'язків (2.33).

Умова (2.43) співпадає з умовами, при яких рівняння (2.41) матиме хоча би один додатній корінь. Для того, щоби їх дослідити, оцінимо найбільше число додатніх коренів рівняння (2.41) при $k_x, k_y \neq 0$.

Згідно правила знаків Декарта [70], число додатніх коренів дійсного алгебраїчного рівняння (2.30) рівне або числу N змін знаку в послідовності a_0, a_1, \dots, a_n коефіцієнтів (причому коефіцієнти, рівні нулеві, не враховуються), або менше числа N на парне число. У випадку (2.41) маємо, що:

$$\begin{aligned} a_0 &= 1 > 0, \\ a_1 &= \tilde{D}_x (k_x^2 + D_0 k_y^2) - \text{tr } \mathbf{M}, \\ a_2 &= F'_U G'_V + F'_U H'_W + G'_V H'_W - F'_V G'_U - \tilde{D}_x (k_x^2 + D_0 k_y^2) (G'_V + H'_W), \\ a_3 &= \tilde{D}_x (k_x^2 + D_0 k_y^2) G'_V H'_W - \det \mathbf{M}. \end{aligned} \tag{2.44}$$

Оскільки ми шукаємо стійкі стаціонарні стани системи при $k_x, k_y = 0$, тобто коли виконуються умови (2.33), то

$$\text{tr } \mathbf{M} < 0.$$

Очевидно, що в цьому випадку:

$$a_1 = \tilde{D}_x (k_x^2 + D_0 k_y^2) - \text{tr } \mathbf{M} > 0.$$

Тому кількість змін знаку в послідовності коефіцієнтів (2.44) залежить від знаків двох множників $G'_V + H'_W$ і $G'_V H'_W$.

Можливі наступні випадки:

1) частинні похідні G'_V і H'_W – додатні:

$$G'_V > 0, \quad H'_W > 0,$$

тоді

$$G'_V + H'_W > 0, \quad G'_V H'_W > 0;$$

2) частинні похідні G'_V і H'_W – від'ємні:

$$G'_V < 0, \quad H'_W < 0;$$

тоді

$$G'_V + H'_W < 0, \quad G'_V H'_W > 0;$$

3) частинні похідні G'_V і H'_W – різного знаку, тоді

$$G'_V H'_W < 0.$$

Оскільки \tilde{k}_3 – коефіцієнт, який характеризує швидкість структурного переходу $(1 \times 1) \rightleftharpoons (1 \times 2)$ на поверхні Pt(110), то

$$\tilde{k}_3 > 0,$$

і тому

$$H'_W = -\tilde{k}_3 < 0.$$

Враховуючи стехіометричні обмеження реакції, що сума поверхневих часток адсорбованих речовин, а саме CO_{ads} , O_{ads} та частки вільних активних місць, є сталою, маємо:

$$1 - U - V > 0.$$

Оскільки коефіцієнти, які характеризують фізичні процеси (\tilde{p}_v , $s_v^{1 \times 1}$, $s_v^{1 \times 2}$, \tilde{k}_1 , u_{sat}), є додатніми, а частка неперебудованої (1×1) поверхні каталізатора

$$0 \leq W \leq 1,$$

то очевидно, що:

$$G'_V = - \left\{ 2\tilde{p}_v [s_v^{1 \times 1} W + s_v^{1 \times 2} (1 - W)] (1 - U - V) + \tilde{k}_1 u_{sat} U \right\} < 0.$$

Отже, частинні похідні G'_V і H'_W – від'ємні, а тому

$$G'_V + H'_W < 0, \quad G'_V H'_W > 0.$$

Враховуючи умови стійкості (2.33), а саме

$$F'_U G'_V + F'_U H'_W + G'_V H'_W - F'_V G'_U > 0, \quad \det \mathbf{M} < 0,$$

маємо, що для рівняння (2.41)

$$a_2 = F'_U G'_V + F'_U H'_W + G'_V H'_W - F'_V G'_U - \tilde{D}_x (k_x^2 + D_0 k_y^2) (G'_V + H'_W) > 0,$$

$$a_3 = \tilde{D}_x (k_x^2 + D_0 k_y^2) G'_V H'_W - \det \mathbf{M} > 0.$$

Таким чином, в послідовності коефіцієнтів (2.44) немає змін знаку для довільних $k_x, k_y \neq 0$, а тому рівняння (2.41) немає додатніх коренів.

Отже, однорідні стаціонарні розв'язки системи (2.20) – стійкі для довільних $k_x, k_y \neq 0$. Це означає, що для заданих параметрів моделі умови виникнення біфуркації Тюрінга не виконуються, тобто система (2.37) залишається стійкою за наявності дифузійних ефектів при умові, що вона була стійкою за їх відсутності (коли $k_x, k_y = 0$).

2.5 Висновки до розділу 2

Для розробленої моделі окиснення CO на наноструктурованій плоскій поверхні платиного каталізатора досліджено області стійкості системи для випадку миттєвої десорбції CO₂, використовуючи метод дослідження стійкості Ляпунова. Проаналізовано впливи параметрів моделі (парціальних тисків, констант реакцій, коефіцієнтів дифузії) на область коливного характеру реакції. Встановлено, що область автоколивного режиму звужується у порівнянні з одновимірним випадком [64] і зсувається в область менших парціальних тисків p_u, p_v (на $\sim 20\%$). Такий зсув зумовлений врахуванням як температурних залежностей для параметрів моделі (коефіцієнтів швидкостей реакцій), так і двовимірності моделі. Отримано умови виникнення нестійкості Хопфа (автоколивного режиму). Показано, що для заданих параметрів моделі біфуркації Тюрінга не існує, тобто система залишається стійкою за наявності дифузійних ефектів при умові, що вона була стійкою за їх відсутності.

РОЗДІЛ 3

Числовий аналіз моделі окисдації СО на наноструктурованому Pt-каталізаторі

3.1 Модель окиснення СО з миттєвою швидкістю десорбції продукту реакції СО₂

Проведемо спочатку аналіз моделі окиснення чадного газу (2.37), в якій швидкість десорбції продукту реакції СО₂ є миттєвою.

При заданих параметрах моделі система (2.37) є жорсткою, тому її розв'язок шукатимемо чисельно за допомогою програмного продукту, наведеного в Додатку А.

Система (2.37) – це система трьох нелінійних рівнянь в частинних похідних, визначена в замкнутій області:

$$\bar{\Omega} = \{0 \leq \tilde{x} \leq 1, \quad 0 \leq \tilde{y} \leq 1\}, \quad (3.1)$$

розв'язок якої задовільняє початкові умови

$$U(\tilde{x}, \tilde{y}, 0) = U_0, \quad V(\tilde{x}, \tilde{y}, 0) = V_0, \quad W(\tilde{x}, \tilde{y}, 0) = W_0, \quad (\tilde{x}, \tilde{y}) \in \Omega, \quad (3.2)$$

та крайові умови:

$$U(0, \tilde{y}, \tilde{t}) = U_0, \quad \frac{\partial U(1, \tilde{y}, \tilde{t})}{\partial \tilde{x}} = 0, \quad \tilde{y} \in (0; 1), \quad \tilde{t} \in [0; \tau], \quad (3.3)$$

$$U(\tilde{x}, 0, \tilde{t}) = U_0, \quad \frac{\partial U(\tilde{x}, 1, \tilde{t})}{\partial \tilde{x}} = 0, \quad \tilde{x} \in (0; 1), \quad \tilde{t} \in [0; \tau]. \quad (3.4)$$

Початкові значення поверхневих покриттів U_0 і V_0 визначаємо з рівняння ізотерми адсорбції Ленгмюра [74], яке описує залежність частки поверхні (θ),

зайнятої адсорбованими молекулами, від парціального тиску газу (p):

$$\theta = \frac{Kp}{1 + Kp},$$

де K – константа адсорбційної рівноваги [74].

Результати числового аналізу двовимірної математичної моделі (2.37) оксидації СО на поверхні Pt каталізатора подано на рис. 3.1–3.19.

На рис. 3.1-3.3 зображено розраховану динаміку залежності поверхневого покриття СО $U(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{t})$ при заданому співвідношенні компонент тензора дифузійних коефіцієнтів

$$\hat{D} = \begin{vmatrix} D_x & 0 \\ 0 & D_y \end{vmatrix}, \quad (3.5)$$

а саме

$$\frac{D_x}{D_y} = 10,$$

де D_x – коефіцієнт дифузії СО вздовж осі OX , а D_y – коефіцієнт дифузії СО вздовж осі OY , які вважаються постійними. Таке співвідношення відповідає реально спостережуваному [44].

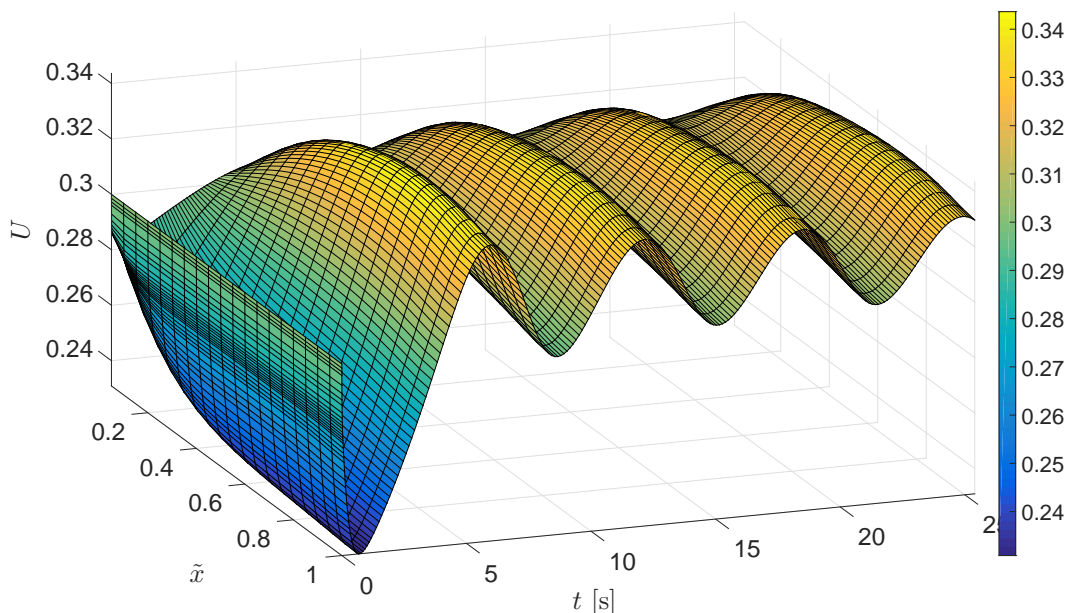


Рис. 3.1: Залежність величини поверхневого покриття СО при $\frac{D_x}{D_y} = 10$, $l_0 = 10^{-3}$ см, температурі $T = 540$ К, парціальних тисках $p_u = 2,25 \cdot 10^{-5}$ тор, $p_v = 5,08 \cdot 10^{-5}$ тор та фіксованому значенні координати $\tilde{y} = 0,1$.

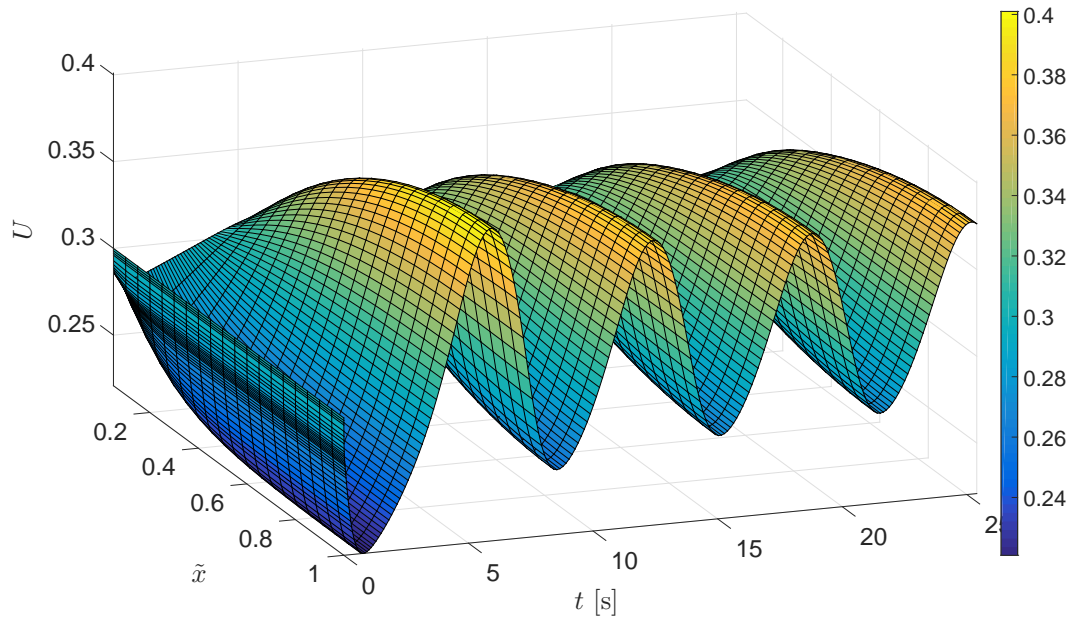


Рис. 3.2: Залежність величини поверхневого покриття CO при $\frac{D_x}{D_y} = 10$, $l_0 = 10^{-3}$ см, $T = 540$ К, $p_u = 2,25 \cdot 10^{-5}$ тор, $p_v = 5,08 \cdot 10^{-5}$ тор, $\tilde{y} = 0,4$.

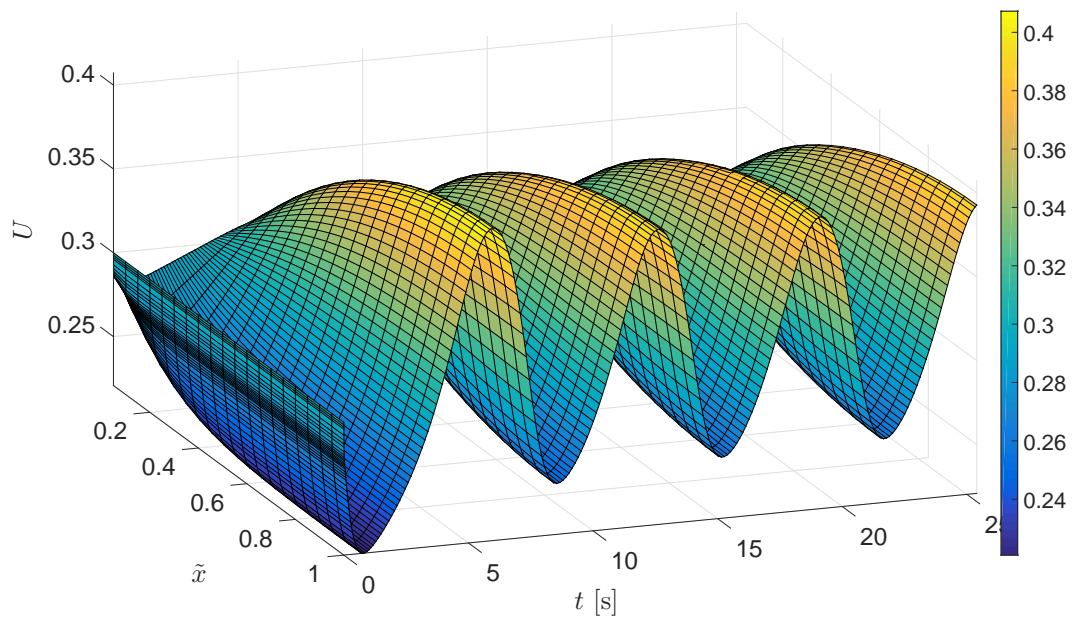


Рис. 3.3: Залежність величини поверхневого покриття CO при $\frac{D_x}{D_y} = 10$, $l_0 = 10^{-3}$ см, $T = 540$ К, $p_u = 2,25 \cdot 10^{-5}$ тор, $p_v = 5,08 \cdot 10^{-5}$ тор, $\tilde{y} = 1$.

З рис. 3.1-3.3 видно, що при парціальних тисках $p_u = 2,25 \cdot 10^{-5}$ тор, $p_v = 5,08 \cdot 10^{-5}$ тор та температурі $T = 540$ К динаміка поверхневого покриття

СО $U(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{t})$ має яскраву осциляційну поведінку з періодом осциляції $\tau_0 \sim 6$ с, який слабо залежить від координат. В той же час амплітуда осциляцій $U(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{t})$ залежить від координати \tilde{y} і змінюється від 0,05 (при $\tilde{y} = 0,1$) до 0,1 (при $\tilde{y} = 1,0$), тобто зростає в два рази. Це говорить про вплив дифузії вздовж осі OY , незважаючи на те, що коефіцієнт дифузії вздовж осі OY $D_y = 0,1D_x$.

Поведінка $U(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{t})$ значно змінюється зі зміною співвідношення $\frac{D_x}{D_y}$. На рис. 3.4–3.6 зображено розраховану динаміку залежності $U(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{t})$ при $\frac{D_x}{D_y} = 1$ та тих самих зовнішніх параметрах моделі ($p_u = 2,25 \cdot 10^{-5}$ тор, $p_v = 5,08 \cdot 10^{-5}$ тор, $T = 540$ К). Бачимо, що при незмінному періоді коливань ($\tau_0 \sim 6$ с) амплітудні значення поверхневого покриття значно зменшуються. Можливість адсорбованого СО однаково дифундувати вздовж обох осей координат приводить до зміни автоколивної поведінки реакції окиснення, і залежність $U(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{t})$ виходить на стаціонарний розв'язок зі слабо вираженим осциляційним характером. Це свідчить про значний вплив двовимірності на динаміку $U(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{t})$.

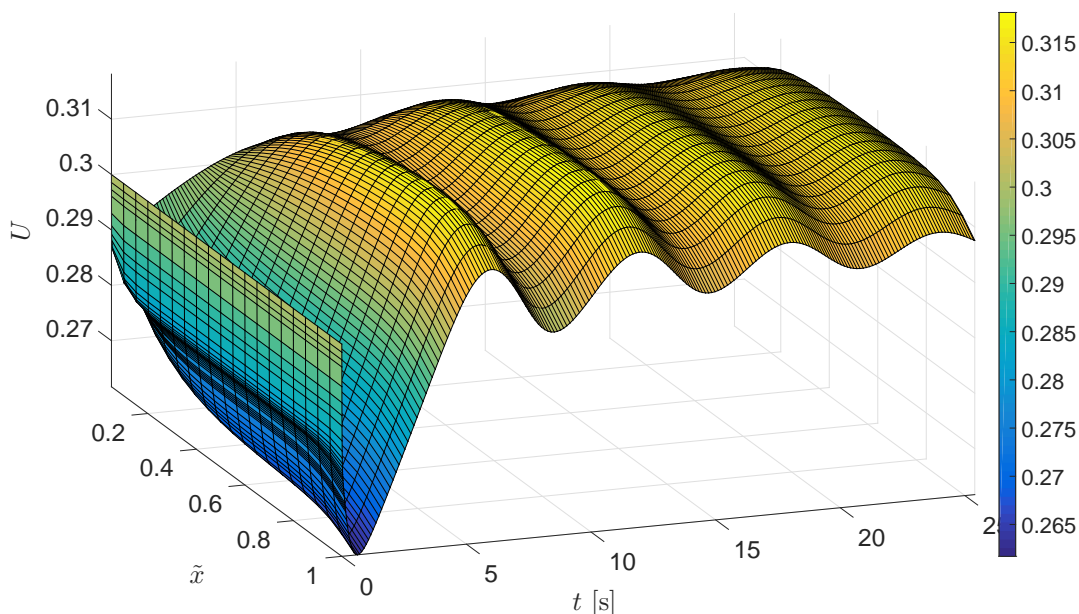


Рис. 3.4: Залежність величини поверхневого покриття СО при $\frac{D_x}{D_y} = 1$, $l_0 = 10^{-3}$ см, температурі $T = 540$ К, парціальних тисках $p_u = 2,25 \cdot 10^{-5}$ тор, $p_v = 5,08 \cdot 10^{-5}$ тор та фіксованому значенні координати $\tilde{y} = 0,1$.

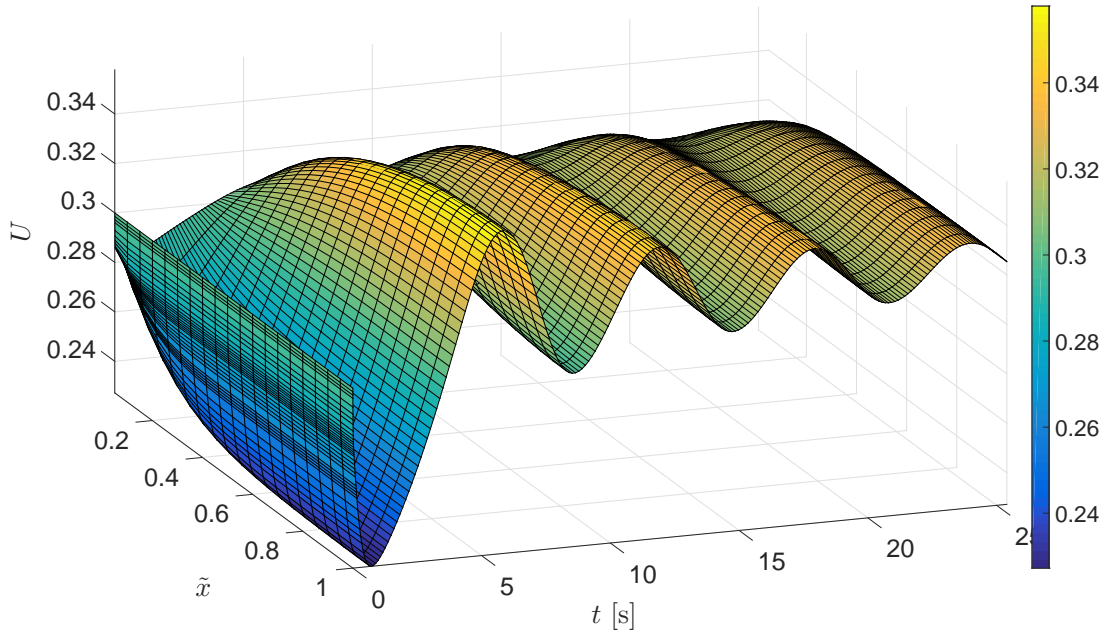


Рис. 3.5: Залежність величини поверхневого покриття CO при $\frac{D_x}{D_y} = 1$, $l_0 = 10^{-3}$ см, $T = 540$ К, $p_u = 2,25 \cdot 10^{-5}$ тор, $p_v = 5,08 \cdot 10^{-5}$ тор, $\tilde{y} = 0,4$.

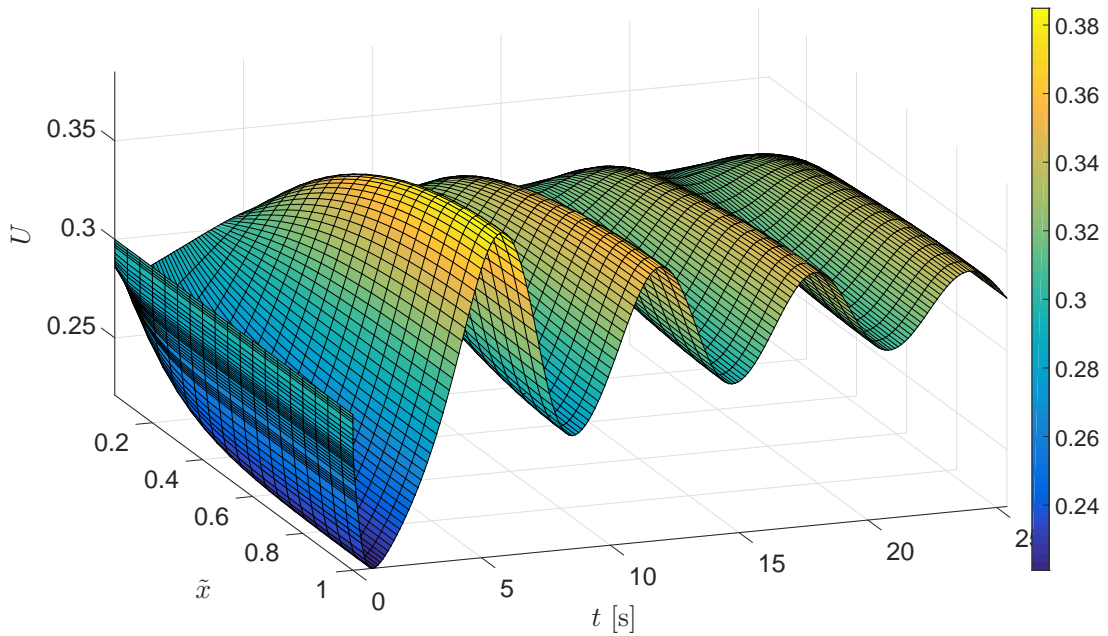


Рис. 3.6: Залежність величини поверхневого покриття CO при $\frac{D_x}{D_y} = 1$, $l_0 = 10^{-3}$ см, $T = 540$ К, $p_u = 2,25 \cdot 10^{-5}$ тор, $p_v = 5,08 \cdot 10^{-5}$ тор, $\tilde{y} = 1$.

Результати числового аналізу для поверхневого покриття кисню $V(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{t})$ при заданому співвідношенні коефіцієнтів дифузії $\frac{D_x}{D_y} = 10$ подано на рис. 3.7–3.9.

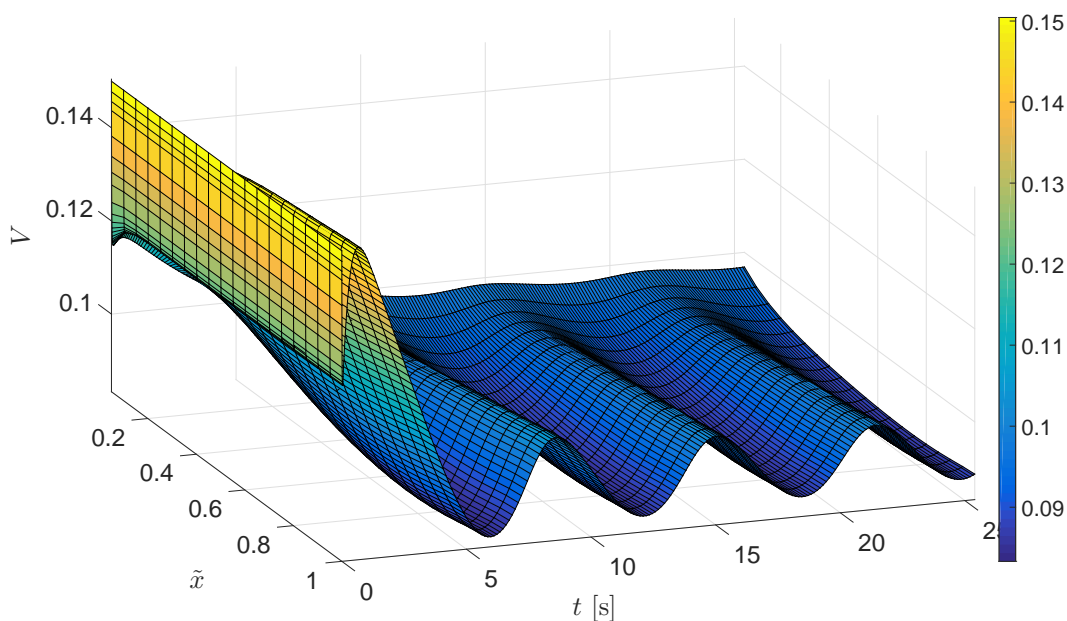


Рис. 3.7: Залежність величини поверхневого покриття O при $\frac{D_x}{D_y} = 10$, $l_0 = 10^{-3}$ см, $T = 540$ К, $p_u = 2,25 \cdot 10^{-5}$ тор, $p_v = 5,08 \cdot 10^{-5}$ тор, $\tilde{y} = 0,1$.

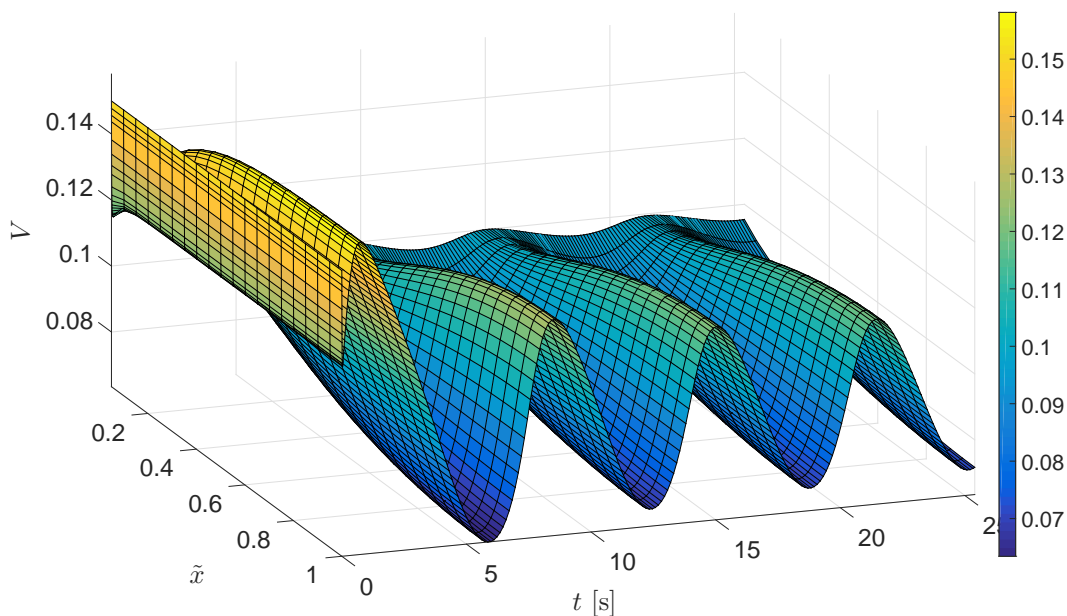


Рис. 3.8: Залежність величини поверхневого покриття O при $\frac{D_x}{D_y} = 10$, $l_0 = 10^{-3}$ см, $T = 540$ К, $p_u = 2,25 \cdot 10^{-5}$ тор, $p_v = 5,08 \cdot 10^{-5}$ тор, $\tilde{y} = 0,4$.

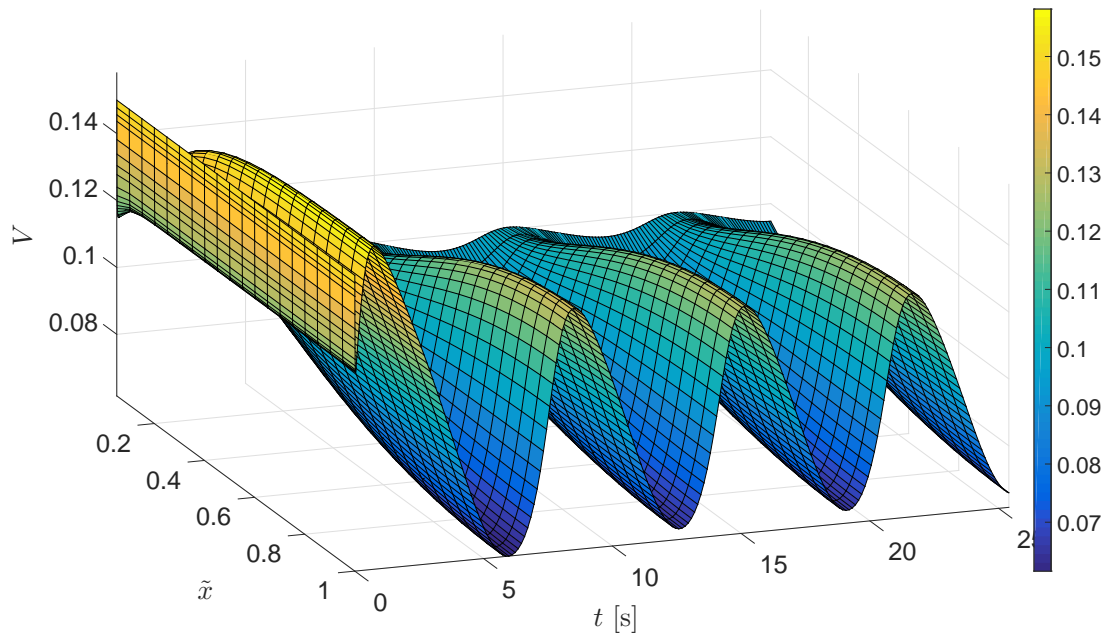


Рис. 3.9: Залежність величини поверхневого покриття O при $\frac{D_x}{D_y} = 10$, $l_0 = 10^{-3}$ см, $T = 540$ К, $p_u = 2,25 \cdot 10^{-5}$ тор, $p_v = 5,08 \cdot 10^{-5}$ тор, $\tilde{y} = 1$.

З графіків рис. 3.7–3.9 видно, що при парціальних тисках $p_u = 2,25 \cdot 10^{-5}$ тор, $p_v = 5,08 \cdot 10^{-5}$ тор та температурі $T = 540$ К динаміка залежності $V(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{t})$ теж має яскраво виражену осциляційну поведінку з періодом осциляції $\tau_0 = 5$ с (як і для $U(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{t})$), який мало змінюється зі зміною \tilde{y} . Осциляції покриття $V(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{t})$ є в протифазі до осциляцій $U(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{t})$, а саме: максимум U_{max} покриття CO відповідає мінімуму V_{min} покриття O. Це фізично зрозуміло, оскільки окиснення CO потребує атомарного кисню. Така поведінка покриття кисню спостерігається експериментально, і тому $U(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{t})$ і $V(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{t})$ є в протифазі.

Як і для залежності $U(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{t})$ поведінка $V(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{t})$ значно змінюється зі зміною співвідношення $\frac{D_x}{D_y}$.

На рис. 3.10–3.12 зображено розраховану динаміку залежності поверхневого покриття $V(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{t})$ при співвідношенні дифузійних коефіцієнтів $\frac{D_x}{D_y} = 1$ та тих самих зовнішніх параметрах ($p_u = 2,25 \cdot 10^{-5}$ тор, $p_v = 5,08 \cdot 10^{-5}$ тор, $T = 540$ К). Оскільки дифузія адсорбованого CO вздовж обох осей координат впливає на амплітуди осциляції $U(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{t})$ (див. рис. 3.4–3.6), то аналогічні

зміни спостерігаємо і для покриття $V(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{t})$. При цьому період коливань τ_0 залишається незмінним.

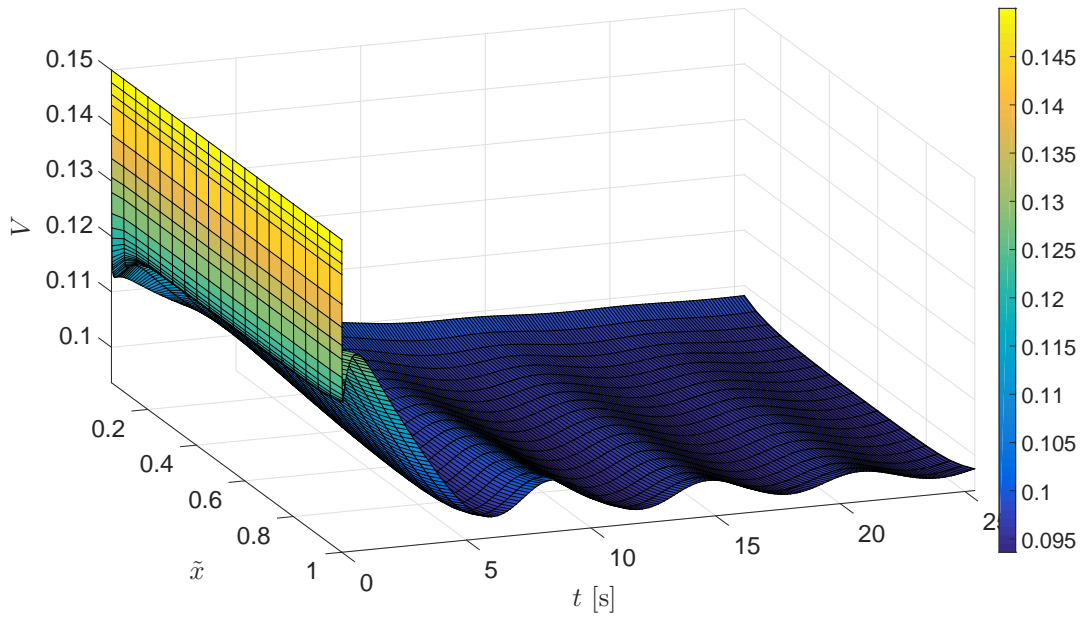


Рис. 3.10: Залежність величини поверхневого покриття O при $\frac{D_x}{D_y} = 1$, $l_0 = 10^{-3}$ см, $T = 540$ К, $p_u = 2,25 \cdot 10^{-5}$ тор, $p_v = 5,08 \cdot 10^{-5}$ тор, $\tilde{y} = 0,1$.

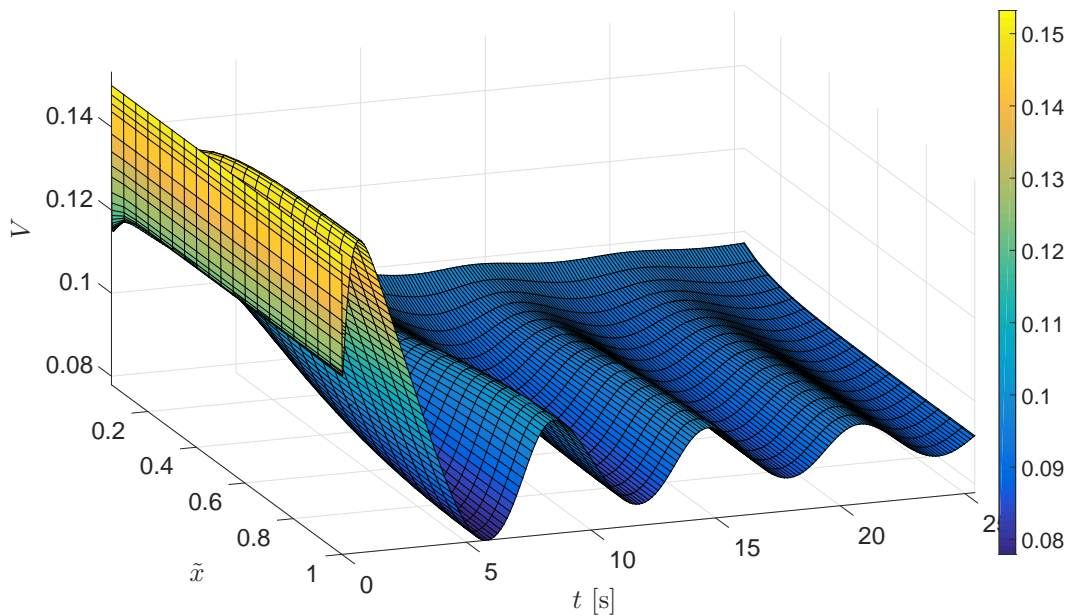


Рис. 3.11: Залежність величини поверхневого покриття O при $\frac{D_x}{D_y} = 1$, $l_0 = 10^{-3}$ см, $T = 540$ К, $p_u = 2,25 \cdot 10^{-5}$ тор, $p_v = 5,08 \cdot 10^{-5}$ тор, $\tilde{y} = 0,4$.

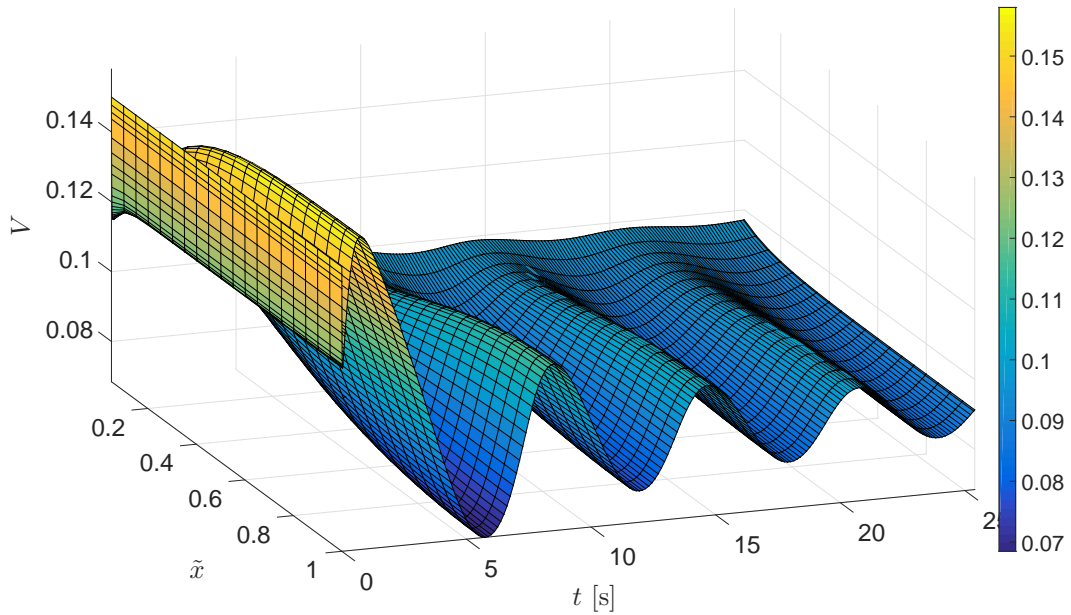


Рис. 3.12: Залежність величини поверхневого покриття O при $\frac{D_x}{D_y} = 1$, $l_0 = 10^{-3}$ см, $T = 540$ К, $p_u = 2,25 \cdot 10^{-5}$ тор, $p_v = 5,08 \cdot 10^{-5}$ тор, $\tilde{y} = 1$.

Числовий аналіз отриманих залежностей величини поверхневих покриттів $U(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{t})$ та $V(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{t})$ показує, що при співвідношенні коефіцієнтів дифузії $\frac{D_x}{D_y} = 1$ осциляційна поведінка різко змінюється: коливний режим не має яскраво вираженого характеру. Це пов'язано з тим, що рівноправність дифузії адсорбованих молекул CO вздовж обох осей координат зменшує ймовірність їхньої зустрічі з адсорбованими атомами кисню і призводить до послаблення хімічної реакції окиснення.

На рис. 3.13–3.15 подано результати числового аналізу моделі (2.37) стосовно частки поверхні неперебудованої структури (1×1) $W(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{t})$. З графіків видно, що при заданому співвідношенні коефіцієнтів дифузії $\frac{D_x}{D_y} = 10$ та зовнішніх параметрах моделі $p_u = 2,25 \cdot 10^{-5}$ тор, $p_v = 5,08 \cdot 10^{-5}$ тор, $T = 540$ К динаміка $W(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{t})$ теж носить осциляційний характер з періодом коливань $\tau_1 \sim 7 \div 8$ с, який слабо залежить від \tilde{y} -координати, але відрізняється від періоду зміни $U(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{t})$ та $V(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{t})$. Це зрозуміло, оскільки релаксація структури поверхні каталізатора повинна йти із запізненням щодо зміни $U(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{t})$, так як зміна величини поверхневого покриття CO є тим чинником, що приводить до структурної перебудови поверхні каталізатора $(1 \times 1) \rightleftharpoons$

(1×2). Як і в попередніх випадках, період коливань слабо залежить від \tilde{y} -координати, однак амплітудні значення залежать від \tilde{y} .

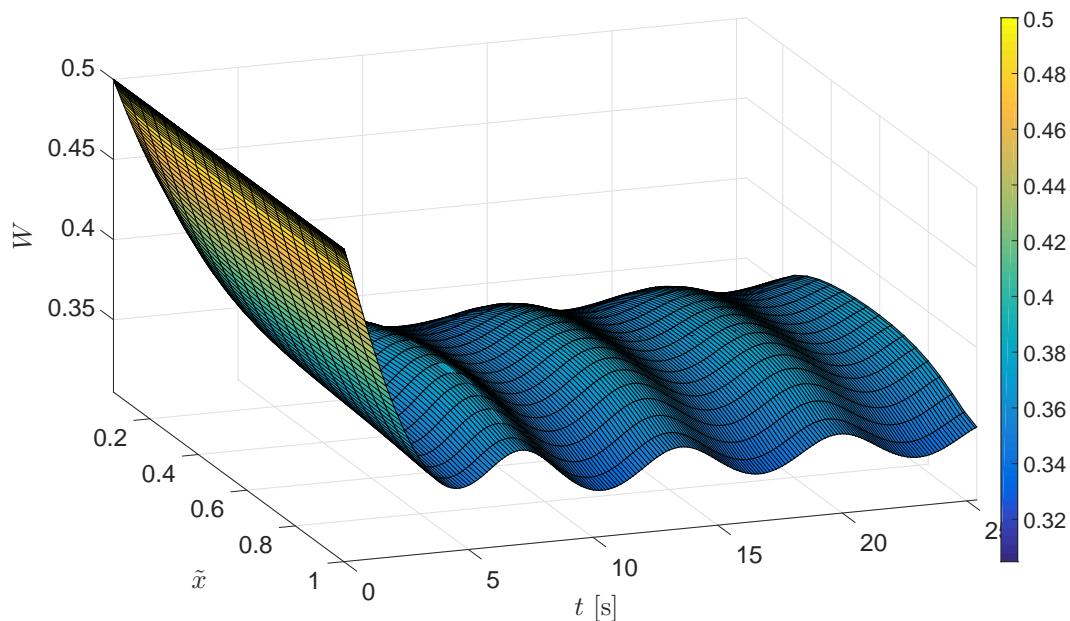


Рис. 3.13: Залежність $W(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{t})$ при $\frac{D_x}{D_y} = 10$, $l_0 = 10^{-3}$ см, температурі $T = 540$ К, парціальних тисках $p_u = 2,25 \cdot 10^{-5}$ тор, $p_v = 5,08 \cdot 10^{-5}$ тор, $\tilde{y} = 0,1$.

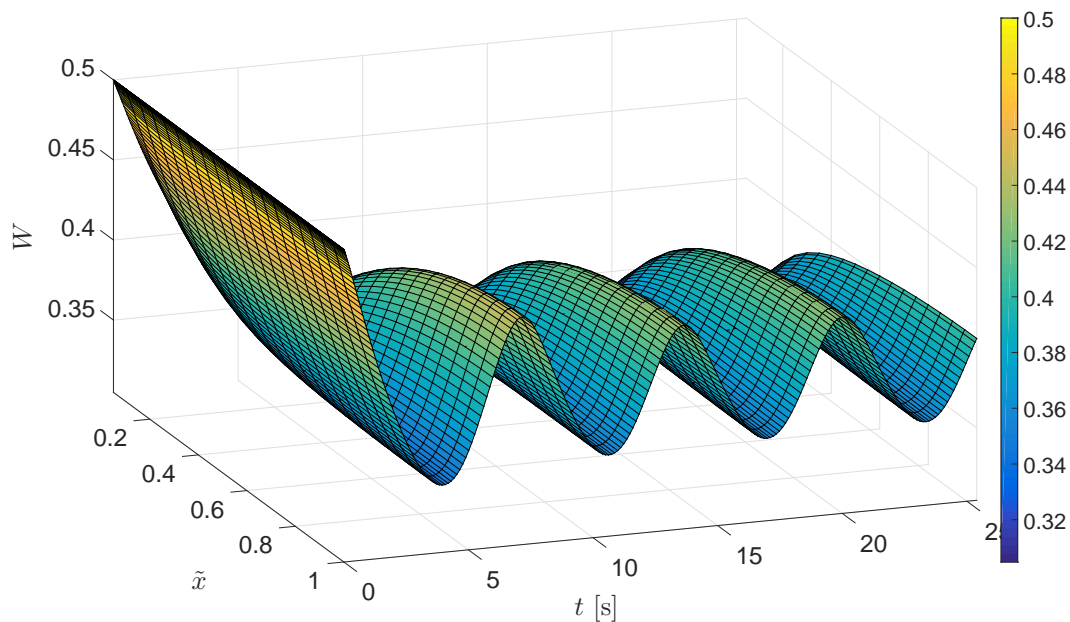


Рис. 3.14: Залежність $W(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{t})$ при $\frac{D_x}{D_y} = 10$, $l_0 = 10^{-3}$ см, $T = 540$ К, $p_u = 2,25 \cdot 10^{-5}$ тор, $p_v = 5,08 \cdot 10^{-5}$ тор, $\tilde{y} = 0,4$.

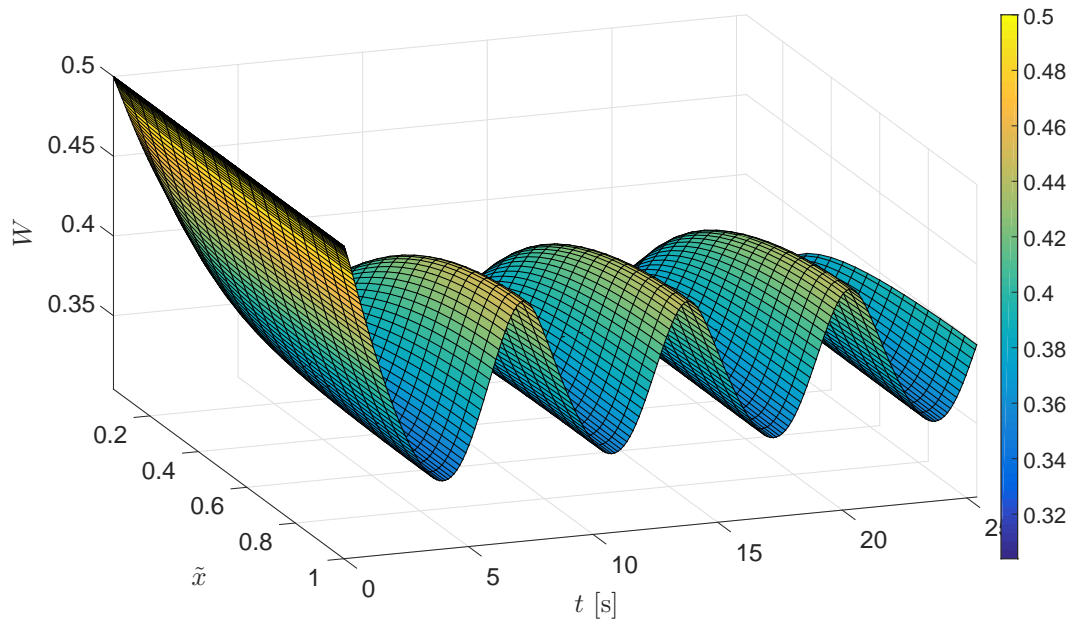


Рис. 3.15: Залежність $W(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{t})$ при $\frac{D_x}{D_y} = 10$, $l_0 = 10^{-3}$ см, $T = 540$ К, $p_u = 2,25 \cdot 10^{-5}$ тор, $p_v = 5,08 \cdot 10^{-5}$ тор, $\tilde{y} = 1$.

На рис. 3.16–3.18 подано графік залежності $W(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{t})$ при співвідношенні дифузійних коефіцієнтів $\frac{D_x}{D_y} = 1$ та параметрах моделі $p_u = 2,25 \cdot 10^{-5}$ тор, $p_v = 5,08 \cdot 10^{-5}$ тор, $T = 540$ К.

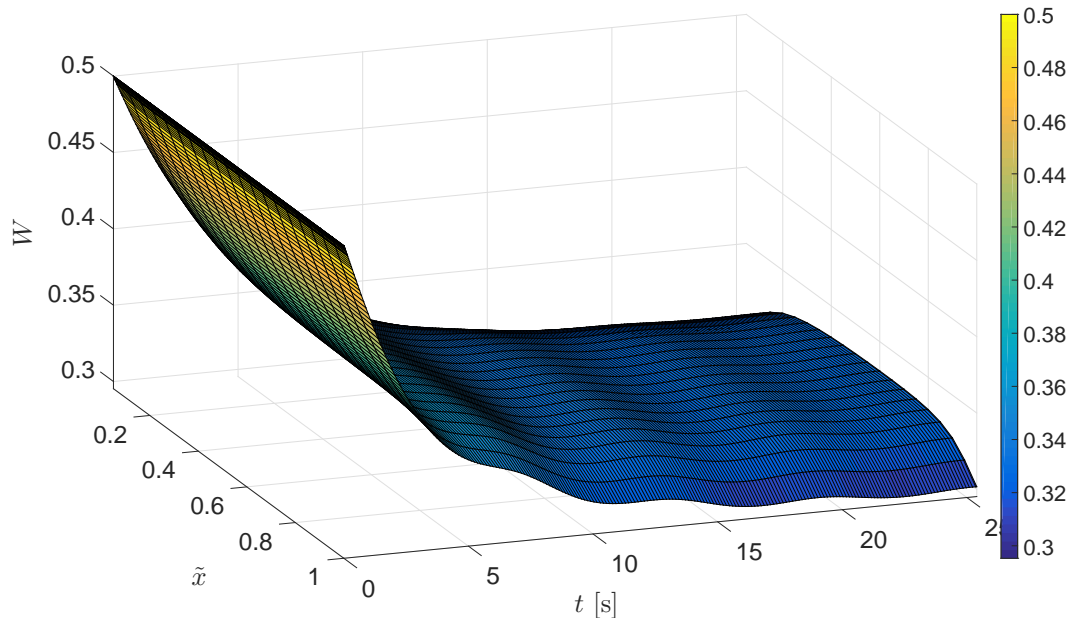


Рис. 3.16: Залежність $W(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{t})$ при $\frac{D_x}{D_y} = 1$, $l_0 = 10^{-3}$ см, температурі $T = 540$ К, парціальних тисках $p_u = 2,25 \cdot 10^{-5}$ тор, $p_v = 5,08 \cdot 10^{-5}$ тор, $\tilde{y} = 0,1$.

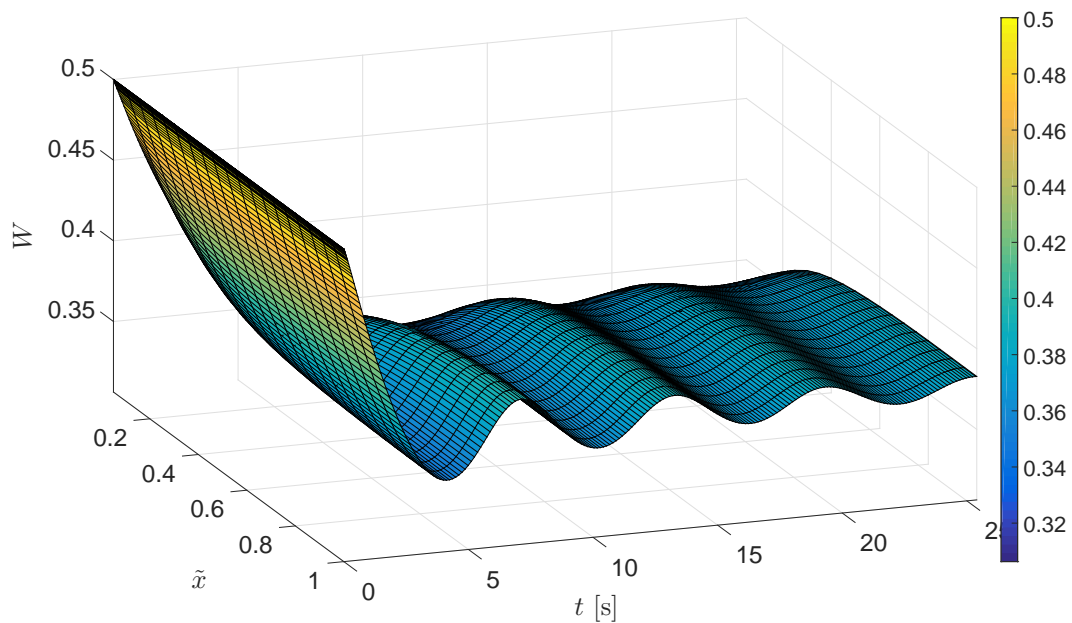


Рис. 3.17: Залежність $W(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{t})$ при $\frac{D_x}{D_y} = 1$, $l_0 = 10^{-3}$ см, $T = 540$ К, $p_u = 2,25 \cdot 10^{-5}$ тор, $p_v = 5,08 \cdot 10^{-5}$ тор, $\tilde{y} = 0,4$.

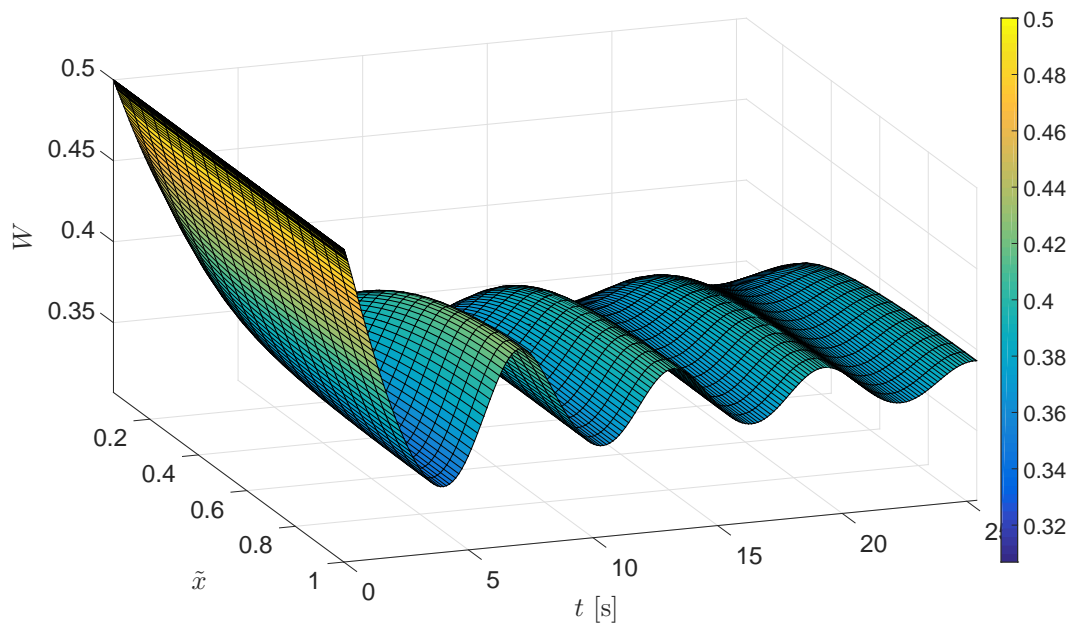


Рис. 3.18: Залежність $W(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{t})$ при $\frac{D_x}{D_y} = 1$, $l_0 = 10^{-3}$ см, $T = 540$ К, $p_u = 2,25 \cdot 10^{-5}$ тор, $p_v = 5,08 \cdot 10^{-5}$ тор, $\tilde{y} = 1$.

З рис. 3.16–3.18 видно, що, як і в попередніх випадках для поверхневих покриттів $U(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{t})$ та $V(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{t})$, динаміка $W(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{t})$ змінюється значно зі

зміною $\frac{D_x}{D_y}$. Можливість дифузії адсорбованих молекул CO рівноправно в обох напрямках OX та OY веде до зменшення числа молекул адсорбату, які впливають на атоми Pt, а тому їхній вплив на структуру поверхні каталізатора послаблюється.

На рис. 3.19 подано фазовий портрет системи (2.37) для заданих параметрів моделі, при яких спостерігається осциляційний характер реакції окиснення CO ($p_u = 2,25 \cdot 10^{-5}$ тор, $p_v = 5,08 \cdot 10^{-5}$ тор, $\frac{D_x}{D_y} = 10$, $T = 540$ К).

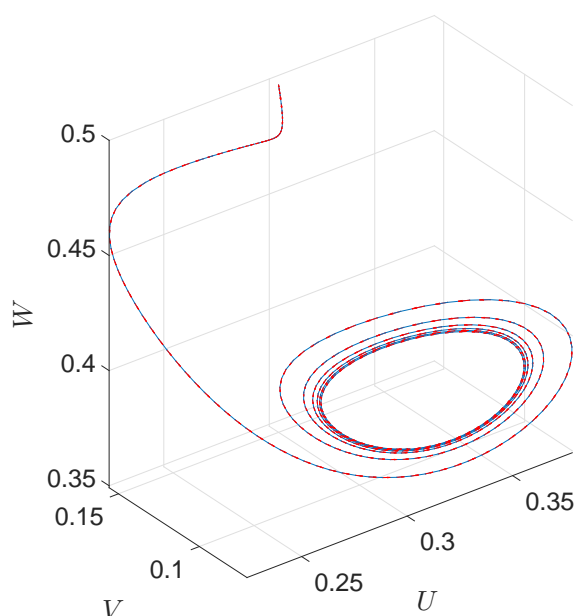


Рис. 3.19: Фазовий портрет системи (2.37) при $\frac{D_x}{D_y} = 10$, $l_0 = 10^{-3}$ см, $T = 540$ К, $p_u = 2,25 \cdot 10^{-5}$ тор, $p_v = 5,08 \cdot 10^{-5}$ тор, $\tilde{y} = 0,4$.

Як бачимо, фазова траєкторія накручується на замкнуту криву – граничний цикл, тобто поверхневі покриття адсорбованих речовин та частка поверхні неперебудованої структури (1×1) зазнають періодичних коливань, що є результатом біфуркації Хопфа [64].

На рис. 3.20 подано фазовий портрет системи (2.37) для заданих зовнішніх параметрів ($p_u = 2,25 \cdot 10^{-5}$ тор, $p_v = 5,08 \cdot 10^{-5}$ тор, $T = 540$ К) при $\frac{D_x}{D_y} = 1$. У цьому випадку фазова траєкторія має вигляд спіралі, що накручується на точку $(U^s, V^s, W^s) = (0,3261; 0,0914; 0,3826)$.

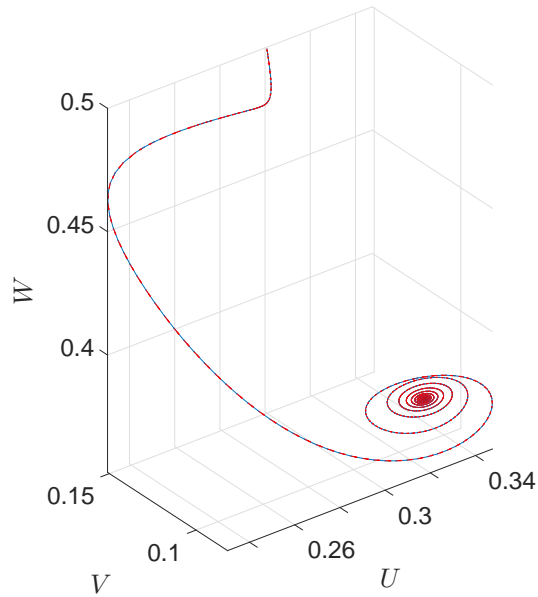


Рис. 3.20: Фазовий портрет системи (2.37) при $\frac{D_x}{D_y} = 1$, $l_0 = 10^{-3}$ см, $T = 540$ К, $p_u = 2,25 \cdot 10^{-5}$ тор, $p_v = 5,08 \cdot 10^{-5}$ тор, $\tilde{y} = 0,4$.

На рис. 3.21–3.23 подано результати числового аналізу моделі (2.37) при $D_y \equiv 0$ (одновимірний випадок) без врахування залежності коефіцієнтів швидкостей реакції (k_1), десорбції CO (k_2) та структурного переходу (k_4) від температури T каталізатора згідно (2.9).

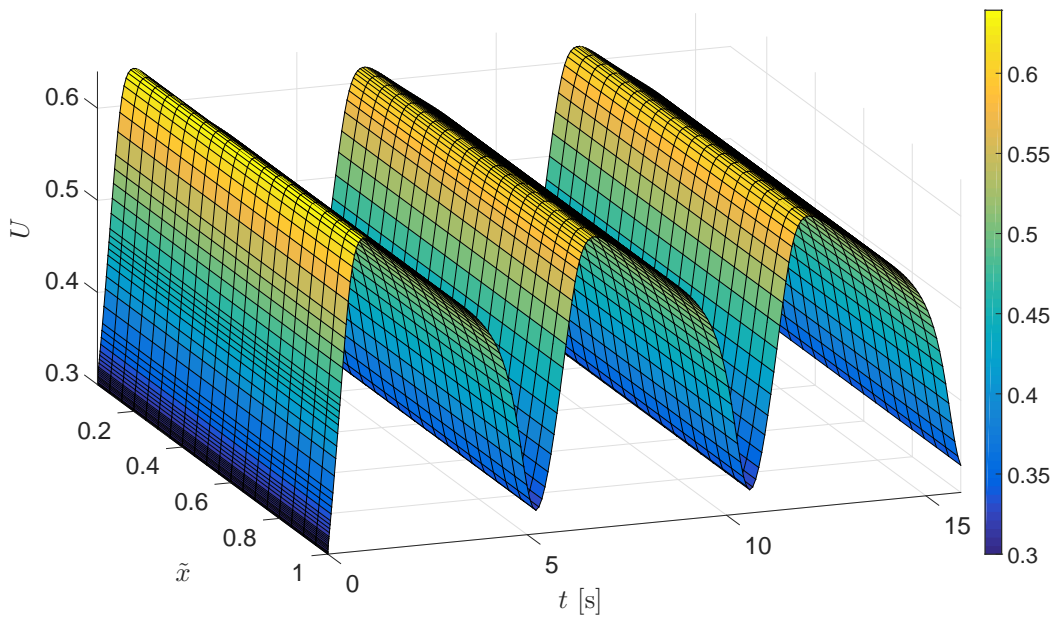


Рис. 3.21: Залежність величини поверхневого покриття CO без урахування залежності від температури при $D_y \equiv 0$, $l_0 = 1$ см, $p_u = 3,6 \cdot 10^{-5}$ тор, $p_v = 9,75 \cdot 10^{-5}$ тор

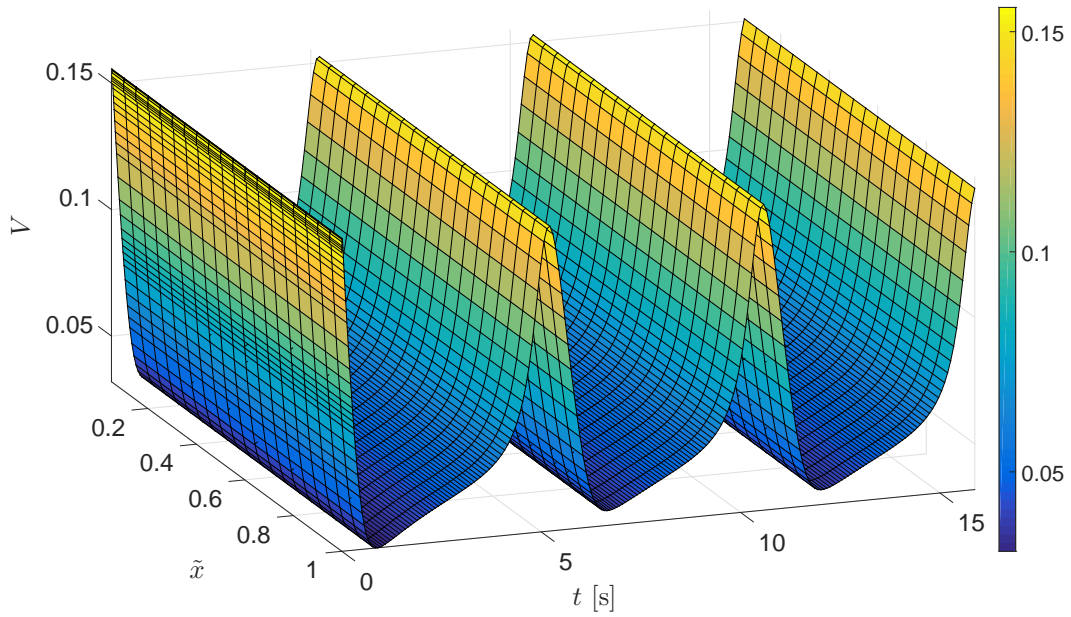


Рис. 3.22: Залежність величини поверхневого покриття O без урахування залежності від температури при $D_y \equiv 0$, $l_0 = 1$ см, $p_u = 3,6 \cdot 10^{-5}$ тор, $p_v = 9,75 \cdot 10^{-5}$ тор.

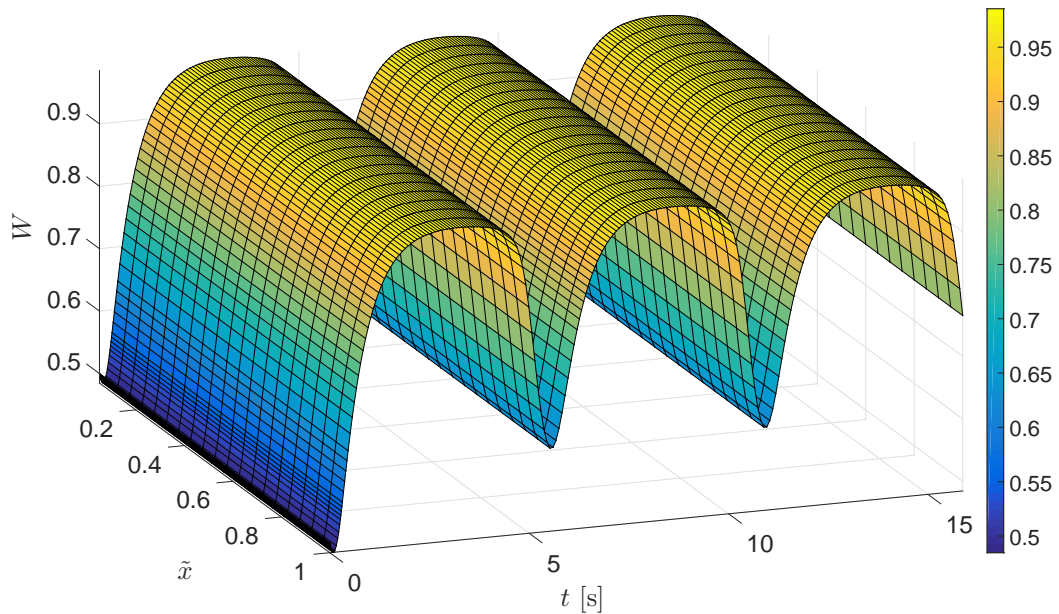


Рис. 3.23: Залежність частки поверхні неперебудованої структури (1×1) без урахування залежності від температури при $D_y \equiv 0$, $l_0 = 1$ см, $p_u = 3,6 \cdot 10^{-5}$ тор, $p_v = 9,75 \cdot 10^{-5}$ тор.

Результати розрахунку повністю співпадають з результатами праці [64]. Це дозволяє говорити про адекватність побудованої моделі (2.37), а одновимірний

випадок (при $D_y \equiv 0$) розглядати як частинний випадок узагальненої двовимірної моделі.

Проте на відміну від одновимірної моделі [64], для якої амплітуди осциляцій не залежать від координати \tilde{x} , розрахована нами динаміка залежності поверхневих покриттів демонструє коливання з амплітудами, які хоча і мало, проте все ж змінюються для різних \tilde{x} . При цьому період осциляцій для обох випадків співпадають. Це говорить про вплив дифузії СО вздовж осі OY на характер коливного режиму реакції окиснення.

На рис. 3.24–3.26 зображено динаміку $U(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{t})$, $V(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{t})$, $W(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{t})$ для двовимірної моделі (2.37) при заданому співвідношенні коефіцієнтів дифузії $\frac{D_x}{D_y} = 10$, парціальних тисках $p_u = 4,2 \cdot 10^{-5}$ тор, $p_v = 13,5 \cdot 10^{-5}$ тор та фіксованому значенні координати $\tilde{y} = 0,25$ у випадку, коли температурні залежності (2.9) для швидкостей реакції (k_1), десорбції СО (k_2) та структурного переходу (k_3) не враховуються.

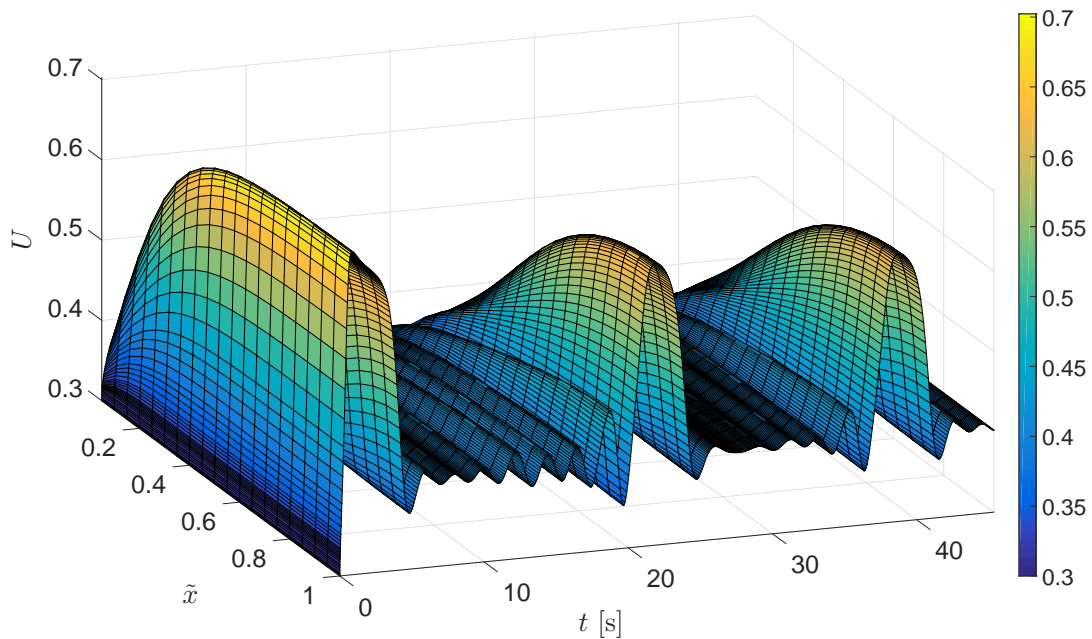


Рис. 3.24: Залежність величини поверхневого покриття СО при $\frac{D_x}{D_y} = 10$, $l_0 = 10^{-3}$ см, $p_u = 4,2 \cdot 10^{-5}$ тор, $p_v = 13,5 \cdot 10^{-5}$ тор, $\tilde{y} = 0,25$.

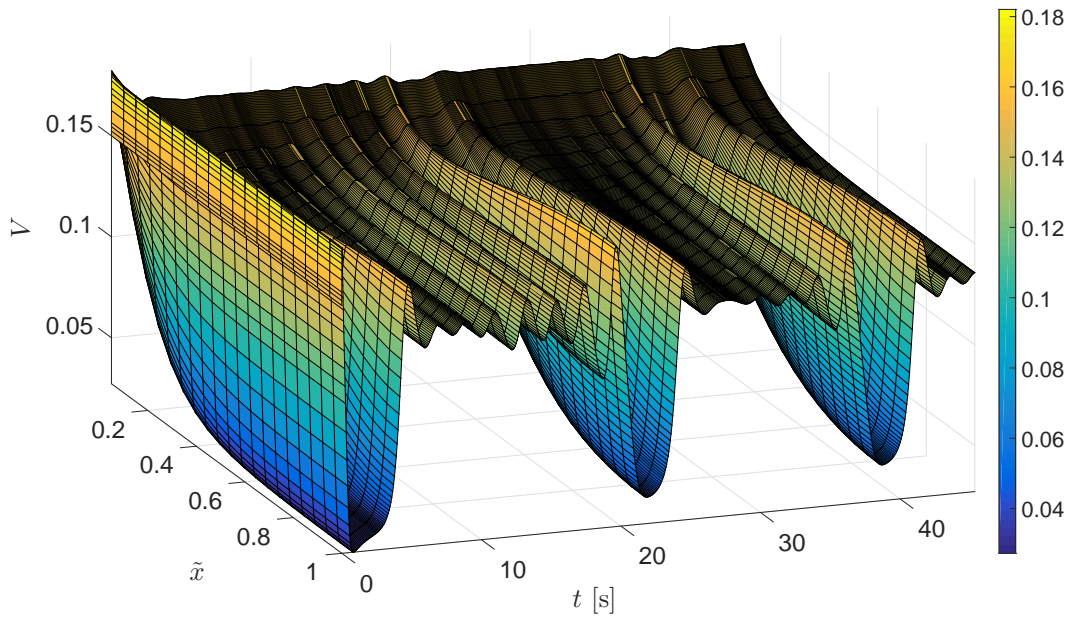


Рис. 3.25: Залежність величини поверхневого покриття O при $\frac{D_x}{D_y} = 10$, $l_0 = 10^{-3}$ см, $p_u = 4,2 \cdot 10^{-5}$ тор, $p_v = 13,5 \cdot 10^{-5}$ тор, $\tilde{y} = 0,25$.

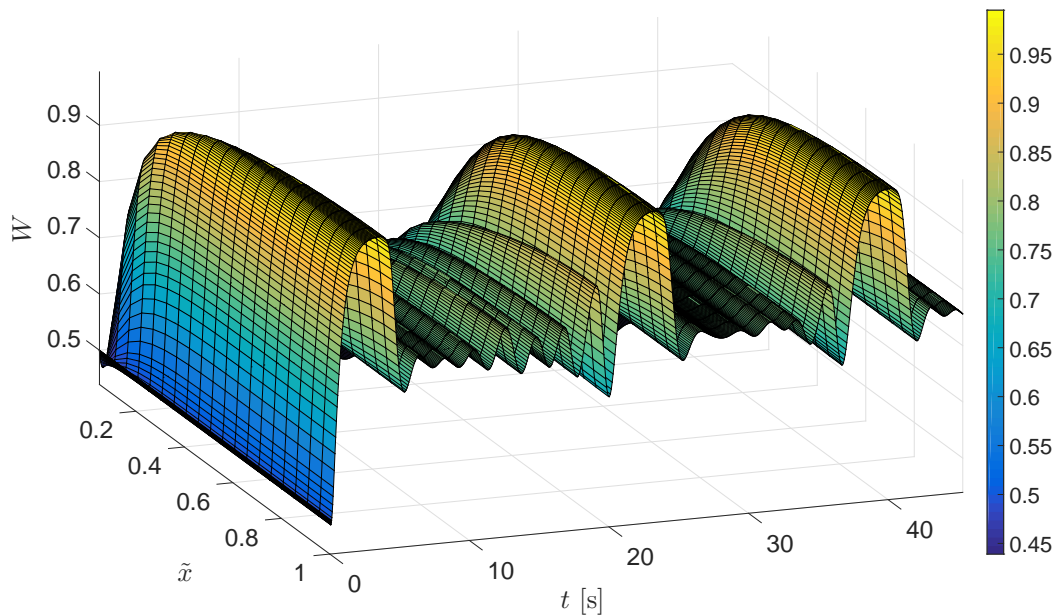


Рис. 3.26: Залежність частки поверхні неперебудованої структури (1×1) при $\frac{D_x}{D_y} = 10$, $l_0 = 10^{-3}$ см, $p_u = 4,2 \cdot 10^{-5}$ тор, $p_v = 13,5 \cdot 10^{-5}$ тор, $\tilde{y} = 0,25$.

Бачимо, що поведінка поверхневих покриттів якісно змінює свій характер і демонструє коливання змішаного режиму – чергування коливань різних

(великих і малих) амплітуд. При цьому з часових рядів видно, що малі коливання відбуваються на поверхні, вкритій киснем, отже, вихід реакції зростає. Така поведінка спостерігається експериментально на Pt(110) [90], але її немає в одновимірній моделі [64].

3.2 Модель окиснення CO зі скінченною швидкістю десорбції продукту CO₂

Проведемо тепер числовий аналіз моделі (2.14), яка враховує скінченність швидкості десорбції продукту реакції окиснення CO₂ з поверхні Pt-катализатора.

На рис. 3.27-3.29 зображено розраховану динаміку залежності величини поверхневих покриттів CO, O, CO₂ та частки поверхні неперебудованої структури (1×1) при заданому співвідношенні швидкостей десорбції: $\frac{k_3}{k_2} \sim 10^2$.

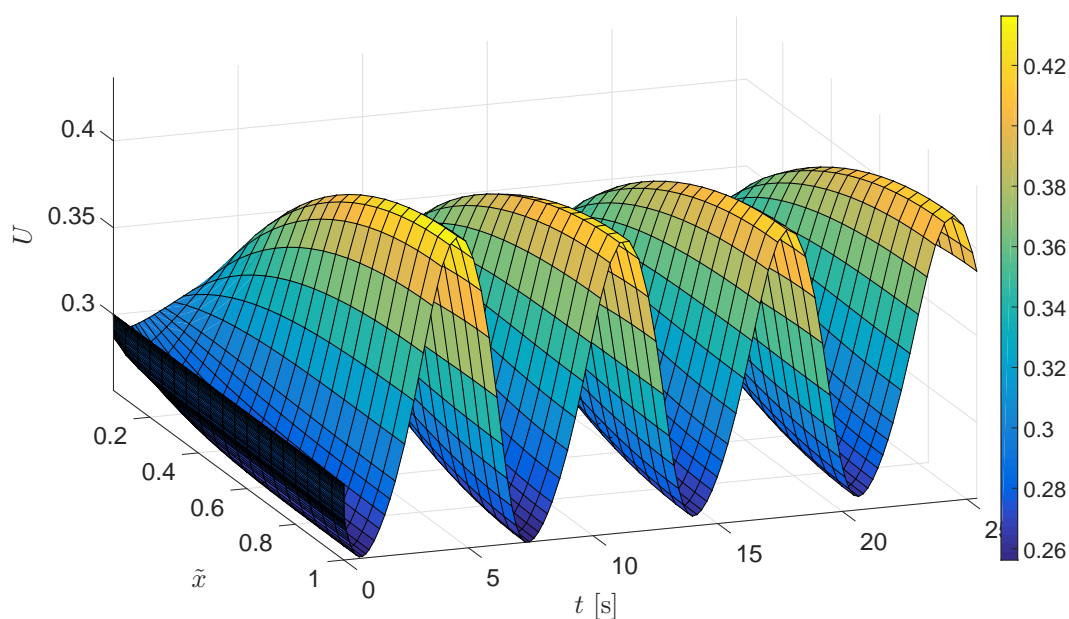


Рис. 3.27: Залежність величини поверхневого покриття CO при $\frac{k_3}{k_2} \sim 10^2$, $\frac{D_x}{D_y} = 10$, $l_0 = 10^{-3}$ см, $T = 540$ К, $p_u = 2,25 \cdot 10^{-5}$ тор, $p_v = 5,08 \cdot 10^{-5}$ тор, $\tilde{y} = 0,4$.

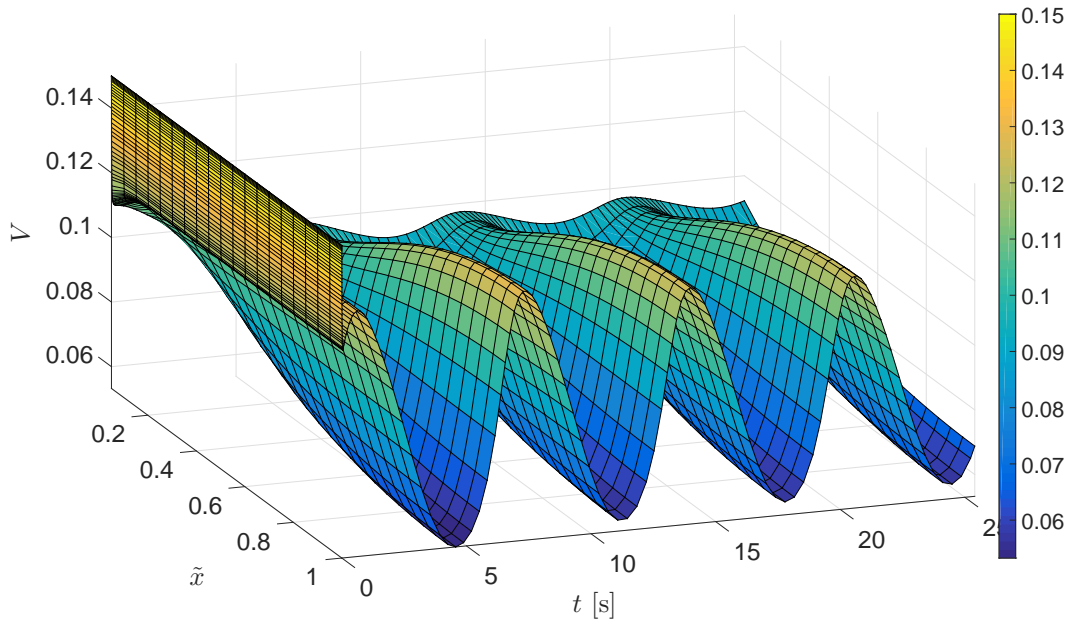


Рис. 3.28: Залежність величини поверхневого покриття O при $\frac{k_3}{k_2} \sim 10^2$, $\frac{D_x}{D_y} = 10$, $l_0 = 10^{-3}$ см, $T = 540$ К, $p_u = 2,25 \cdot 10^{-5}$ тор, $p_v = 5,08 \cdot 10^{-5}$ тор, $\tilde{y} = 0,4$.

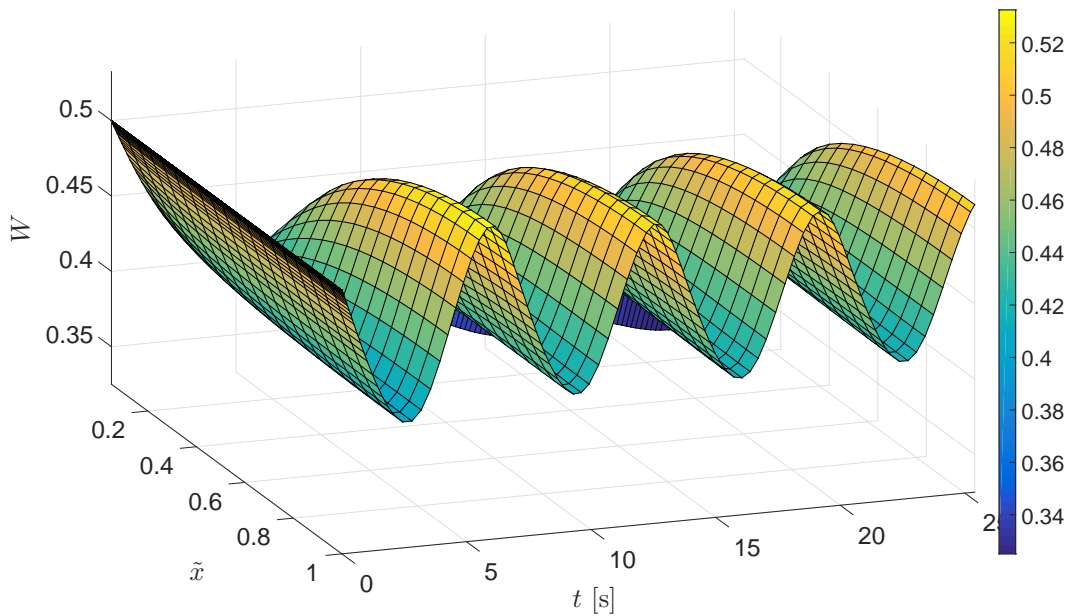


Рис. 3.29: Залежність частки поверхні неперебудованої структури (1×1) при $\frac{k_3}{k_2} \sim 10^2$, $\frac{D_x}{D_y} = 10$, $l_0 = 10^{-3}$ см, $T = 540$ К, $p_u = 2,25 \cdot 10^{-5}$ тор, $p_v = 5,08 \cdot 10^{-5}$ тор, $\tilde{y} = 0,4$.

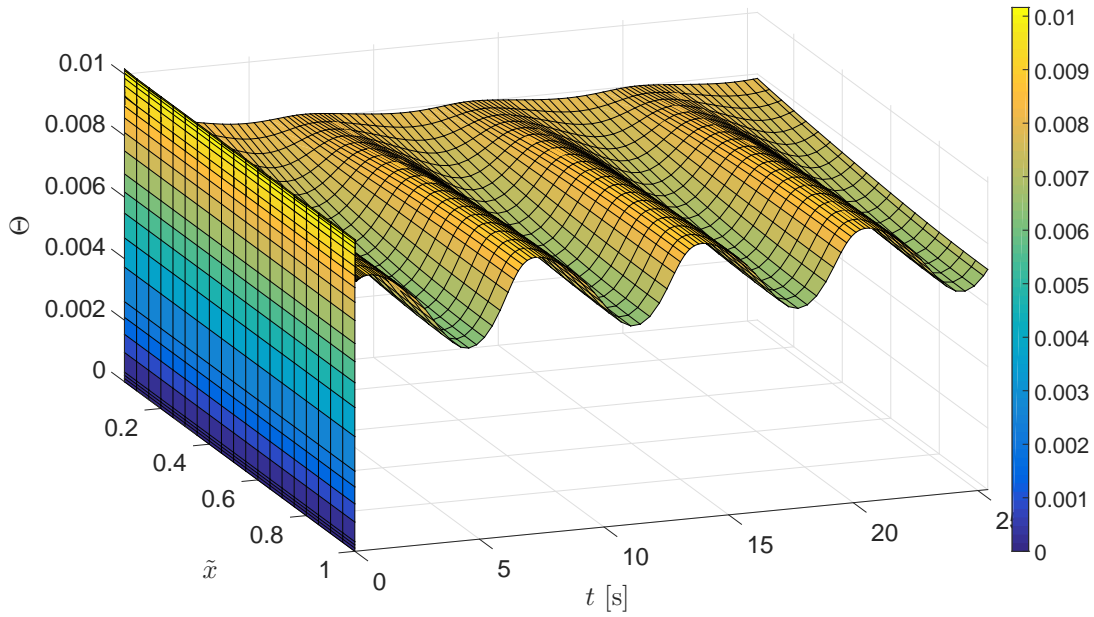


Рис. 3.30: Залежність величини поверхневого покриття CO_2 при $\frac{k_3}{k_2} \sim 10^2$, $\frac{D_x}{D_y} = 10$, $l_0 = 10^{-3}$ см, $T = 540$ К, $p_u = 2,25 \cdot 10^{-5}$ тор, $p_v = 5,08 \cdot 10^{-5}$ тор, $\tilde{y} = 0,4$.

Бачимо, що незважаючи на врахування скінченності десорбції CO_2 (у випадку $\frac{k_3}{k_2} \sim 10^2$), при заданих парціальних тисках $p_u = 2,25 \cdot 10^{-5}$ тор, $p_v = 5,08 \cdot 10^{-5}$ тор та температурі $T = 540$ К динаміка залежності величини поверхневих покриттів $U(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{t})$, $V(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{t})$ та частки поверхні неперебудованої структури (1×1) $W(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{t})$ зберігає таку ж яскраву осциляційну поведінку, як і для випадку миттєвої десорбції CO_2 (модель (2.37)). При цьому залежність величини поверхневого покриття CO_2 $\Theta(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{t})$ від координати \tilde{y} є слабкою і незначно змінюється зі зміною \tilde{y} .

Порівнюючи результати числового аналізу моделі (2.14) та моделі (2.37) без врахування рівняння для зміни поверхневого покриття вуглекислого газу (миттєва десорбція CO_2) при заданих зовнішніх параметрах ($p_u = 2,25 \cdot 10^{-5}$ тор, $p_v = 5,08 \cdot 10^{-5}$ тор, $T = 540$ К) видно, що амплітудні значення покриттів U_{max} , U_{min} , V_{max} , V_{min} та період осциляцій τ_0 для двох моделей відрізняються мало: відхилення складає не більше 9% (див. табл. 3.1), що не перевищує точності моделі.

Табл. 3.1: Порівняння результатів числового аналізу моделі (2.14) та моделі (2.37) при $p_u = 2,25 \cdot 10^{-5}$ тор, $p_v = 5,08 \cdot 10^{-5}$ тор, $T = 540$ К, $\tilde{y} = 0,4$.

	Модель (2.14) (скінченна десорбція CO ₂)	Модель (2.37) (миттєва десорбція CO ₂)
U_{max}	0,4239	0,3850
U_{min}	0,2563	0,2582
V_{max}	0,1303	0,1289
V_{min}	0,0567	0,0686
τ_0	6,7168	6,4853

Коливний характер сильно залежить від початкових значень парціальних тисків p_u та p_v . На рис. 3.31 подано порівняння області осциляційної поведінки моделі (2.14) з областю стійкості для моделі (2.37) та одновимірної моделі [64].

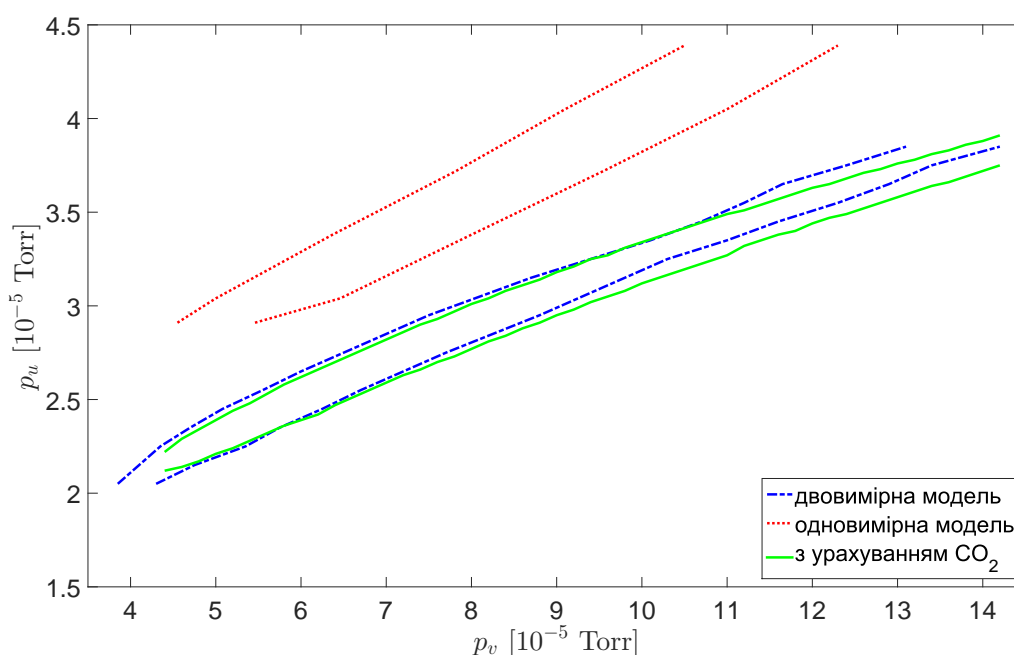


Рис. 3.31: Діаграма стійкості реакції окиснення СО в площині тисків (p_v, p_u) для моделі (2.14) (зелена лінія), моделі (2.37) (синя лінія) та одновимірної моделі [64] (червона лінія).

Як видно з результатів розрахунку, область автоколивного режиму реакції окиснення СО в двовимірному випадку зсувається до нижчих парціальних тисків. При цьому скінченність швидкості десорбції CO₂ (у випадку $\frac{k_3}{k_2} \sim 10^2$)

незначно впливає на область стійкості двовимірної моделі. Це дозволяє стверджувати, що при моделюванні окиснення чадного газу на поверхні Pt-катализатора десорбцію продукту реакції (CO_2) можна вважати миттєвою і використовувати простішу для числового аналізу модель (2.37).

3.3 Модель окиснення CO на поверхні Pt(111)

Розглянемо тепер двовимірну модель (2.37), яка описує процес каталітичного окиснення чадного газу на поверхні Pt(111).

Серед трьох граней платини з малими кристалографічними індексами лише поверхня (111) є стійкою у структурі (1×1) [22] і під дією адсорбованого CO не перебудовується до нових конфігурацій. Тому в системі рівнянь (2.37) залишаться лише два рівняння, які описують зміну поверхневих покриттів CO і O. Тобто система (2.37) перепишеться так:

$$\begin{cases} \frac{\partial U}{\partial \tilde{t}} = \frac{v_{sat}}{u_{sat}} (1 - U^3) - \tilde{k}_1 v_{sat} UV - \tilde{k}_2 U + \tilde{D}_x \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \tilde{x}^2} + D_0 \frac{\partial^2 U}{\partial \tilde{y}^2} \right), \\ \frac{\partial V}{\partial \tilde{t}} = \tilde{p}_v s_v^0 (1 - U - V)^2 - \tilde{k}_1 u_{sat} UV. \end{cases} \quad (3.6)$$

Очевидно, що кінетичні параметри моделі для нової грані матимуть інші значення.

Чадний газ адсорбується на чисту поверхню Pt(111) молекулярно з початковою імовірністю налипання $s_u^0 = 0,84 \pm 0,05$ [91]. Покриття насичення при 300 K становить $7,6 \cdot 10^{14}$ молекул CO на 1 cm^2 поверхні Pt(111), що відповідає $u_{sat} = 0,5$ [92]. Десорбція CO з поверхні катализатора відбувається з частотним фактором (передекспоненційним множником) у рівнянні Арреніуса (2.9): $k_2^0 = 1,25 \cdot 10^{15} \text{ сек}^{-1}$ і енергією активації $E_2 = 34,9 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ [91].

Дисоціативна адсорбція кисню на поверхні Pt(111) відбувається з початковою імовірністю налипання $s_v^0 = 0,06$ при температурі 300 K і $s_v^0 = 0,25$ при 600 K [93]. Покриття насичення становить $v_{sat} = 0,25$ [93, 94].

Швидкість реакції k_1 на Pt(111) характеризується частотним фактором: $k_1^0 = 4,7 \cdot 10^6 \text{ сек}^{-1}$ та енергією активації реакції $E_1 = 13,0 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ [95].

Величини параметрів, що використовувалися при числовому аналізі, наведено в табл. 3.2.

Табл. 3.2: Параметри математичної моделі окиснення СО на поверхні Pt(111)

	Параметр	Позначення	Величина
СО	Парціальний тиск	p_u	$\sim 10^{-5}$ тор
	Частота зіткнень СО з поверхнею	κ_u	$4,2 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1} \cdot \text{тор}^{-1}$
	Коефіцієнт налипання	s_u^0	0,84
	Покриття насичення	u_{sat}	0,5
	Коефіцієнт дифузії	D_x	$1,2 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$
О ₂	Парціальний тиск	p_v	$\sim 10^{-5}$ тор
	Частота зіткнень О з поверхнею	κ_v	$7,8 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1} \cdot \text{тор}^{-1}$
	Коефіцієнт налипання	s_v^0	0,025
	Покриття насичення	v_{sat}	0,25
Коефі- цієнти	Реакції	k_1^0	$4,7 \cdot 10^6 \text{ сек}^{-1}$
		E_1	$13 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$
	Десорбції СО	k_2^0	$1,25 \cdot 10^{15} \text{ сек}^{-1}$
		E_2	$34,9 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$

Перш ніж проводити повний аналіз моделі (3.6), розглянемо спочатку питання існування та стійкості стаціонарних розв'язків системи, в якій відсутні дифузійні процеси, а саме:

$$\begin{cases} \frac{\partial U}{\partial \tilde{t}} = \frac{v_{sat}}{u_{sat}} (1 - U^3) - \tilde{k}_1 v_{sat} UV - \tilde{k}_2 U \equiv P(U, V), \\ \frac{\partial V}{\partial \tilde{t}} = \tilde{p}_v s_v^0 (1 - U - V)^2 - \tilde{k}_1 u_{sat} UV \equiv Q(U, V). \end{cases} \quad (3.7)$$

Стаціонарні розв'язки (U^s, V^s) системи (3.7) задовольняють наступну систему алгебраїчних рівнянь:

$$\begin{cases} P(U^s, V^s) = 0, \\ Q(U^s, V^s) = 0. \end{cases} \quad (3.8)$$

На рис. 3.32–3.33 зображено залежність стаціонарного розв'язку (U^s, V^s) системи (3.7) від парціальних тисків p_u та p_v . З графіків залежності видно, що дійсний стаціонарний розв'язок системи існує при довільних значеннях парціальних тисків p_u і $p_v \sim 10^{-5}$ тор, причому:

$$0 \leq U^s \leq 1, \quad 0 \leq V^s \leq 1.$$

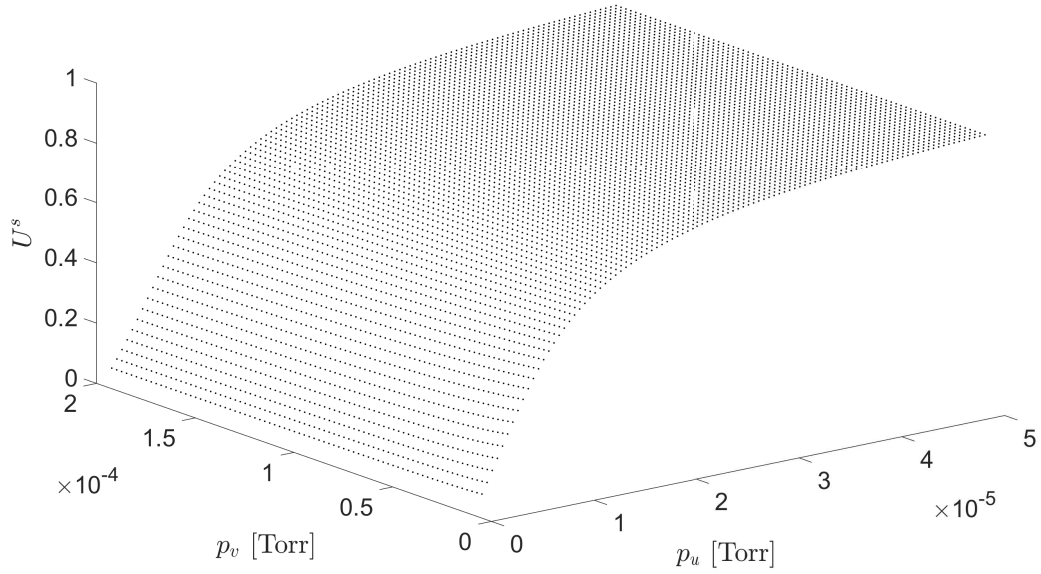


Рис. 3.32: Залежність стаціонарного розв'язку U^s системи (3.7) від парціальних тисків p_u, p_v при температурі $T = 540$ К.

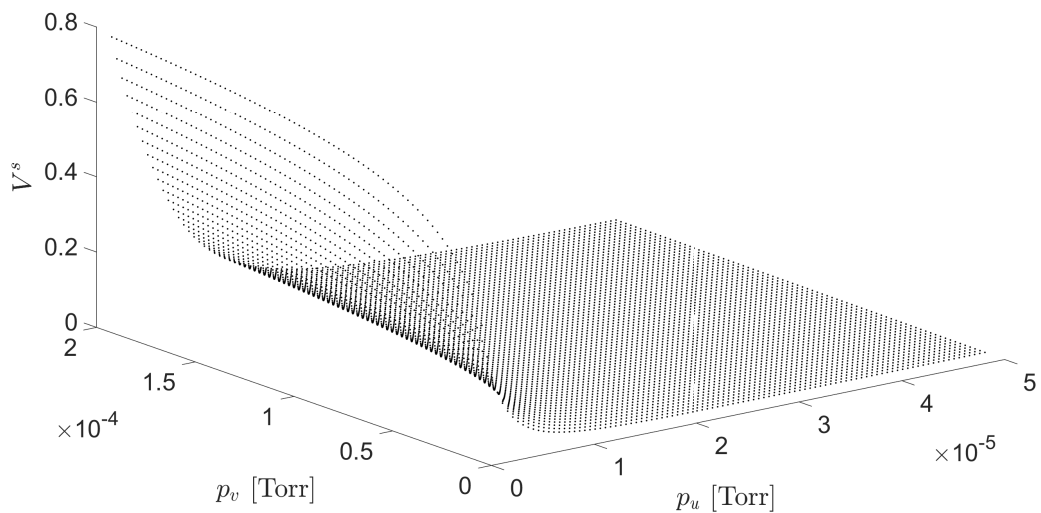


Рис. 3.33: Залежність стаціонарного розв'язку V^s системи (3.7) від парціальних тисків p_u, p_v при температурі $T = 540$ К.

На рис.3.34 подано графічне зображення стаціонарного стану системи (U^s, V^s) , як функції парціального тиску p_u при певних значеннях

$p_v = 20,1 \cdot 10^{-5}$ тор та $T = 540$ К. Бачимо, що при тиску $p_u = 5,94 \cdot 10^{-6}$ тор в системі відбувається перехід від стану з високою реактивністю, коли на поверхні перебувають адсорбовані СО та О, які вступатимуть в реакцію окиснення, утворюючи CO_2 , до стану з низькою реактивністю, коли майже вся поверхня каталізатора покрита адсорбованим СО, який перешкоджає реакції окиснення.

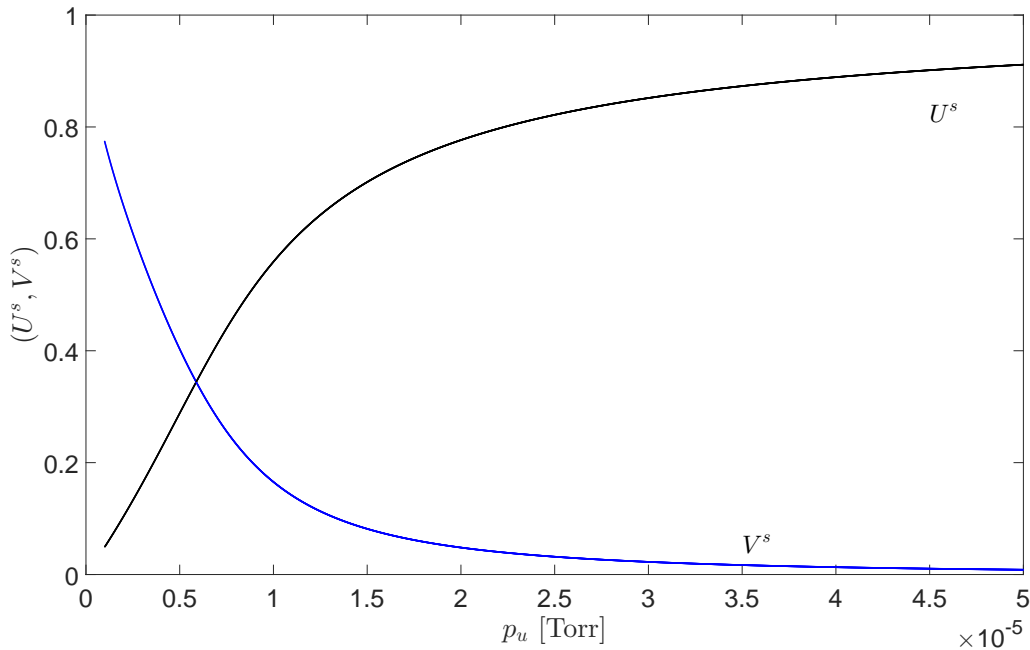


Рис. 3.34: Стаціонарний розв'язок (U^s, V^s) системи (3.7) як функція парціального тиску p_u при $p_v = 20,1 \cdot 10^{-5}$ тор.

Для того, щоби проаналізувати стійкість розв'язку (U^s, V^s) системи (3.7), введемо малі відхилення відносно стаціонарних розв'язків $\delta U(\tilde{t})$, $\delta V(\tilde{t})$, які залежать від часу:

$$\begin{cases} U = U^s + \delta U(\tilde{t}), \\ V = V^s + \delta V(\tilde{t}). \end{cases}$$

Тоді лінеаризована система (3.7) в околі точки (U^s, V^s) матиме вигляд:

$$\frac{d}{d\tilde{t}} \begin{pmatrix} \delta U \\ \delta V \end{pmatrix} = \mathbf{M}_1 \cdot \begin{pmatrix} \delta U \\ \delta V \end{pmatrix}, \quad (3.9)$$

де

$$\mathbf{M}_1 = \begin{pmatrix} P'_U & P'_V \\ Q'_U & Q'_V \end{pmatrix}_{(U^s, V^s)} \quad (3.10)$$

матриця Якобі [70] системи функцій (3.7), в якій усі похідні обчислені в стаціонарній точці (U^s, V^s) . Елементи матриці Якобі (3.10) є такими:

$$\begin{aligned} P'_U &= -3\frac{v_{sat}}{u_{sat}}U^2 - \tilde{k}_1v_{sat}V - \tilde{k}_2, \\ P'_V &= -\tilde{k}_1v_{sat}U, \\ Q'_U &= -2\tilde{p}_vs_v^0(1 - U - V) - \tilde{k}_1u_{sat}V, \\ Q'_V &= -2\tilde{p}_vs_v^0(1 - U - V) - \tilde{k}_1u_{sat}U. \end{aligned}$$

Використаємо метод нормальних мод відносно періодичного в просторі збурення (нормальної моди) з довжиною хвилі λ . Для цього шукатимемо розв'язки $(\delta U, \delta V)$ системи (3.9) у вигляді:

$$\begin{cases} \delta U = C_1 e^{\lambda_1 \tilde{t}}, \\ \delta V = C_2 e^{\lambda_2 \tilde{t}}, \end{cases} \quad (3.11)$$

де λ_i , $i = \overline{1, 2}$ – власні значення матриці Якобі (3.10).

Знаходження власних значень λ зводиться до розв'язування рівняння:

$$\det \left\| \begin{array}{cc} P'_U - \lambda & P'_V \\ Q'_U & Q'_V - \lambda \end{array} \right\|_{(U^s, V^s)} = 0, \quad (3.12)$$

або наступного квадратного рівняння:

$$\lambda^2 - \lambda \operatorname{tr} \mathbf{M}_1 + \det \mathbf{M}_1 = 0, \quad (3.13)$$

де

$$\operatorname{tr} \mathbf{M}_1 = P'_U + Q'_V,$$

$$\det \mathbf{M}_1 = P'_U Q'_V - P'_V Q'_U -$$

слід та визначник матриці \mathbf{M}_1 , відповідно.

Для того, щоби стаціонарні розв'язки (U^s, V^s) були стійкими необхідно, щоби усі корені рівняння (3.13) мали від'ємні дійсні частини. Очевидно, що:

$$\lambda_{1,2} = \frac{\operatorname{tr} \mathbf{M}_1 \pm \sqrt{\operatorname{tr}^2 \mathbf{M}_1 - 4 \det \mathbf{M}_1}}{2}. \quad (3.14)$$

Знайдемо дискримінант рівняння (3.13) для заданих параметрах моделі:

$$\begin{aligned} D &= \text{tr}^2 \mathbf{M}_1 - 4 \det \mathbf{M}_1 = (P'_U + Q'_V)^2 - 4(P'_U Q'_V - P'_V Q'_U) = \\ &= (P'_U)^2 + 2P'_U Q'_V + (Q'_V)^2 - 4P'_U Q'_V + 4P'_V Q'_U = \\ &= (P'_U - Q'_V)^2 + 4P'_V Q'_U. \end{aligned} \quad (3.15)$$

Оскільки \tilde{k}_1 – коефіцієнт, який характеризує швидкість реакції окиснення, то очевидно, що

$$\tilde{k}_1 > 0,$$

і тому

$$P'_V = -\tilde{k}_1 v_{sat} U < 0.$$

Враховуючи стехіометричні обмеження реакції:

$$1 - U - V > 0.$$

і додатність коефіцієнтів, які характеризують фізичні процеси $(\tilde{p}_v, s_v^0, \tilde{k}_1, u_{sat})$, маємо що:

$$Q'_U = - \left\{ 2\tilde{p}_v s_v^0 (1 - U - V) + \tilde{k}_1 u_{sat} V \right\} < 0.$$

Отже, для заданих параметрів моделі, дискримінант рівняння (3.13)

$$D = (P'_U - Q'_V)^2 + 4P'_V Q'_U \geq 0. \quad (3.16)$$

Це означає, що корені $\lambda_{1,2}$, визначені згідно (3.14), є дійсними.

Для того щоби $\text{Re}(\lambda_i) < 0$, $i = 1, 2$, потрібно щоби виконувалися наступні умови:

$$\begin{cases} \lambda_1 + \lambda_2 < 0, \\ \lambda_1 \cdot \lambda_2 > 0. \end{cases}$$

Зрозуміло, що

$$\lambda_1 + \lambda_2 = \text{tr} \mathbf{M}_1 = P'_U + Q'_V < 0,$$

оскільки для заданих параметрів моделі

$$P'_U = - \left\{ 3 \frac{v_{sat}}{u_{sat}} U^2 + \tilde{k}_1 v_{sat} V + \tilde{k}_2 \right\} < 0,$$

$$Q'_V = - \left\{ 2\tilde{p}_v s_v^0 (1 - U - V) + \tilde{k}_1 u_{sat} U \right\} < 0.$$

Отже, залишається єдина умова, накладена на добуток коренів характеристичного рівняння (3.13):

$$\lambda_1 \cdot \lambda_2 = \det \mathbf{M}_1 > 0, \quad (3.17)$$

яка і буде умовою стійкості стаціонарних розв'язків (U^s, V^s) системи (3.7).

Провівши числовий аналіз (3.17) для заданих параметрів моделі, отримуємо, що для довільних парціальних тисків $p_u, p_v \sim 10^{-5}$ тор

$$\operatorname{Re}(\lambda_i) < 0, \quad i = 1, 2,$$

і тому система (3.7) є стійкою.

Отже, для моделі (3.6) не існує області автоколивного режиму, спричиненої виникненням нестійкості Хопфа. Тому спостерігатимемо лише бістабільну поведінку каталітичної реакції, яка полягає в тому система переходить від стійкого стану з високою каталітичною активністю до іншого стійкого стану з низькою каталітичною активністю.

Для того, щоби дослідити вплив просторових ефектів на стійкість моделі, розглянемо систему (3.6), яка враховує дифузійні процеси:

$$\begin{cases} \frac{\partial U}{\partial \tilde{t}} = \frac{v_{sat}}{u_{sat}} (1 - U^3) - \tilde{k}_1 v_{sat} UV - \tilde{k}_2 U + \tilde{D}_x \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \tilde{x}^2} + D_0 \frac{\partial^2 U}{\partial \tilde{y}^2} \right) \equiv \\ \equiv P(U, V) + \tilde{D}_x \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \tilde{x}^2} + D_0 \frac{\partial^2 U}{\partial \tilde{y}^2} \right), \\ \frac{\partial V}{\partial \tilde{t}} = \tilde{p}_v s_v^0 (1 - U - V)^2 - \tilde{k}_1 u_{sat} UV \equiv Q(U, V). \end{cases} \quad (3.18)$$

Введемо малі відхилення відносно стаціонарних розв'язків (U^s, V^s) :

$$\begin{cases} U = U^s + \delta U(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{t}), \\ V = V^s + \delta V(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{t}), \end{cases}$$

де $\delta U(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{t}), \delta V(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{t})$ – малі збурення, які залежать від координат \tilde{x}, \tilde{y} і часу \tilde{t} , і запишемо лінеаризовану система (3.18) в околі (U^s, V^s) :

$$\frac{\partial}{\partial \tilde{t}} \begin{pmatrix} \delta U & \delta V \end{pmatrix}^\top = \mathbf{M}_1 \cdot \begin{pmatrix} \delta U & \delta V \end{pmatrix}^\top + \tilde{D}_x \left(\frac{\partial^2}{\partial \tilde{x}^2} + D_0 \frac{\partial^2}{\partial \tilde{y}^2} \right) \begin{pmatrix} \delta U & 0 \end{pmatrix}^\top, \quad (3.19)$$

де \mathbf{M}_1 – матриця Якобі, визначена (3.10).

Шукатимемо розв'язки $(\delta U, \delta V)$ системи (3.19) у вигляді:

$$\begin{cases} \delta U = C_1 e^{\lambda_1 \tilde{t} + i \vec{k} \vec{R}}, \\ \delta V = C_2 e^{\lambda_2 \tilde{t} + i \vec{k} \vec{R}}, \end{cases} \quad (3.20)$$

де λ_i , $i = 1, 2$ – власні значення по часовому росту, $\vec{k} = (k_x; k_y)$ – хвильові числа (власні значення просторової задачі (3.19)).

Тоді задача аналізу стійкості зводиться до знаходження власних значень λ , k_x , k_y з рівняння:

$$\det \begin{vmatrix} P'_U - \lambda - \tilde{D}_x(k_x^2 + D_0 k_y^2) & P'_V \\ Q'_U & Q'_V - \lambda \end{vmatrix}_{(U^s, V^s)} = 0, \quad (3.21)$$

або

$$\lambda^2 + \lambda \left(\tilde{D}_x(k_x^2 + D_0 k_y^2) - \text{tr} \mathbf{M}_1 \right) - \tilde{D}_x(k_x^2 + D_0 k_y^2) Q'_V + \det \mathbf{M}_1 = 0, \quad (3.22)$$

де усі частинні похідні обчислені в стаціонарній точці (U^s, V^s) .

Розв'язки рівняння (3.22) запишуться

$$\lambda_{1,2} = \frac{\text{tr} \mathbf{M}_1 - \tilde{D}_x(k_x^2 + D_0 k_y^2) \pm \sqrt{D_1}}{2},$$

де D_1 – дискримінант рівняння (3.22):

$$\begin{aligned} D_1 &= \left(\tilde{D}_x(k_x^2 + D_0 k_y^2) - \text{tr} \mathbf{M}_1 \right)^2 + 4 \tilde{D}_x(k_x^2 + D_0 k_y^2) Q'_V - 4 \det \mathbf{M}_1 = \\ &= \text{tr}^2 \mathbf{M}_1 - 4 \det \mathbf{M}_1 + \\ &+ \tilde{D}_x(k_x^2 + D_0 k_y^2) \left\{ \tilde{D}_x(k_x^2 + D_0 k_y^2) - 2 \text{tr} \mathbf{M}_1 + 4 Q'_V \right\} = \\ &= D + \tilde{D}_x(k_x^2 + D_0 k_y^2) \left\{ \tilde{D}_x(k_x^2 + D_0 k_y^2) + 2(Q'_V - P'_U) \right\}. \end{aligned}$$

Тут D – дискримінант (3.15).

Аналізуючи отриманий вираз для D_1 , бачимо, що лише множник $Q'_V - P'_U$ в загальному може набувати від'ємних значень. Тому можливі два випадки:

- 1) $D_1 < 0$, тоді $\lambda_{1,2}$ – комплексно спряжені;
- 2) $D_1 \geq 0$, тоді $\lambda_{1,2}$ – дійсні.

Якщо $\lambda_{1,2}$ – комплексно спряжені, то

$$\operatorname{Re}(\lambda_{1,2}) = \operatorname{tr} \mathbf{M}_1 - \tilde{D}_x (k_x^2 + D_0 k_y^2) < 0,$$

для довільних $k_x, k_y \neq 0$.

Якщо $\lambda_{1,2}$ – дійсні, то $\operatorname{Re}(\lambda_{1,2}) < 0$, коли виконуються умови

$$\begin{cases} \lambda_1 + \lambda_2 < 0, \\ \lambda_1 \cdot \lambda_2 > 0. \end{cases}$$

Очевидно, що

$$\lambda_1 + \lambda_2 = \operatorname{tr} \mathbf{M}_1 - \tilde{D}_x (k_x^2 + D_0 k_y^2) < 0$$

завжди для заданих параметрів моделі.

Проаналізуємо виконання умови, накладеної на добуток власних значень $\lambda_{1,2}$:

$$\begin{aligned} \lambda_1 \cdot \lambda_2 &= \frac{1}{4} \left\{ \left(\operatorname{tr} \mathbf{M}_1 - \tilde{D}_x (k_x^2 + D_0 k_y^2) \right)^2 - \operatorname{tr}^2 \mathbf{M}_1 + 4 \det \mathbf{M}_1 - \right. \\ &\quad \left. - \tilde{D}_x (k_x^2 + D_0 k_y^2) \left(\tilde{D}_x (k_x^2 + D_0 k_y^2) - 2 \operatorname{tr} \mathbf{M}_1 + 4Q'_V \right) \right\} = \\ &= \det \mathbf{M}_1 - \tilde{D}_x (k_x^2 + D_0 k_y^2) Q'_V. \end{aligned}$$

Оскільки для заданих параметрів моделі

$$Q'_V < 0,$$

а згідно (3.17)

$$\det \mathbf{M}_1 > 0,$$

то $\lambda_1 \cdot \lambda_2 > 0$ для довільних $k_x, k_y \neq 0$.

Це означає, що стаціонарні розв'язки (U^s, V^s) системи (3.18) стійкі для довільних $k_x, k_y \neq 0$, тому умови виникнення біфуркації Тюрінга не виконуються.

Результати числового аналізу двовимірної математичної моделі (3.6) оксидації СО на поверхні Pt(111) подано на рис. 3.35–3.38.

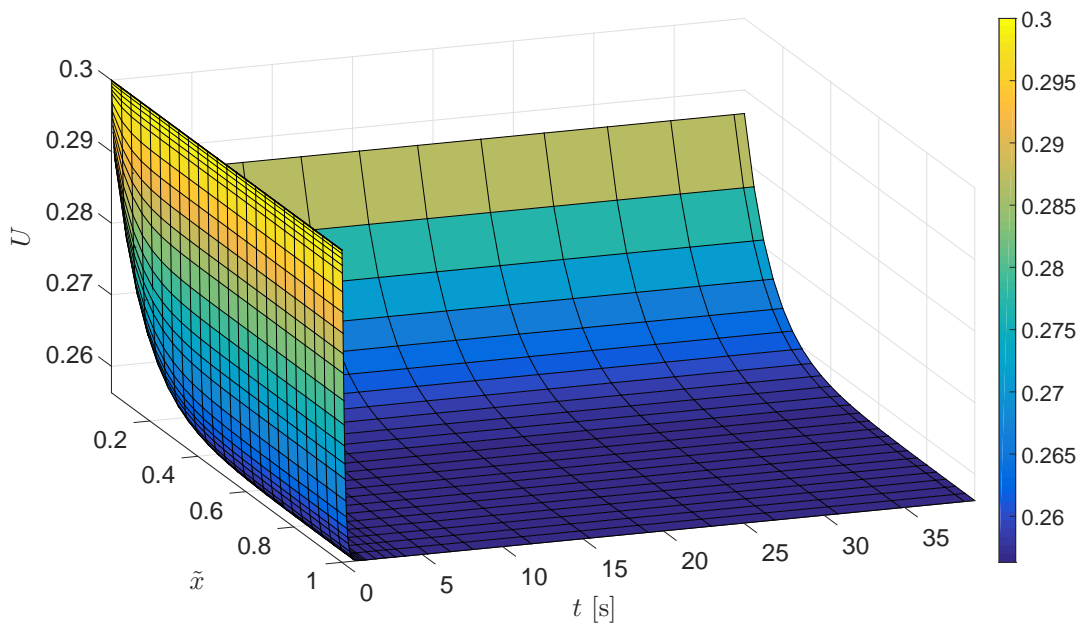


Рис. 3.35: Залежність величини поверхневого покриття CO при $\frac{D_x}{D_y} = 10$, $l_0 = 10^{-3}$ см, $T = 540$ К, $p_u = 4,5 \cdot 10^{-6}$ тор, $p_v = 20,1 \cdot 10^{-5}$ тор, $\tilde{y} = 0,4$.

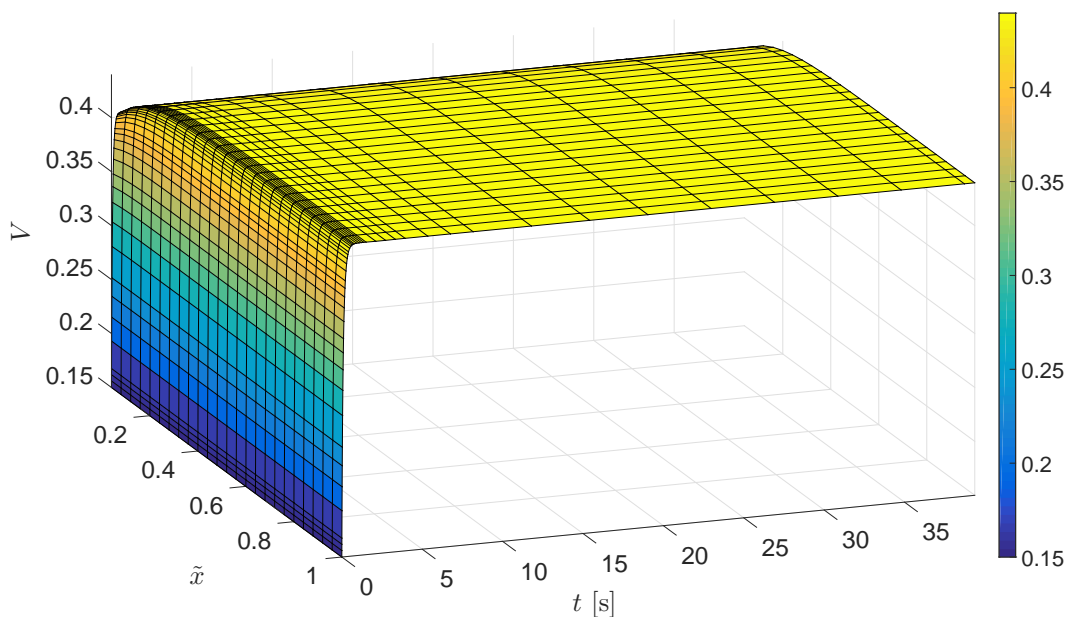


Рис. 3.36: Залежність величини поверхневого покриття O при $\frac{D_x}{D_y} = 10$, $l_0 = 10^{-3}$ см, $T = 540$ К, $p_u = 4,5 \cdot 10^{-6}$ тор, $p_v = 20,1 \cdot 10^{-5}$ тор, $\tilde{y} = 0,4$.

З графіків видно, що при парціальних тисках $p_u = 4,5 \cdot 10^{-6}$ тор, $p_v = 20,1 \cdot 10^{-5}$ тор (див. рис. 3.35–3.36) на поверхні каталізатора перебувають адсорбовані молекули CO і атоми O, тому спостерігаємо стан з високою реактивністю й утворенням CO₂. І, навпаки, при $p_u = 9,95 \cdot 10^{-6}$ тор,

$p_v = 20,1 \cdot 10^{-5}$ тор (див. рис. 3.37–3.38) адсорбований СО блокує адсорбцію кисню, тому величина поверхневого покриття О падає, і система переходить у стан з низькою реактивністю.

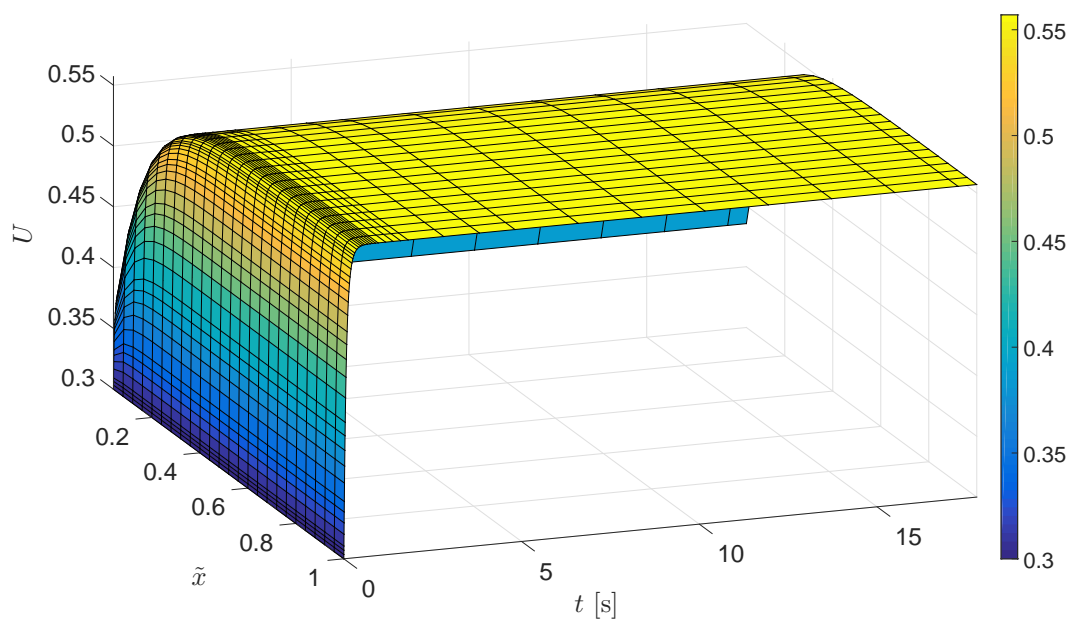


Рис. 3.37: Залежність величини поверхневого покриття СО при $\frac{D_x}{D_y} = 10$, $l_0 = 10^{-3}$ см, $T = 540$ К, $p_u = 9,95 \cdot 10^{-6}$ тор, $p_v = 20,1 \cdot 10^{-5}$ тор, $\tilde{y} = 0,4$.

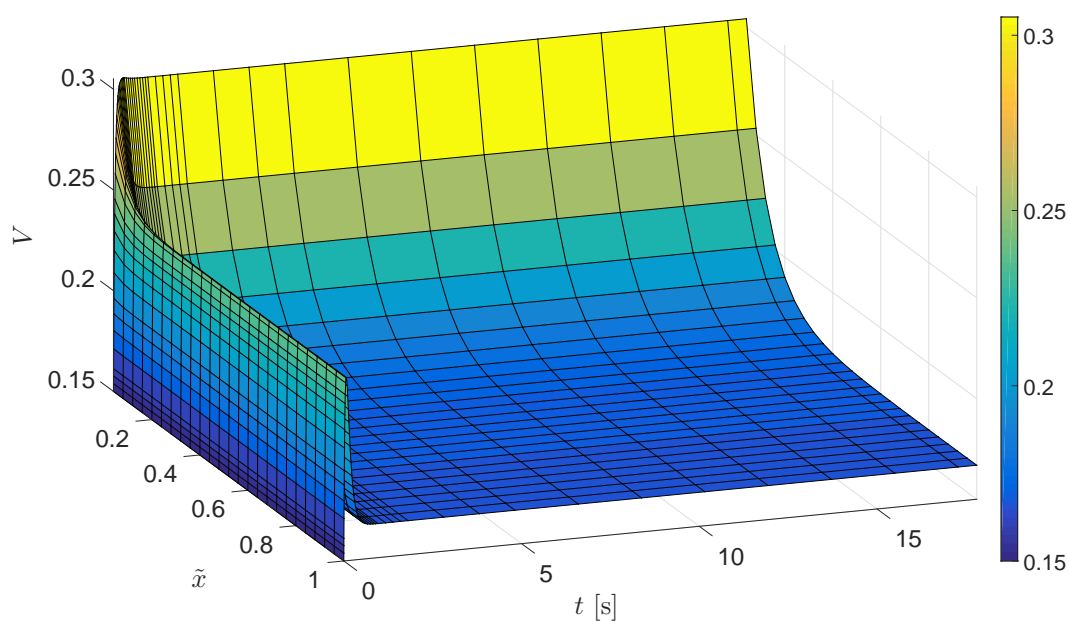


Рис. 3.38: Залежність величини поверхневого покриття О при $\frac{D_x}{D_y} = 10$, $l_0 = 10^{-3}$ см, $T = 540$ К, $p_u = 9,95 \cdot 10^{-6}$ тор, $p_v = 20,1 \cdot 10^{-5}$ тор, $\tilde{y} = 0,4$.

Автоколивного режиму для моделі (3.6) не спостерігаємо.

Така бістабільна поведінка реакції окиснення CO на поверхні Pt(111), коли система переходить від стійкого стану з високою каталітичної активністю до іншого стійкого стану з низькою каталітичною активністю, узгоджується з експериментальними дослідженнями [22, 56].

Перехід в стаціонарний режим супроводжується зменшенням виходу реакції, тому при практичному конструюванні поверхні каталізатора слід використовувати кристаліти з робочою гранню (110), оскільки на останній можливий автоколивний режим хімічної реакції окиснення CO.

3.4 Висновки до розділу 3

Удосконалено програмне забезпечення для числового розв'язування жорстких систем диференціальних рівнянь, яке призначене для проведення числового дослідження, поглибленого аналізу та візуалізації реакційно-дифузійних процесів каталітичного окиснення на базі запропонованої двовимірної математичної моделі оксидації CO на поверхні Pt-каталізатора.

Із застосуванням зазначеного програмного продукту проведено числовий аналіз запропонованої моделі для випадку миттєвої та скінченної десорбції продукту реакції CO₂. В обох випадках отримано просторово-часові періодичні хімічні коливання поверхневих покриттів CO, O та частки поверхні неперестроєної структури (1×1). Встановлено, що скінченність швидкості десорбції CO₂ (для випадку $\frac{k_3}{k_2} \sim 10^2$) незначно впливає як на область стійкості реакції, так і на характер коливної поведінки (відхилення складає не більше 9%). Тому при моделюванні окиснення CO на поверхні Pt-каталізатора десорбцію CO₂ можна вважати миттєвою.

Проведено математичне моделювання процесу окиснення CO на поверхні Pt(111), яка, на відміну від грані (110), не перебудовується під дією адсорбованого CO і є стійкою у структурі (1×1). Досліджено області стійкості реакції, умови виникнення нестійкості Хопфа і Тюрінга. Встановлено, що для парціальних тисків $p_u, p_v \sim 10^{-5}$ тор система є стійкою, а тому області автоколивного режиму (спричиненого нестійкістю Хопфа) для заданих параметрів моделі не існує. Умови виникнення біфуркації Тюрінга

не виконуються. Отримано експериментально спостережувану на Pt(111) бістабільну поведінку каталітичної реакції окиснення CO, коли система переходить від стійкого стану з високою каталітичною активністю до іншого стійкого стану з низькою каталітичною активністю.

РОЗДІЛ 4

Моделювання впливу неоднорідності поверхні та температури каталізатора на процес оксидації чадного газу

4.1 Вплив температури підкладу каталізатора на процес окиснення CO

Система (2.19) – модель процесу окиснення чадного газу на поверхні Pt(110) для ізотермічного випадку. Хоча температура T каталізатора виступає зовнішнім параметром моделі, оскільки входить у рівняння залежностей (2.9) для коефіцієнтів швидкостей реакції (k_1), десорбції CO (k_2) та структурного переходу (k_4), проте все ж вважається постійною $T = const$.

Однак для тонкоплівкових каталізаторів тепло, яке генерується при хімічних процесах, може динамічно змінювати температуру каталізатора [65]. Навіть незначні зміни можуть суттєво вплинути на динаміку окиснення CO. Тому при побудові моделі доречно проаналізувати також умови теплової рівноваги, що дають можливість зрозуміти характерні часові і просторові масштаби температурного поля, яке може впливати на перебіг реакції.

У феноменологічному формулюванні [65] рівняння теплового балансу включає в себе теплопровідність та тепловиділення при реакції окиснення і є таким:

$$\begin{aligned}
c_p \rho \frac{\partial T}{\partial t} = & \kappa_{cond} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right) - 2n_{sites} \Delta H_{u,ads} p_u \kappa_u s_u^0 \left(1 - \left(\frac{u}{u_{sat}} \right)^3 \right) - \\
& - 2n_{sites} \Delta H_{v,ads} p_v \kappa_v (s_v^{1 \times 1} W + s_v^{1 \times 2} (1 - W)) \left(1 - \frac{u}{u_{sat}} - \frac{v}{v_{sat}} \right)^2 - \\
& - 2n_{sites} \Delta H_r k_1 uv - 2n_{sites} \Delta H_{des} k_2 u,
\end{aligned} \tag{4.1}$$

де c_p – теплоємність, ρ – густина, κ_{cond} – теплопровідність Pt-катализатора.

Кожен з останніх трьох доданків у рівнянні (4.1) включає в себе добуток швидкості зміни покриття за одиницю часу, числа активних вузлів n_{sites} (в молях), що відповідає 100% покриття, та енергії, яка виділяється під час кожного елементарного процесу.

Число активних вузлів на 1 см² поверхні Pt(110) змодельовано виразом [65]:

$$n_{sites} = \frac{1}{\sqrt{2} d^2 L N_A}, \tag{4.2}$$

де d – довжина ребра елементарної комірки кристалічної ґратки Pt, L – товщина активної поверхні, а N_A – число Авогадро.

Останній доданок у рівнянні (4.1) містить теплоту реакції ΔH_r , яку можна оцінити наступним чином [65]. Так, енергія адсорбції атома кисню – це половина адсорбції молекули O₂ (відносний рівень) або половина теплоти адсорбції молекули $\Delta H_{O_2,f}$, тобто $\Delta H_{O,ads} = -54$ ккал·моль⁻¹ [65, 96]. Для чадного газу теплота утворення складає $\Delta H_{CO,f} = -26,42$ ккал·моль⁻¹, а теплота адсорбції збігається з енергією активації $\Delta H_{O,ads} = -E_{CO,des} = -38$ ккал·моль⁻¹. Теплоту реакції можна оцінити як різницю ентальпій адсорбованих CO і O та ентальпії вуглекислого газу у газовій фазі:

$$\begin{aligned}
\Delta H_r = & \underbrace{\Delta H_{CO_2,f}}_{CO_2(\text{газ})} - \overbrace{\left(\frac{1}{2} \Delta H_{O_2,f} + \Delta H_{CO,f} + \Delta H_{CO,ads} + \Delta H_{O,ads} \right)}^{CO_{ads} + O_{ads}} = \\
= & -(94,05) - (0 + (-26,42) + (-38,00) + (-54,00)) = \\
= & 24,37 \text{ ккал·моль}^{-1}.
\end{aligned}$$

Тут для теплот формування $\Delta H_{O_2,f}$, $\Delta H_{CO,f}$ та $\Delta H_{CO_2,f}$ використані дані з [96].

Додатне значення для ΔH_r означає, що каталітична реакція на поверхні є ендотермічною. Процес, який головним чином виробляє тепло, – це адсорбція кисню, а не реакція на поверхні [65].

Схематичне зображення наведених розрахунків подано на рис.4.1. На цій схемі “спадання” означає вироблення тепла, а “зростання” – поглинання тепла. Адсорбція позначається суцільною лінією, яка з’єднує газоподібні та адсорбовані речовини, а реакція – подвійною стрілкою. Реакція на поверхні є ендотермічною:

$$\Delta H_r = \Delta H_{CO,f} + \Delta H_{CO,ads} + \Delta H_{O,ads} < \Delta H_{CO_2,f},$$

але весь процес – екзотермічний:

$$\Delta H_{CO,f} + \frac{1}{2}\Delta H_{O_2,f} > \Delta H_{CO_2,f}.$$

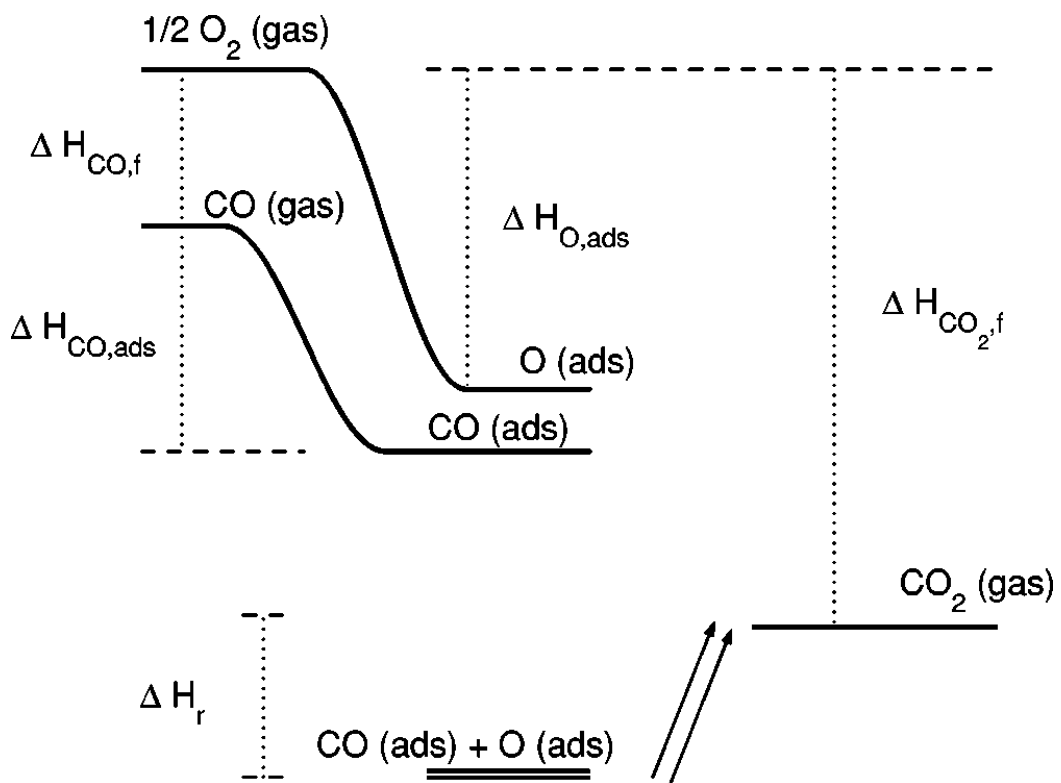


Рис. 4.1: Енергії для адсорбції O і CO та утворення продукту CO₂ при каталітичному окисненні CO на поверхні Pt каталізатора. Відтворено з [65].

Доповнивши рівняння (2.2), (2.3), (2.6) рівнянням теплового балансу (4.1), отримуємо двовимірну математичну модель процесу каталітичного окиснення чадного газу на поверхні Pt(110), яка враховує теплообмін з каталізатором, а

same:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial u}{\partial t} = p_u \kappa_u s_u^0 \left(1 - \left(\frac{u}{u_{sat}} \right)^3 \right) - k_1 uv - k_2 u + D_x \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + D_y \frac{\partial^2 u}{\partial y^2}, \\ \frac{\partial v}{\partial t} = p_v \kappa_v (s_v^{1 \times 1} W + s_v^{1 \times 2} (1 - W)) \left(1 - \frac{u}{u_{sat}} - \frac{v}{v_{sat}} \right)^2 - k_1 uv, \\ \frac{\partial W}{\partial t} = \frac{k_4}{1 + \exp \left(\frac{u_0 - \frac{u}{u_{sat}}}{\delta u} \right)} - k_4 W, \\ c_p \rho \frac{\partial T}{\partial t} = \kappa_{cond} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right) - \\ - 2n_{sites} \Delta H_{u,ads} p_u \kappa_u s_u^0 \left(1 - \left(\frac{u}{u_{sat}} \right)^3 \right) - \\ - 2n_{sites} \Delta H_{v,ads} p_v \kappa_v (s_v^{1 \times 1} W + s_v^{1 \times 2} (1 - W)) \left(1 - \frac{u}{u_{sat}} - \frac{v}{v_{sat}} \right)^2 - \\ - 2n_{sites} \Delta H_r k_1 uv - 2n_{sites} \Delta H_{des} k_2 u. \end{array} \right. \quad (4.3)$$

Модель (4.3) дозволяє врахувати:

- двовимірність поверхні, на якій проходить реакція каталітичного окиснення;
- перебудову структури поверхні Pt-каталізатора в процесі окиснення CO;
- вплив температури підкладу каталізатора на реакцію окиснення.

Для числового дослідження систему (4.3) потрібно знерозмірити. Використаємо введені раніше в (2.11)–(2.12) знерозмірені величини:

$$U = \frac{u}{u_{sat}}, \quad V = \frac{v}{v_{sat}}, \quad \tilde{x} = \frac{x}{l_0}, \quad \tilde{y} = \frac{y}{l_0}, \quad \tilde{t} = \frac{t}{t_c} \quad (4.4)$$

і підстановку:

$$T = T_r \tilde{T}, \quad (4.5)$$

де T_r – температура, при якій реакція окиснення CO має найбільший вихід продукту CO₂, $T_r = 540$ K.

Тоді у знерозміреній формі система (4.3) матиме наступний вигляд:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial U}{\partial \tilde{t}} = \frac{v_{sat}}{u_{sat}} (1 - U^3) - \tilde{k}_1 v_{sat} UV - \tilde{k}_2 U + \tilde{D}_x \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \tilde{x}^2} + D_0 \frac{\partial^2 U}{\partial \tilde{y}^2} \right), \\ \frac{\partial V}{\partial \tilde{t}} = \tilde{p}_v (s_v^{1 \times 1} W + s_v^{1 \times 2} (1 - W)) (1 - U - V)^2 - \tilde{k}_1 u_{sat} UV, \\ \frac{\partial W}{\partial \tilde{t}} = \frac{\tilde{k}_4}{1 + \exp\left(\frac{u_0 - U}{\delta u}\right)} - \tilde{k}_4 W, \\ \frac{\partial \tilde{T}}{\partial \tilde{t}} = \tilde{\kappa}_{cond} \left(\frac{\partial^2 \tilde{T}}{\partial \tilde{x}^2} + \frac{\partial^2 \tilde{T}}{\partial \tilde{y}^2} \right) - \Delta \tilde{H}_{u,ads} v_{sat} (1 - U^3) - \\ - \Delta \tilde{H}_{v,ads} \tilde{p}_v v_{sat} (s_v^{1 \times 1} W + s_v^{1 \times 2} (1 - W)) (1 - U - V)^2 - \\ - \Delta \tilde{H}_r \tilde{k}_1 u_{sat} v_{sat} UV - \Delta \tilde{H}_{des} \tilde{k}_2 u_{sat} U. \end{array} \right. \quad (4.6)$$

Тут

$$\tilde{\kappa}_{cond} = \frac{\kappa_{cond} t_c}{c_p \rho l_0^2}, \quad \Delta \tilde{H}_j = \frac{2n_{sites}}{c_p \rho T_r} \Delta H_j, \quad j = \{(u, ads), (v, ads), des, r\},$$

а величини \tilde{k}_i ($i = 1, 2, 4$), \tilde{p}_v , \tilde{D}_x , D_0 визначені в (2.15)–(2.17).

Опишемо кінетичні параметри отриманої моделі (4.6).

Термодинамічні властивості платини, такі як теплопровідність, густина і питома теплоємність, загальновідомі: $\kappa_{cond} = 0,00017113$ ккал·с⁻¹·К⁻¹, $\rho = 21,45$ см⁻³, $c_p = 0,00003107$ ккал·г⁻¹·К⁻¹ [74].

Довжина ребра d елементарної комірки кристалічної ґратки для Pt співпадає з періодом ґратки для неперебудованої структури (1×1) $a = 3.92$ Å, і тому $d = 392,42 \cdot 10^{-10}$ см.

Система (4.6) – це система чотирьох нелінійних рівнянь в частинних похідних, числовий розв'язок якої знайдемо з використанням програмного продукту, код якого наведений у Додатку А.

Система (4.6) визначена в замкнутій області:

$$\bar{\Omega} = \{0 \leq \tilde{x} \leq 1, \quad 0 \leq \tilde{y} \leq 1\}.$$

Початкові умови:

$$U(\tilde{x}, \tilde{y}, 0) = U_0, \quad V(\tilde{x}, \tilde{y}, 0) = V_0, \quad (\tilde{x}, \tilde{y}) \in \Omega,$$

$$W(\tilde{x}, \tilde{y}, 0) = W_0, \quad T(\tilde{x}, \tilde{y}, 0) = T_0, \quad (\tilde{x}, \tilde{y}) \in \Omega,$$

та крайові умови:

$$U(0, \tilde{y}, \tilde{t}) = U_0, \quad \frac{\partial U(1, \tilde{y}, \tilde{t})}{\partial \tilde{x}} = 0, \quad \tilde{y} \in (0; 1), \quad \tilde{t} \in [0; \tau],$$

$$T(0, \tilde{y}, \tilde{t}) = T_0, \quad \frac{\partial T(1, \tilde{y}, \tilde{t})}{\partial \tilde{x}} = 0, \quad \tilde{y} \in (0; 1), \quad \tilde{t} \in [0; \tau],$$

$$U(\tilde{x}, 0, \tilde{t}) = U_0, \quad \frac{\partial U(\tilde{x}, 1, \tilde{t})}{\partial \tilde{x}} = 0, \quad \tilde{x} \in (0; 1), \quad \tilde{t} \in [0; \tau].$$

$$T(\tilde{x}, 0, \tilde{t}) = T_0, \quad \frac{\partial T(\tilde{x}, 1, \tilde{t})}{\partial \tilde{x}} = 0, \quad \tilde{x} \in (0; 1), \quad \tilde{t} \in [0; \tau].$$

За початкове значення T_0 вибираємо температуру, при якій проходить реакція каталітичного окиснення СО на поверхні Pt, $T_0 = 540$ К.

Величини параметрів, що використовувалися в числових розрахунках, наведені в табл. 4.1.

Табл. 4.1: Параметри математичної моделі (4.6)

	Параметр	Позначення	Величина
Pt(110)	Товщина	L	$\sim 1,0 \cdot 10^{-5}$ см
	Густина	ρ	$21,45$ см $^{-3}$
	Теплоємність	c_p	$0,00003107$ ккал \cdot г $^{-1}\cdot$ К $^{-1}$
	Теплопровідність	κ_{cond}	$0,00017113$ ккал \cdot с $^{-1}\cdot$ К $^{-1}$
	Період ґратки	d	$392,42 \cdot 10^{-10}$ см
Енергії	Теплоти формування	$\Delta H_{CO,f}$	$-26,42$ ккал \cdot моль $^{-1}$
		$\Delta H_{CO_2,f}$	$-94,05$ ккал \cdot моль $^{-1}$
		$\Delta H_{O_2,f}$	0 ккал \cdot моль $^{-1}$
	Теплоти адсорбції	$\Delta H_{u,ads}$	-38 ккал \cdot моль $^{-1}$
		$\Delta H_{v,ads}$	-54 ккал \cdot моль $^{-1}$
Ентальпія реакції	ΔH_r	$24,37$ ккал \cdot моль $^{-1}$	
Інші	Температура реакції	T_r	540 К
	Число Авогадро	N_A	$6,0221367 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$

На рис. 4.2–4.5 зображено розраховану для моделі (4.6) динаміку залежності величини поверхневих покриттів СО та О, частки поверхні неперестроєваної структури (1 \times 1) та відхилення температури підкладу $\tilde{T}(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{t})$ від початкового значення T_0 при заданому співвідношенні

дифузійних коефіцієнтів $\frac{D_x}{D_y} = 10$, парціальних тисках $p_u = 2,25 \cdot 10^{-5}$ тор, $p_v = 5,08 \cdot 10^{-5}$ тор та фіксованому значенні координати $\tilde{y} = 0,4$.

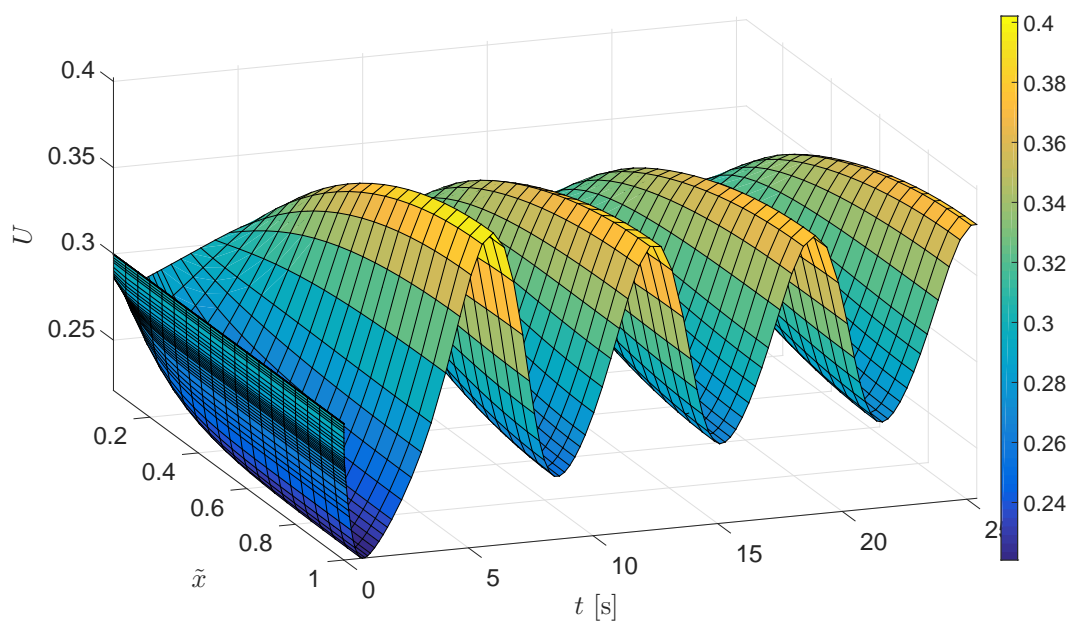


Рис. 4.2: Залежність величини поверхневого покриття СО при $\frac{D_x}{D_y} = 10$, $l_0 = 10^{-3}$ см, $p_u = 2,25 \cdot 10^{-5}$ тор, $p_v = 5,08 \cdot 10^{-5}$ тор, $\tilde{y} = 0,4$.

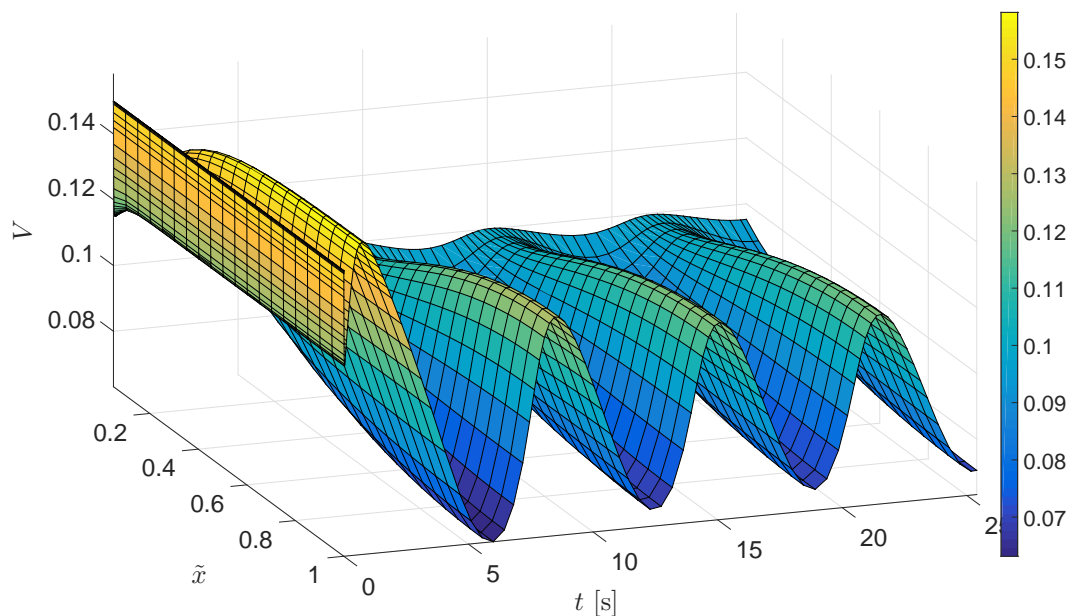


Рис. 4.3: Залежність величини поверхневого покриття О при $\frac{D_x}{D_y} = 10$, $l_0 = 10^{-3}$ см, $p_u = 2,25 \cdot 10^{-5}$ тор, $p_v = 5,08 \cdot 10^{-5}$ тор, $\tilde{y} = 0,4$.

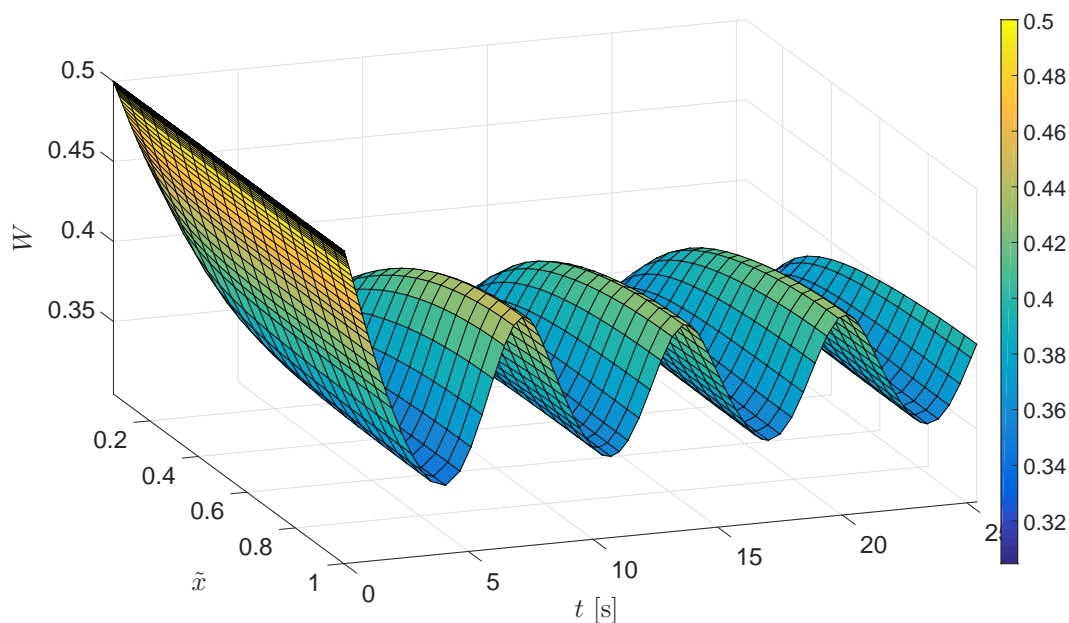


Рис. 4.4: Залежність частки поверхні неперебудованої структури (1×1) при $\frac{D_x}{D_y} = 10$, $l_0 = 10^{-3}$ см, $p_u = 2,25 \cdot 10^{-5}$ тор, $p_v = 5,08 \cdot 10^{-5}$ тор, $\tilde{y} = 0,4$.

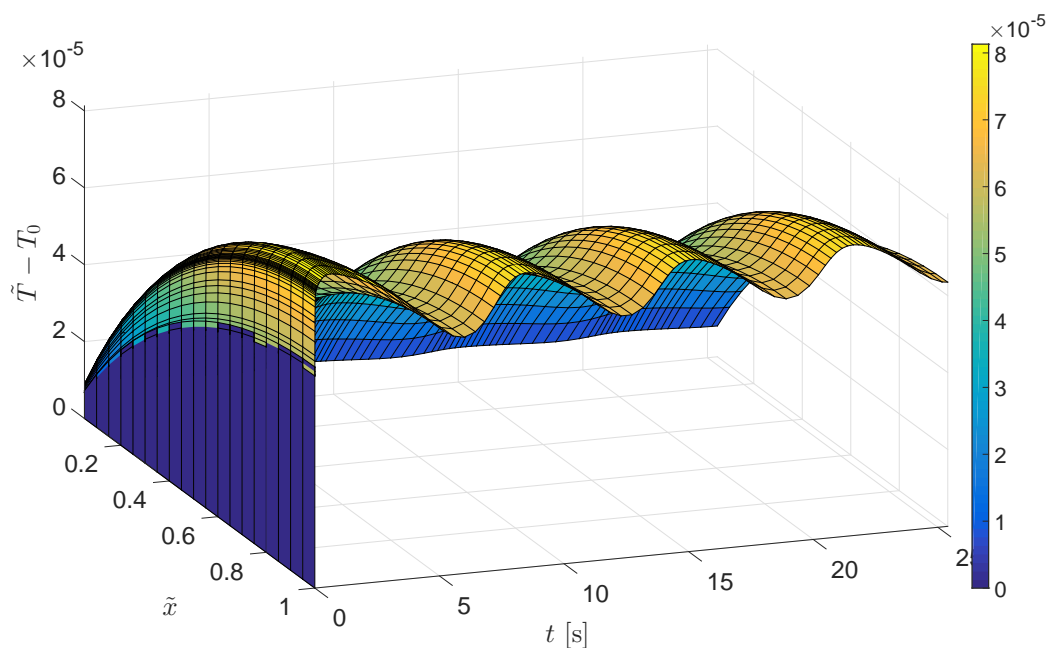


Рис. 4.5: Залежність температури $\tilde{T}(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{t}) - T_0$ при $\frac{D_x}{D_y} = 10$, $l_0 = 10^{-3}$ см, $p_u = 2,25 \cdot 10^{-5}$ тор, $p_v = 5,08 \cdot 10^{-5}$ тор, $\tilde{y} = 0,4$.

Бачимо, що розрахована динаміка залежності поверхневих покриттів $U(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{t})$, $V(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{t})$ і частки поверхні неперебудованої структури (1×1) $W(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{t})$ зберігає яскраву осциляційну поведінку. При цьому поведінка

$\tilde{T}(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{t})$ має коливний характер з періодом, який співпадає з періодом зміни покриттів $U(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{t})$ і $V(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{t})$. Однак залежність $\tilde{T}(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{t})$ від координати \tilde{y} є слабкою і незначно змінюється зі зміною співвідношення $\frac{D_x}{D_y}$.

Порівнюючи результати числового аналізу моделі (4.6) та моделі (2.37) без урахування рівняння для зміни температури підкладу каталізатора (ізотермічний випадок) при заданих зовнішніх параметрах ($p_u = 2,25 \cdot 10^{-5}$ тор, $p_v = 5,08 \cdot 10^{-5}$ тор), видно, що амплітудні значення покриттів U_{max} , U_{min} , V_{max} , V_{min} та період осциляцій τ_0 для двох моделей відрізняються дуже мало: відхилення складає не більше 2% (див. табл. 4.2), що не перевищує точності моделі.

Табл. 4.2: Порівняння результатів числового аналізу моделі (4.6) та моделі (2.37) при $p_u = 2,25 \cdot 10^{-5}$ тор, $p_v = 5,08 \cdot 10^{-5}$ тор, $\tilde{y} = 0,4$.

	Модель (4.6) (температура змінна)	Модель (2.37) (температура стала)
U_{max}	0,3854	0,3850
U_{min}	0,2573	0,2582
V_{max}	0,1296	0,1289
V_{min}	0,0684	0,0686
τ_0	6,6262	6,4853

Отже, при моделюванні окиснення чадного газу на поверхні Pt-каталізатора температуру T підкладу можна вважати сталою і враховувати її вплив лише через залежності для коефіцієнтів швидкостей реакції (k_1), десорбції CO (k_2) та структурного переходу (k_4) згідно (2.9), тобто використовувати простішу для числового аналізу модель (2.37).

4.2 Вплив огранювання поверхні каталізатора на процес окиснення CO

Під час каталітичного окиснення чадного газу на Pt-каталізаторі початково плоскі грані поверхні Pt(110) можуть перебудовуватися до нових орієнтацій, утворюючи фацети, а за певних умов проходження хімічної

реакції – нові кристалічні грані (див. Розділ 1). Такі структурні зміни поверхні катализатора суттєво впливають на його характеристики і супроводжуються зростанням каталітичної активності, особливо відносно кисню. Тому при побудові математичної моделі окиснення CO на поверхні Pt доцільно, крім всього іншого, також враховувати вплив процесів огранювання поверхні катализатора на перебіг реакції.

Ступінь огранювання поверхні Z є наслідком протистояння між формуванням нових кристалічних граней (рушійною силою для якого є вільна енергія реакції) та термічним відпалом, для якого термодинамічно переважають плоскі поверхні. Тому часову залежність Z змодельємо наступним рівнянням [2]:

$$\frac{\partial Z}{\partial t} = k_5 uvW (1 - Z) - k_6 Z (1 - u), \quad (4.7)$$

де k_5 , k_6 – коефіцієнти, які характеризують відповідно швидкості формування граней та термічного відпалу.

Рівняння (4.7) описує зміну ступеня огранювання Z під впливом хімічної реакції окиснення між адсорбованими CO і O на неперебудованій (1×1) поверхні та температури підкладу, підвищення якої разом з високими покриттями CO сповільнює процес формування нових кристалічних граней.

Швидкість формування граней k_5 є сталою і не залежить від температури катализатора T [97], тоді як коефіцієнт швидкості термічного відпалу k_6 змінюється зі зміною T згідно рівняння Арреніуса:

$$k_6 = k_6(T) = k_6^0 \exp\left(-\frac{E_6}{RT}\right), \quad (4.8)$$

де k_6^0 – коефіцієнт, який не залежить від температури; E_6 – енергія активації термічного відпалу.

Коефіцієнт налипання кисню s_v^0 значно збільшується на ограненій поверхні (див. Розділ 1), тому в рівнянні (2.8) для s_v^0 додамо ще один доданок, який описує таке зростання:

$$s_v^0 = s_v^{1 \times 1} W + s_v^{1 \times 2} (1 - W) + s_v^{(3)} Z. \quad (4.9)$$

Тут $s_v^{(3)}$ – зростання коефіцієнту налипання кисню на поверхні катализатора при максимальному ступені огранювання $Z = 1$.

Доповнивши рівняння (2.2), (2.3), (2.6) рівнянням для зміни ступеня огранювання (4.7), отримуємо наступну систему:

$$\begin{cases} \frac{\partial u}{\partial t} = p_u \kappa_u s_u^0 \left(1 - \left(\frac{u}{u_{sat}} \right)^3 \right) - k_1 uv - k_2 u + D_x \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + D_y \frac{\partial^2 u}{\partial y^2}, \\ \frac{\partial v}{\partial t} = p_v \kappa_v \left(s_v^{1 \times 1} W + s_v^{1 \times 2} (1 - W) + s_v^{(3)} Z \right) \left(1 - \frac{u}{u_{sat}} - \frac{v}{v_{sat}} \right)^2 - k_1 uv, \\ \frac{\partial W}{\partial t} = \frac{k_4}{1 + \exp \left(\frac{u_0 - \frac{u}{u_{sat}}}{\delta u} \right)} - k_4 W, \\ \frac{\partial Z}{\partial t} = k_5 uv W (1 - Z) - k_6 Z (1 - u), \end{cases}$$

яка складає математичну модель процесу окиснення чадного газу на поверхні Pt-каталізатора і враховує:

- двовимірність поверхні, на якій проходить реакція каталітичного окиснення;
- структурну перебудову наноструктури поверхні Pt-каталізатора в процесі окиснення CO;
- зміни в структурі поверхні каталізатора, пов'язані з формуванням нових кристалічних граней.

Як і в попередніх випадках, знерозмірно отриману систему, використовуючи безрозмірні величини (4.4):

$$\begin{cases} \frac{\partial U}{\partial \tilde{t}} = \frac{v_{sat}}{u_{sat}} (1 - U^3) - \tilde{k}_1 v_{sat} UV - \tilde{k}_2 U + \tilde{D}_x \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \tilde{x}^2} + D_0 \frac{\partial^2 U}{\partial \tilde{y}^2} \right), \\ \frac{\partial V}{\partial \tilde{t}} = \tilde{p}_v \left(s_v^{1 \times 1} W + s_v^{1 \times 2} (1 - W) + s_v^{(3)} Z \right) (1 - U - V)^2 - \tilde{k}_1 u_{sat} UV, \\ \frac{\partial W}{\partial \tilde{t}} = \frac{\tilde{k}_4}{1 + \exp \left(\frac{u_0 - U}{\delta u} \right)} - \tilde{k}_4 W, \\ \frac{\partial Z}{\partial \tilde{t}} = \tilde{k}_5 u_{sat} v_{sat} UVW (1 - Z) - \tilde{k}_6 Z (1 - u_{sat} U). \end{cases} \quad (4.10)$$

Тут

$$\tilde{k}_5 = k_5 t_c, \quad \tilde{k}_6 = k_6 t_c \quad - \quad (4.11)$$

безрозмірні коефіцієнти швидкостей відповідних процесів.

Опишемо кінетичні параметри моделі (4.10). Швидкість формування нових кристалічних граней є сталою і складає: $k_5 = k_5^0 = 0,03 \text{ с}^{-1}$ [2, 97]. Швидкість термічного відпалу, k_6 , залежить від температури і визначається значеннями передекспоненційного множника $k_6^0 = 2,65 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$ та енергії активації $E_6 = 20 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ [2, 97]. Зростання коефіцієнту налипання кисню $s_v^{(3)}$ на поверхні Pt-катализатора при максимальному ступені огранювання $Z = 1$ становить 0,2 [2]. Величини наведених параметрів подані в табл. 4.3.

Табл. 4.3: Параметри математичної моделі (4.10)

	Параметр	Позначення	Величина
Грані	Швидкість формування граней	k_5	$0,03 \text{ с}^{-1}$
	Швидкість термічного відпалу	k_6^0	$2,65 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$
		E_6	$20 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$
	Коефіцієнт налипання кисню	$s_v^{(3)}$	0,2

На рис. 4.6–4.9 зображено розраховану для моделі (4.10) динаміку залежності величини поверхневих покриттів СО та О, частки поверхні неперевбудованої структури (1×1) та ступеня огранювання при заданому співвідношенні дифузійних коефіцієнтів $\frac{D_x}{D_y} = 10$.

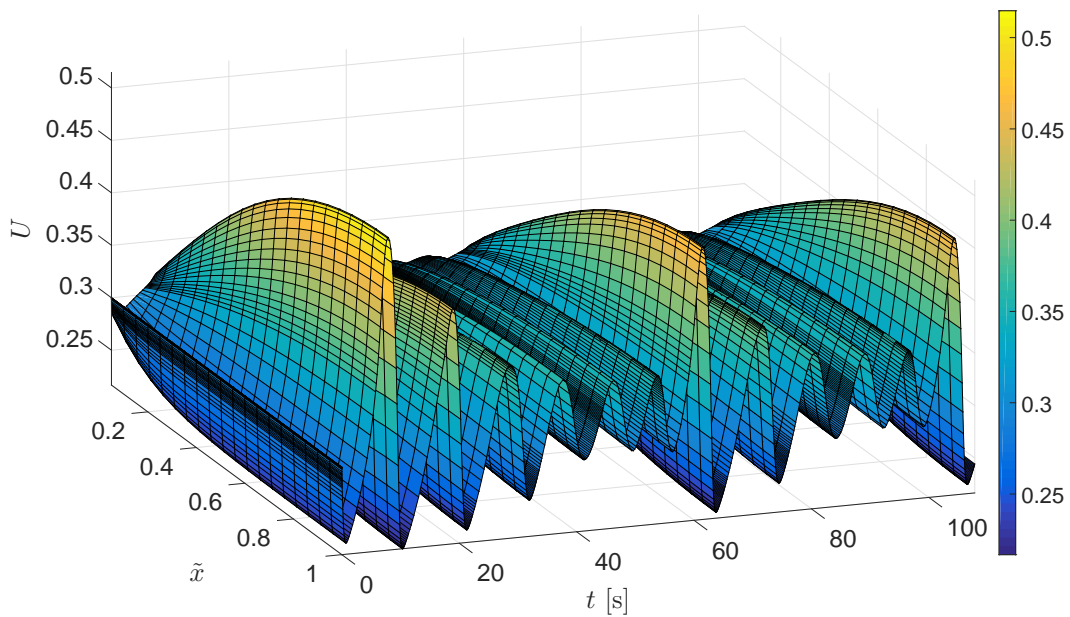


Рис. 4.6: Залежність величини поверхневого покриття СО при $\frac{D_x}{D_y} = 10$, $l_0 = 10^{-3} \text{ см}$, $p_u = 2,65 \cdot 10^{-5} \text{ тор}$, $p_v = 6,4 \cdot 10^{-5} \text{ тор}$, $\tilde{y} = 0,1$.

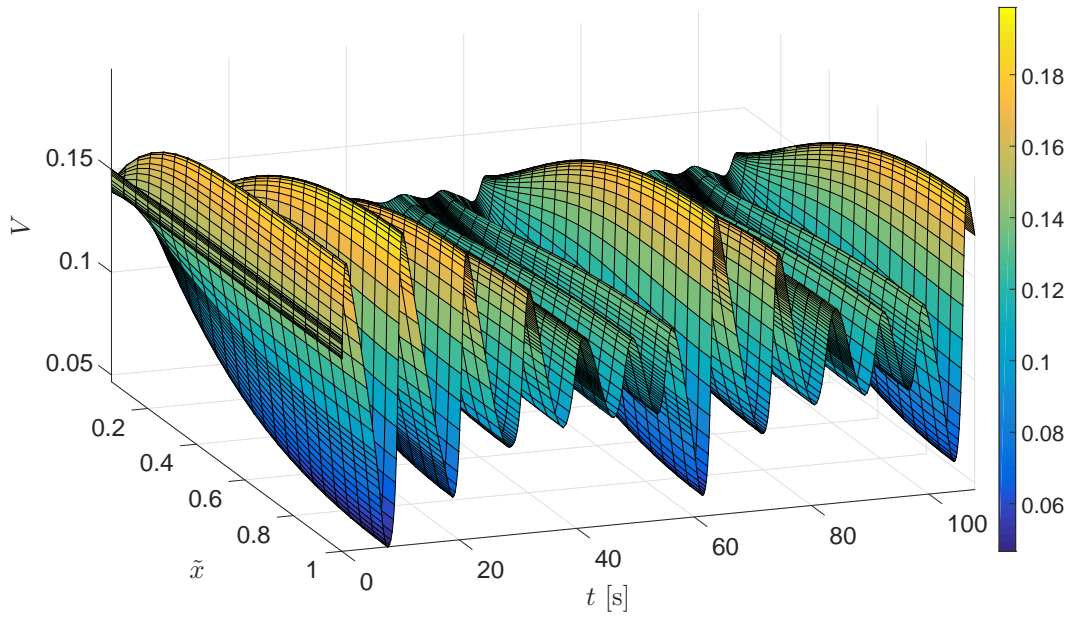


Рис. 4.7: Залежність величини поверхневого покриття O при $\frac{D_x}{D_y} = 10$, $l_0 = 10^{-3}$ см, $p_u = 2,65 \cdot 10^{-5}$ тор, $p_v = 6,4 \cdot 10^{-5}$ тор, $\tilde{y} = 0,1$.

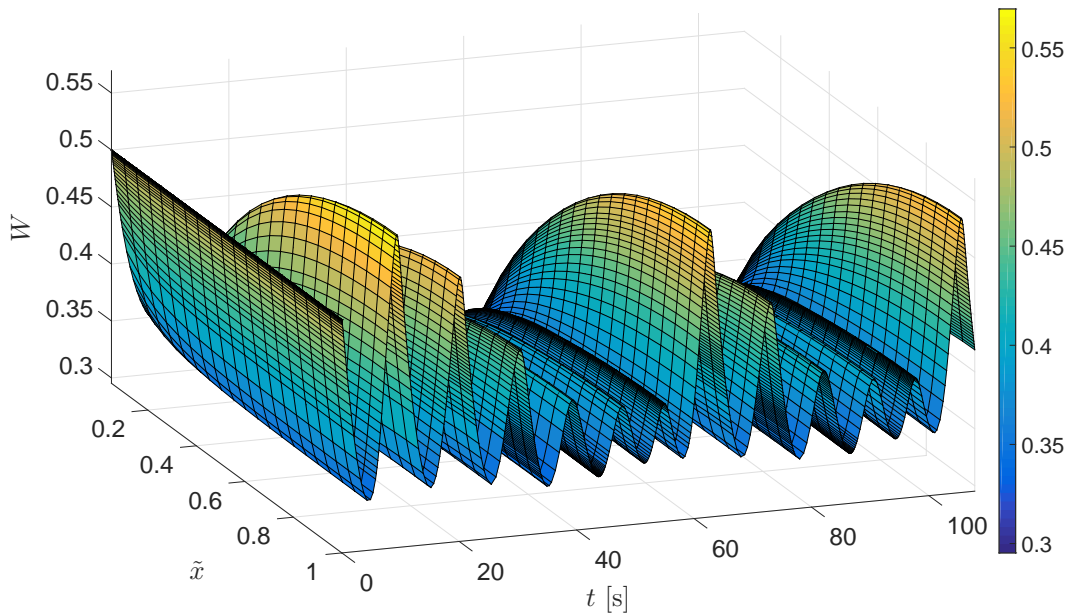


Рис. 4.8: Залежність частки поверхні неперебудованої структури (1×1) при $\frac{D_x}{D_y} = 10$, $l_0 = 10^{-3}$ см, $p_u = 2,65 \cdot 10^{-5}$ тор, $p_v = 6,4 \cdot 10^{-5}$ тор, $\tilde{y} = 0,1$.

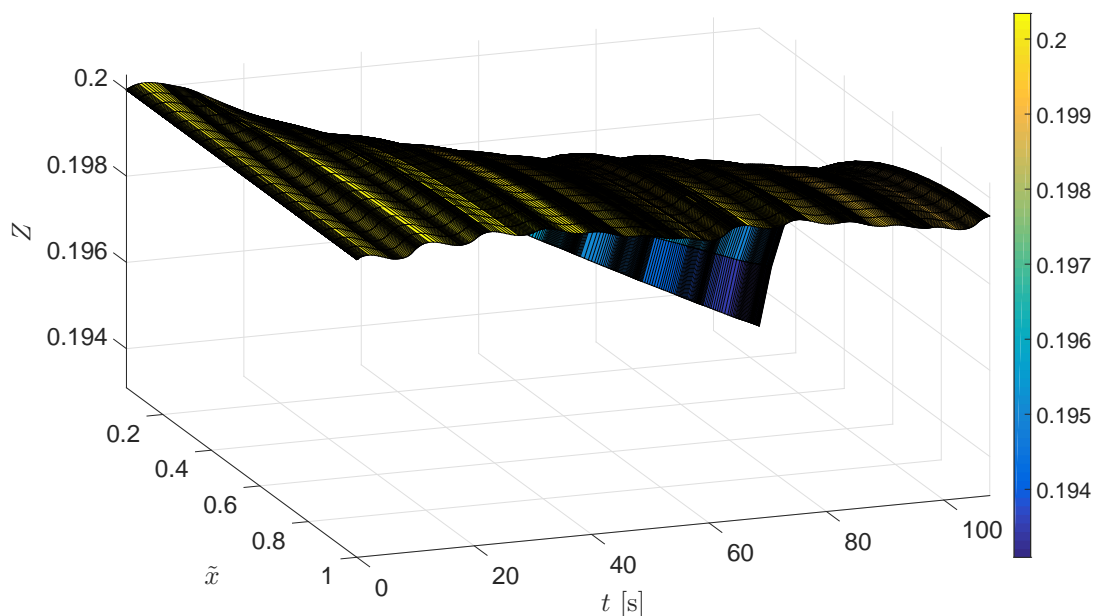


Рис. 4.9: Залежність величини ступеня огранювання $Z(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{t})$ при $\frac{D_x}{D_y} = 10$, $l_0 = 10^{-3}$ см, $p_u = 2,65 \cdot 10^{-5}$ тор, $p_v = 6,4 \cdot 10^{-5}$ тор, $\tilde{y} = 0,1$.

Незважаючи на те, що величина ступеня огранювання $Z(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{t})$ слабо залежить від часу і координат (див. рис. 4.9), все ж урахування утворення неоднорідностей на поверхні каталізатора, веде до появи тонкої структури коливної реакції – коливань змішаного режиму. Подібне чергування коливань різних великих і малих амплітуд (коливання змішаного режиму) пояснюється зміною кількості адсорбційних центрів на поверхні каталізатора та збільшенням коефіцієнту налипання кисню на ограненій поверхні.

4.3 Висновки до розділу 4

З використанням розроблених моделей досліджено вплив температури металевого підкладу на каталітичну оксидацію чадного газу. Встановлено, що врахування рівняння для зміни температури каталізатора незначно впливає на динаміку реакції (відхилення становить не більше 2%). Це дозволяє стверджувати, що при моделюванні окиснення СО на поверхні Pt-каталізатора температуру підкладу можна вважати сталою і враховувати її вплив лише

через відповідні залежності для параметрів моделі (коефіцієнтів швидкостей реакцій).

В рамках запропонованих математичних моделей проведено числове дослідження впливу нанонеоднорідностей поверхні каталізатора (починаючи від структурної перебудови, спричиненої адсорбатором, і завершуючи формуванням нових кристалічних граней) на процес окиснення СО. Показано, що структурні зміни поверхні Pt(110) суттєво впливають на характер коливного режиму реакції, викликаючи появу тонкої структури (коливань змішаного режиму), яка спостерігається експериментально, але яку не вдавалось передбачити іншими моделями.

Висновки

У дисертаційній роботі вирішено актуальне наукове завдання – побудови та дослідження математичних моделей реакційно-дифузійних процесів на поверхні металевих катализаторів та встановлення закономірностей впливу наноструктури поверхні на перебіг реакційно-дифузійних процесів.

При цьому отримано наступні наукові та практичні результати:

- Із застосуванням математичного апарату опису нерівноважних процесів (метод нерівноважного статистичного оператора Д. Зубарєва), обґрунтовано та побудовано математичну модель реакційно-дифузійних процесів для механізму Ленгмюра-Гіншелвуда (ЛН) на поверхні металевого катализатора, яка враховує особливості протікання хімічних реакцій типу окиснення на поверхні платини.
- Уперше на основі побудованої моделі розроблено континуальну математичну модель реакційно-дифузійних процесів окиснення чадного газу (CO) на двовимірній поверхні платинового катализатора, яка враховує скінченність швидкості десорбції продукту окиснення вуглекислого газу (CO₂) з поверхні катализатора.
- Для розробленої математичної моделі оксидації CO досліджено області стійкості стаціонарних розв'язків системи. Встановлено, що область коливного режиму звужується у порівнянні з одновимірним випадком і зсувається в область нижчих парціальних тисків CO і O₂. Отримано умови виникнення нестійкості Хопфа (автоколивного режиму) і показано, що для заданих параметрів моделі біфуркації Тюрінга не існує.
- Удосконалено програмне забезпечення для числового розв'язування жорстких систем диференціальних рівнянь, яке призначене для

проведення числового дослідження, поглибленого аналізу та візуалізації реакційно-дифузійних процесів каталітичного окиснення на базі розробленої двовимірної математичної моделі оксидації СО на поверхні Pt-каталізатора.

- Із застосуванням зазначеного програмного продукту проведено числовий аналіз розробленої моделі для випадку миттєвої та скінченної десорбції продукту реакції СО₂. В обох випадках отримано просторово-часові періодичні хімічні коливання поверхневих покриттів СО, О та частки поверхні неперебудованої структури (1×1). Встановлено, що скінченність швидкість десорбції СО₂ (для випадку $\frac{k_3}{k_2} \sim 10^2$) незначно впливає як на область стійкості реакції, так і на характер коливної поведінки. Тому при моделюванні окиснення СО на поверхні Pt-каталізатора десорбцію СО₂ можна вважати миттєвою.
- Проведено математичне моделювання процесу окиснення СО на поверхні Pt(111), для якої, на відміну від грані (110), нехарактерний структурний перехід. Досліджено області стійкості реакції, умови виникнення нестійкості Хопфа і Тюрінга. Встановлено, що для парціальних тисків $p_u, p_v \sim 10^{-5}$ тор система є стійкою, а тому області автоколивного режиму для заданих параметрів моделі не існує. Отримано якісне узгодження результатів числового моделювання з експериментальними дослідженнями реакції окиснення СО на Pt(111).
- Досліджено вплив температури металевого підкладу на каталітичну оксидацію чадного газу. Встановлено, що врахування рівняння для зміни температури каталізатора слабо впливає на якісну і кількісну поведінку реакції (відхилення становить не більше 2%). Це дає підстави твердити, що при моделюванні окиснення СО на поверхні Pt-каталізатора температуру підкладу можна вважати сталою і враховувати її вплив лише через відповідні залежності для параметрів моделі.
- У рамках розробленої математичної моделі проведено числове дослідження впливу нанонеоднорідностей поверхні каталізатора на процес окиснення СО. Показано, що структурні зміни поверхні Pt(110) суттєво

впливають на характер коливного режиму реакції, викликаючи появу тонкої структури (коливань змішаного режиму), яка спостерігається експериментально.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- [1] Реакційно-дифузійні процеси в системах “метал-газ”: Монографія / П. П. Костробій, М. В. Токарчук, Б. М. Маркович та ін. Львів : Видавництво НУ “Львівська політехніка”, 2009. 208 с.
- [2] Krischer K., Eiswirth M., Ertl G. Oscillatory CO oxidation on Pt(110): Modeling of temporal self-organization // J. Chem. Phys. 1992. Vol. 96, no. 12. P. 9161–9172.
- [3] Ziff R. M., Gulari E., Barshad Y. Kinetic phase transitions in an irreversible surface-reaction model // Phys. Rev. Lett. 1986. Vol. 56, no. 24. P. 2553–2556.
- [4] Kostrobij P., Ryzha I., Markovych B. Mathematical model of carbon monoxide oxidation: influence of the catalyst surface structure // Math. Model. Comput. 2018. Vol. 5, no. 2. P. 158–168.
- [5] Ryzha I., Matseliukh M. Carbon monoxide oxidation on the Pt-catalyst: modelling and stability // Math. Model. Comput. 2017. Vol. 4, no. 1. P. 96–106.
- [6] Kostrobij P., Ryzha I. Carbon monoxide oxidation on the catalyst surface: modeling and stability // Joint Conferences on Advanced Materials and Technologies: The 14th Conference on Functional and Nanostructured Materials (FNMA'17), The 7th International Conference on Physics of Disordered Systems (PDS'17), 25-29 September 2017, Lviv and Yaremche, Ukraine: Abstracts. Gdansk : Task Publishing, 2017. P. 89.
- [7] Kostrobij P., Ryzha I. Carbon monoxide oxidation on the catalytic surface: modeling and stability // Proceedings of the International Conference

“Ukrainian Conference on Applied Mathematics” dedicated to the 100th birth anniversary of Professor Olexandr Kostovski, 28-30, September, 2017. Lviv : PAIS, 2017. P. 64–66.

- [8] Костробій П., Рижа І. Моделювання окиснення чадного газу на поверхні металевого каталізатора: тонка структура коливної реакції // Інформаційні технології та комп'ютерне моделювання: матеріали Міжнародної науково-практичної конференції, м. Івано-Франківськ, 14-19 травня 2018 року. Івано-Франківськ : п. Голіней О. М., 2018. С. 238–241.
- [9] Костробій П., Рижа І. Тонка структура коливної реакції окиснення чадного газу на поверхні металевого каталізатора [Електронний ресурс] // Сучасні проблеми механіки та математики: збірник наукових праць у 3-х т. / Під ред. А. М. Самойленка, Р. М. Кушніра. Т. 2. Львів : Інститут прикладних проблем механіки і математики ім. Я. С. Підстригача НАН України, 2018. С. 141–142.
- [10] Kostrobij P., Ryzha I. Modeling of carbon monoxide oxidation process on the two-dimensional catalyst surface // Math. Model. Comput. 2016. Vol. 3, no. 2. P. 146–162.
- [11] Костробій П. П., Рижа І. А. Моделювання процесу оксидації чадного газу на плоскій поверхні каталізатора // “Інформатика та системні науки” (ІСН – 2017): матеріали VIII Всеукраїнської науково-практичної конференції за міжнародною участю (м. Полтава, 16-18 березня 2017 р.) / Під ред. О. О. Ємця. Полтава : ПУЕТ, 2017. С. 160–163.
- [12] Костробій П., Рижа І. Двовимірна математична модель реакції окислення чадного газу на поверхні платинового каталізатора // Інформаційні технології та комп'ютерне моделювання: матеріали Міжнародної науково-практичної конференції, м. Івано-Франківськ, 15-20 травня 2017 року. Івано-Франківськ : п. Голіней О. М., 2017. С. 323–326.
- [13] Костробій П., Рижа І. Моделювання впливу анізотропії каталізатора на процес оксидації чадного газу // Наукові праці Міжнародної

наукової конференції “Сучасні проблеми термомеханіки”. Львів : ІППММ ім. Я. С. Підстригача НАН України, 2016. С. 97–98.

- [14] Костробій П., Рижа І. Моделювання процесу оксидації чадного газу на двовимірній поверхні платиногого каталізатора // 13-та Відкрита наукова конференція Інституту прикладної математики та фундаментальних наук: Збірник матеріалів [PSC-IMFS-13], (Львів, 30-31 березня 2017 р.). Львів : В-во Тараса Сороки, 2017. С. 86–87.
- [15] Kostrobij P., Ryzha I. Two-dimensional mathematical model for carbon monoxide oxidation process on the platinum catalyst surface // Chem. Chem. Technol. 2018. Vol. 12, no. 4. P. 451–455.
- [16] Костробій П., Рижа І. Моделювання процесу оксидації чадного газу на поверхні платиногого каталізатора // Сучасні проблеми математичного моделювання, обчислювальних методів та інформаційних технологій: Матеріали міжнародної наукової конференції. Рівне : Червінко А. В., 2018. С. 58–61.
- [17] Kostrobij P., Ryzha I., Hnativ B. Modeling of the effect of carbon dioxide desorption on carbon monoxide oxidation process on platinum catalyst surface // Math. Model. Comput. 2018. Vol. 5, no. 1. P. 27–33.
- [18] Kostrobij P., Ryzha I. Carbon monoxide oxidation on platinum catalyst surface: accounting for the effect of carbon dioxide finite desorption // Eastwest Chemistry Conference, October 10-12, 2018, Lviv, Ukraine. Istanbul : Bros, 2018. P. 122.
- [19] Костробій П., Рижа І. Моделювання процесу оксидації чадного газу на двовимірній поверхні каталізатора // Мікро- та нано- неоднорідні матеріали: Моделі та експеримент. Матеріали Міжнародної наукової конференції, Львів, 17-18 вересня 2018 року. Львів : “Растр-7”, 2018. С. 16.
- [20] Костробій П., Рижа І. Окиснення чадного газу на поверхні платиногого каталізатора: вплив десорбції вуглекислого газу // 15-та відкрита наукова конференція Інституту прикладної математики та фундаментальних

наук: Збірник матеріалів і програма конференції [“PSC-IMFS-15”], (Львів, 13-14 листопада 2018 р.) / Національний університет “Львівська політехніка”. Львів : Вид-во Львівської політехніки, 2018. С. 22.

- [21] Рижа І. Моделювання оксидації чадного газу на поверхні платиного каталізатора у двовимірному випадку // Фіз.-мат. моделювання та інформ. технології. 2017. Т. 26. С. 83–89.
- [22] Imbihl R., Ertl G. Oscillatory kinetics in heterogeneous catalysis // Chemical Reviews. 1995. Vol. 95, no. 3. P. 697–733.
- [23] Evans J. W. Kinetic phase transitions in catalytic reaction models // Langmuir. 1991. Vol. 7, no. 11. P. 2514–2519.
- [24] Langmuir I. Part II. – Heterogeneous reactions. Chemical reactions on surfaces // Trans. Faraday Soc. 1922. Vol. 17. P. 607–620.
- [25] Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела. Том 1. М. : Мир, 1979. 458 с.
- [26] Kellogg G. L. Direct observations of the (1×2) surface reconstruction on the Pt(110) plane // Phys. Rev. Lett. 1985. Vol. 55, no. 20. P. 2168–2171.
- [27] Shiang K.-D., Tsong T. T. Energetics and atomic steps in the reconstruction of the Pt(110) surface // Phys. Rev. B. 1995. Vol. 51, no. 8. P. 5522–5525.
- [28] Sanchez Bodega P. Imaging and control of surface reactions : Doctoral thesis / P. Sanchez Bodega ; Technische Universität Berlin. 2008.
- [29] Mechanism of the CO-induced $(1 \times 2) - (1 \times 1)$ structural transformation of Pt(110) / T. Gritsch, D. Coulman, R. J. Behm, G. Ertl // Phys. Rev. Lett. 1989. Vol. 63, no. 10. P. 1086–1089.
- [30] The interaction of CO and Pt(100). I. Mechanism of adsorption and Pt phase transition / R. J. Behm, P. A. Thiel, P. R. Norton, G. Ertl // J. Chem. Phys. 1983. Vol. 78, no. 12. P. 7437–7447.

- [31] The interaction of CO and Pt(100). II. Energetic and kinetic parameters / R. J. Behm, P. A. Thiel, P. R. Norton, G. Ertl // J. Chem. Phys. 1983. Vol. 78, no. 12. P. 7448–7458.
- [32] Masel R. I. Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces. New York : Wiley, 1996. 818 p.
- [33] Blyholder G. Molecular orbital view of chemisorbed carbon monoxide // J. Chem. Phys. 1964. Vol. 68. P. 2772–2777.
- [34] Doyen G., Ertl G. Theory of carbon-monoxide chemisorption on transitionmetals // Surf. Sci. 1974. Vol. 43. P. 197–229.
- [35] Gasser R. P. H., Smith E. B. A surface mobility parameter for chemisorption // Chem. Phys. Lett. 1967. Vol. 1. P. 457–458.
- [36] The Pt(110) phase-transitions: A study by rutherford backscattering, nuclear microanalysis, LEED and thermal-desorption spectroscopy / T. E. Jackman, J. A. Davies, D. P. Jackson et al. // Surf. Sci. 1982. Vol. 120, no. 2. P. 389–412.
- [37] Comrie C. M., Lambert R. M. Chemisorption and surface structural chemistry of carbon monoxide on Pt(110) // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1. 1976. Vol. 72. P. 1659–1669.
- [38] McCabe R. W., Schmidt L. D. Adsorption of H₂ and CO on clean and oxidized (110) Pt // Surf. Sci. 1976. Vol. 60. P. 85–98.
- [39] Fair J., Madix R. J. Low and high coverage determinations of the rate of carbon monoxide adsorption and desorption from Pt(110) // J. Chem. Phys. 1980. Vol. 73, no. 7. P. 3480–3485.
- [40] Eiswirth M. Phänomene der Selbstorganisation bei der Oxidation von CO an Pt(110) : Ph. d. thesis / M. Eiswirth ; Ludwig-Maximilians-Universität. München, 1987.

- [41] Imbihl R., Ladas S., Ertl G. The co-induced $1 \times 2 \rightleftharpoons 1 \times 1$ phase transition of Pt(110) studied by leed and work function measurements // Surf. Science. 1988. Vol. 206, no. 3. P. L903–L912.
- [42] 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. Vol. 311, no. 3. P. 322–330.
- [43] Connors K. A. Chemical Kinetics: The Study of Reaction Rates in Solution. New York : VCH Publishers, 1990. 496 p.
- [44] The anatomy of reaction diffusion fronts in the catalytic oxidation of carbon monoxide on platinum (110) / A. J. Patchett, F. Meissen, W. Engel et al. // Surf. Sci. 2000. Vol. 454, no. 1. P. 341–346.
- [45] Hofmann P., Bare S. R., King D. A. Surface phase transitions in CO chemisorption on Pt{110} // Surf. Sci. 1982. Vol. 117, no. 1-3. P. 245–256.
- [46] Oxygen adsorption on Pt(110)-(1×2) and Pt(110)-(1×1) / N. Freyer, M. Kiskinova, G. Pirug, H.P. Bonzel // Surf. Sci. 1986. Vol. 166, no. 1. P. 206–220.
- [47] Wilf M., Dawson P. The adsorption and desorption of oxygen on the Pt(110) surface; A thermal desorption and LEED/AES study // Surf. Science. 1977. Vol. 65, no. 2. P. 399–418.
- [48] Langmuir I. The mechanism of the catalytic action of platinum in the reactions $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$ and $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ // Trans. Faraday Soc. 1922. Vol. 17. P. 621–654.
- [49] Imbihl R. Oscillatory reactions on single crystal surfaces // Progress in Surface Science. 1993. Vol. 44, no. 3. P. 185–343.
- [50] Norton P. R., Griffiths K., Bindner P. E. Interaction of O_2 with Pt(100): II. Kinetics and energetics // Surf. Science. 1984. Vol. 138, no. 1. P. 125–147.

- [51] Imbihl R. Turing Structures in Catalytic Surface Reactions: the Facetting of Pt(110) in $\text{CO} + \text{O}_2$ // *Modern Phys. Lett. B*. 1992. Vol. 6, no. 9. P. 493–505.
- [52] Ladas S., Imbihl R., Ertl G. Microfacetted of a Pt(110) surface during catalytic CO oxidation // *Surf. Science*. 1988. Vol. 197, no. 1-2. P. 153–182.
- [53] Ladas S., Imbihl R., Ertl G. Kinetic oscillations and facetting during the catalytic CO oxidation on Pt(110) // *Surf. Science*. 1988. Vol. 198, no. 1-2. P. 42–68.
- [54] Interaction of O_2 with Pt(100): I. Equilibrium measurements / K. Griffiths, T. E. Jackman, J. A. Davies, P. R. Norton // *Surf. Science*. 1984. Vol. 138, no. 1. P. 113–124.
- [55] Кафаров В. В., Дорохов И. Н. Системный анализ процессов химической технологии. М. : Наука, 1976. 500 с.
- [56] Steady and nonsteady rates of reaction in a heterogeneously catalyzed reaction: Oxidation of CO on platinum, experiments and simulations / M. Ehsasi, M. Matloch, O. Frank, J. H. Block // *J. Chem. Phys.* 1989. Vol. 91, no. 8. P. 4949–4960.
- [57] Evans J. W. Kinetic phase diagrams for the monomer-dimer surface reaction: Unification of mean-field and lattice-gas behavior // *J. Chem. Phys.* 1992. Vol. 97, no. 1. P. 572–577.
- [58] Kaukonen H.-P., Nieminen R. M. Computer simulations studies of the catalytic oxidation of carbon monoxide on platinum metals // *J. Chem. Phys.* 1989. Vol. 91, no. 7. P. 4380–4386.
- [59] Christmann K. Introduction to surface physical chemistry (Topics in physical chemistry). Ney York : Springer, 1991. 274 p.
- [60] Kinetic oscillations in the catalytic CO oxidation on Pt(100): Theory / R. Imbihl, M. P. Cox, G. Ertl et al. // *J. Chem. Phys.* 1985. Vol. 83, no. 4. P. 1578–1587.

- [61] Dissipative structures in the CO oxidation on Pt(100) / R. F. S. Andrade, D. Lima, G. Dewel, P. Borckmans // *J. Chem. Phys.* 1994. Vol. 100, no. 12. P. 9192–9204.
- [62] Theoretical modeling of spatiotemporal self-organization in a surface catalyzed reaction exhibiting bistable kinetics / M. Bär, C. Zülicke, M. Eiswirth, G. Ertl // *J. Chem. Phys.* 1992. Vol. 96, no. 11. P. 8595–8604.
- [63] Enhancement of surface activity in CO oxidation on Pt(110) through spatiotemporal laser actuation / L. Qiao, X. Li, I. G. Kevrekidis et al. // *Phys. Rev. E.* 2008. Vol. 77. P. 036214.
- [64] Бзовська І. С., Мриглод І. М. Поверхневі структури в каталітичній реакції окислення монооксиду вуглецю // *Укр. фіз. журн.* 2016. Т. 61, № 2. С. 140–148.
- [65] CO oxidation on thin Pt crystals: Temperature slaving and the derivation of lumped models / Y. Cisternas, P. Holmes, I. G. Kevrekidis, X. Li // *J. Chem. Phys.* 2003. Vol. 118, no. 7. P. 3312–3328.
- [66] Spiral waves in a surfacereaction: model calculations / M. Bär, N. Gottschalk, M. Eiswirth, G. Ertl // *J. Chem. Phys.* 1994. Vol. 100, no. 2. P. 1202–1214.
- [67] Kinetic oscillations in the catalytic co oxidation on pt(100): Computer simulations / P. Müller, K. Wetzl, M. Eiswirth, G. Ertl // *J. Chem. Phys.* 1986. Vol. 85, no. 9. P. 5328–5336.
- [68] Wu X.-G., Kapral R. Catalytic CO oxidation on Pt surfaces: a lattice-gas cellular automaton model // *Physica A.* 1992. Vol. 188, no. 1-3. P. 284–301.
- [69] Vlachos D. G., Schmidt L. D., Aris R. The effects of phase transitions, surface diffusion, and defects on surface catalyzed reactions: Fluctuations and oscillations // *J. Chem. Phys.* 1990. Vol. 93, no. 11. P. 8306–8313.

- [70] Korn G. A., Korn T. M. Mathematical handbook for scientists and engineers: definitions, theorems, and formulas for reference and review. Dover Publications, 2000. 1130 p.
- [71] Bertram M., Mikhailov A. S. Pattern formation on the edge of chaos: Mathematical modeling of CO oxidation on a Pt(110) surface under global delayed feedback // Phys. Rev. E. 2003. Vol. 67, no. 3. P. 036207.
- [72] Bzovska I. S., Mryglod I. M. Chemical oscillations in catalytic CO oxidation reaction // Condens. Matter Phys. 2010. Vol. 13, no. 3. P. 34801:1–5.
- [73] Bertram M. Controlling turbulence and pattern formation in chemical reactions : Ph.d. thesis / M. Bertram ; Technische Universität. Berlin, 2002.
- [74] Кухлинг Х. Справочник по физике: Пер. с нем. 2-е изд. М. : Мир, 1985. 520 с.
- [75] Vibrational properties of Au and Pt(110) surfaces deduced from rutherford backscattering data / T. E. Jackman, J. A. Davies, D. P. Jackson et al. // Surf. Sci. 1983. Vol. 126. P. 226–235.
- [76] Sundaram V. S., Dawson P. H. Oxygen on Pt(110): Thermal enhancement of electron stimulated desorption // Surf. Sci. 1984. Vol. 146. P. L593–L600.
- [77] Ducros R., Merrill R. P. The interaction of oxygen with Pt(110) // Surf. Sci. 1976. Vol. 55, no. 1. P. 227–245.
- [78] Lambert R. M. On the interpretation of LEED patterns due to CO adsorption on the (110) faces of Ni, Pd, Pt and Ir // Surf. Sci. 1975. Vol. 49, no. 1. P. 325–329.
- [79] Norton P. R., Davies J. A., Jackman T. E. Absolute coverages of CO and O on Pt(111); comparison of saturation CO coverages on Pt(100), (110) and (111) surfaces // Surf. Sci. 1982. Vol. 122. P. L593–L600.

- [80] Summary Abstract: Surface phases of clean, CO and NO covered Pt(110) / W. N. Unertl, T. E. Jackman, P. R. Norton et al. // J. Vacuum Sci. Technol. 1982. Vol. 20, no. 3.
- [81] Ferrer S., Bonzel H. P. The preparation, thermal stability and adsorption characteristics of the non-reconstructed Pt(110)-1×1 surface // Surf. Sci. 1982. Vol. 119, no. 2-3. P. 234–250.
- [82] Traveling waves in the CO oxidation on Pt(110): Theory / M. Falcke, M. Bär, H. Engel, M. Eiswirth // J. Chem. Phys. 1992. Vol. 97, no. 6. P. 4555.
- [83] Pedersen T. M., Xue Li W., Hammer B. Structure and activity of oxidized Pt(110) and α -PtO₂ // Phys. Chem. Chem. Phys. 2006. Vol. 8, no. 13. P. 1566–1574.
- [84] Catalytic CO oxidation on individual (110) domains of a polycrystalline Pt foil: Local reaction kinetics by PEEM / Ch. Spiel, D. Vogel, Y. Suchorski et al. // Catalysis Letters. 2011. Vol. 141, no. 5. P. 625–632.
- [85] Hoyle R. Pattern formation. New York : Cambridge University Press, 2006. 433 p.
- [86] Эльсгольц Л. Э. Дифференциальные уравнения и вариационное исчисления. М. : Книга по Требованию, 2012. 424 с.
- [87] Федорченко А. М. Теоретична механіка. К. : Вища школа, 1975. 516 с.
- [88] Kuznetsov Y. Elements of applied bifurcation theory. New York: Springer, 1995.
- [89] Kahoui M. E., Weber A. Deciding Hopf bifurcations by quantifier elimination in a software-component architecture // J. Symbolic Computation. 2000. Vol. 30, no. 2. P. 161–179.
- [90] Eiswirth R. M., Krischer K., Ertl G. Nonlinear dynamics in the CO-oxidation on Pt single crystal surfaces // Appl. Phys. A. 1990. Vol. 51, no. 2. P. 79–90.

- [91] A molecular beam investigation of the interactions of CO with a Pt(111) surface / C.T. Campbell, G. Ertl, H. Kuipers, J. Segner // Surf. Science. 1981. Vol. 107, no. 1. P. 207–219.
- [92] Ertl G., Neumann M., Streit K. M. Chemisorption of CO on the Pt(111) surface // Surf. Science. 1977. Vol. 64, no. 2. P. 393–410.
- [93] A molecular beam study of the adsorption and desorption of oxygen from a Pt(111) surface / C.T. Campbell, G. Ertl, H. Kuipers, J. Segner // Surf. Science. 1981. Vol. 107, no. 1. P. 220–236.
- [94] Gland J. L. Molecular and atomic adsorption of oxygen on the Pt(111) and Pt(S)-12 (111)×(111) surfaces // Surf. Science. 1980. Vol. 93, no. 2-3. P. 487–514.
- [95] Kinetics of the CO oxidation reaction on Pt(111) studied by in situ high-resolution x-ray photoelectron spectroscopy / M. Kinne, T. Fuhrmann, J. F. Zhu et al. // J. Chem. Phys. 2004. Vol. 120, no. 15. P. 7113–7122.
- [96] Maron S. H., Lando J. B. Fundamentals of physical chemistry. New York : MacMillan Publ. Comp. Inc., 1974. 853 p.
- [97] Sander M., Imbihl R. Conditions and kinetics of faceting of a Pt(110) surface during catalytic CO-oxidation // Surf. Science. 1991. Vol. 255, no. 1-2. P. 61–72.

Додаток А

Тексти комп'ютерних програм

А.1 Моделювання окиснення СО з миттєвою швидкістю десорбції СО₂

```
function Dx_Dy_Ryzha(M)

if nargin < 1 % nargin - кількість вхідних аргументів функції
M = 20; % число вузлів сітки по координаті
end
N = M*M;

tspan = [0; 500]; % часовий інтервал
upoch = 0.3; vpoch = 0.15; wpoch = 0.5;

y0 = [repmat(upoch,1,N);repmat(vpoch,1,N);repmat(wpoch,1,N)];
% y0 - вектор початкових умов

options = odeset('Vectorized','on','JPattern',jpattern(N,M));
% Властивість "JPattern" використовується для задання
% розрідженої матриці з 1 і 0, які показують розташування
% ненульових значень в матриці Якобі системи df/du.
% Властивість "Vectorized" означає, що функція f - векторна.

[t,y] = ode15s(@f,tspan,y0,options);
% -----
function dydt = f(t,y)
% Функція похідних dy/dt
Rgas = 19.87e-4; % універсальна газова стала
T0 = 540.0; % температура, при якій проходить реакція

pCO = 2.25e-5; pO2 = 5.0e-5; % парціальні тиски речовин
kCO = 4.2e+5; kO = 7.8e+5; % частота зіткнень з поверхнею

sCO = 1; % коефіцієнт налипання СО
s1x1 = 0.6; s1x2 = 0.4; % коефіцієнти налипання O
usat = 1; vsat = 0.8; % покриття насичення
u0 = 0.35; du = 1/0.05; % параметри структурного переходу
DCO = 1.2e-7; % коефіцієнт дифузії СО
R = 1.0;
```

```

l0 = 1.0e-3; % параметр розміру кристалу Pt
coef = 0.1; % Dy/Dx = 0.1..1

dx = R/(M+1); % крок по координаті

D = DCO/(l0^2);
c1 = pCO*kCO*sCO;
c8 = pO2*kO;
tc = vsat/c1;
c4 = 1/dx^2;

Kreac = tc*3.0e+6*exp(-10.00/Rgas/T0); % k1(T)
KdesCO = tc*2.00e+16 * exp(-38.00/Rgas/T0); % k2(T)
k5 = tc*100.0*exp(-7.00/Rgas/T0); % k4(T)

dydt = zeros(3*N,size(y,2)); % попередньо виділяємо dy/dt

i = 1; % i=1, j=1
dydt(i,:) = c1*tc*(1-y(i,:).^3)/usat-KdesCO*y(i,:)-...
vsat*Kreac*y(i,:).*y(i+1,:)+D*tc*c4*(y(i+3*M,:)-2*y(i,:)+...
upoch+coef*(y(i+3,:)-2*y(i,:)+upoch)); % du11/dt
dydt(i+1,:) = tc*c8*(s1x1*y(i+2,:)+s1x2-s1x2*y(i+2,:)).*(1-...
y(i,:)-y(i+1,:)).^2/vsat-usat*Kreac*y(i,:).*y(i+1,:); % dv11/dt
dydt(i+2,:) = k5*((1+exp((u0-y(i,:))*du)).^(-1)-...
y(i+2,:)); % dw11/dt

for i = 4:3:3*M-5 % i=1, j=2..m-1
dydt(i,:) = c1*tc*(1-y(i,:).^3)/usat-KdesCO*y(i,:)-...
vsat*Kreac*y(i,:).*y(i+1,:)+D*tc*c4*(y(i+3*M,:)-2*y(i,:)+...
upoch+coef*(y(i+3,:)-2*y(i,:)+y(i-3,:))); % du1j/dt
dydt(i+1,:) = tc*c8*(s1x1*y(i+2,:)+s1x2-s1x2*y(i+2,:)).*(1-...
y(i,:)-y(i+1,:)).^2/vsat-usat*Kreac*y(i,:).*y(i+1,:); % dv1j/dt
dydt(i+2,:) = k5*((1+exp((u0-y(i,:))*du)).^(-1)-...
y(i+2,:)); % dw1j/dt
end

i = 3*M-2; % i=1, j=m
dydt(i,:) = c1*tc*(1-y(i,:).^3)/usat-KdesCO*y(i,:)-...
vsat*Kreac*y(i,:).*y(i+1,:)+D*tc*c4*(y(i+3*M,:)-2*y(i,:)+...
upoch+coef*(2*y(i-3,:)-2*y(i,:))); % du1m/dt
dydt(i+1,:) = tc*c8*(s1x1*y(i+2,:)+s1x2-s1x2*y(i+2,:)).*(1-...
y(i,:)-y(i+1,:)).^2/vsat-usat*Kreac.*y(i,:).*y(i+1,:); % dv1m/dt
dydt(i+2,:) = k5*((1+exp((u0-y(i,:))*du)).^(-1)-...
y(i+2,:)); % dw1m/dt

for j=2:M-1
i = 3*M*(j-1)+1; % i=2..m-1, j=1
dydt(i,:) = c1*tc*(1-y(i,:).^3)/usat-KdesCO*y(i,:)-...
vsat*Kreac*y(i,:).*y(i+1,:)+D*tc*c4*(y(i+3*M,:)-2*y(i,:)+...
y(i-3*M,:)+coef*(y(i+3,:)-2*y(i,:)+upoch)); % dui1/dt
dydt(i+1,:) = tc*c8*(s1x1*y(i+2,:)+s1x2-s1x2*y(i+2,:)).*(1-...
y(i,:)-y(i+1,:)).^2/vsat-usat*Kreac*y(i,:).*y(i+1,:); % dvi1/dt
dydt(i+2,:) = k5*((1+exp((u0-y(i,:))*du)).^(-1)-...
y(i+2,:)); % dwi1/dt

for i = 3*M*(j-1)+4:3:3*M*j-5 % i=2..m-1, j=2..m-1

```



```

dydt(i,:) = c1*tc*(1-y(i,:).^3)/usat-KdesC0*y(i,:)-...
vsat*Kreac*y(i,:).*y(i+1,:)+D*tc*c4*(y(i+3*M,:)-2*y(i,:)+...
y(i-3*M,:)+coef*(y(i+3,:)-2*y(i,:)+y(i-3,:))); % duij/dt
dydt(i+1,:) = tc*c8*(s1x1*y(i+2,:)+s1x2-s1x2*y(i+2,:)).*(1-...
y(i,:)-y(i+1,:)).^2/vsat-usat*Kreac*y(i,:).*y(i+1,:); % dvi/dt
dydt(i+2,:) = k5*((1+exp((u0-y(i,:))*du)).^(-1)-...
y(i+2,:)); % dwij/dt
end

i = 3*M*j-2; % i=2..m-1, j=m
dydt(i,:) = c1*tc*(1-y(i,:).^3)/usat-KdesC0*y(i,:)-...
vsat*Kreac*y(i,:).*y(i+1,:)+D*tc*c4*(y(i+3*M,:)-2*y(i,:)+...
y(i-3*M,:)+coef*(2*y(i-3,:)-2*y(i,:))); % du1m/dt
dydt(i+1,:) = tc*c8*(s1x1*y(i+2,:)+s1x2-s1x2*y(i+2,:)).*(1-...
y(i,:)-y(i+1,:)).^2/vsat-usat*Kreac*y(i,:).*y(i+1,:); % dvi/dt
dydt(i+2,:) = k5*((1+exp((u0-y(i,:))*du)).^(-1)-...
y(i+2,:)); % dwim/dt

end

i=3*M*(M-1)+1; % i=m, j=1
dydt(i,:) = c1*tc*(1-y(i,:).^3)/usat-KdesC0.*y(i,:)-...
vsat*Kreac*y(i,:).*y(i+1,:)+D*tc*c4*(2*y(i-3*M,:)-2*y(i,:)+...
coef*(y(i+3,:)-2*y(i,:)+upoch)); % dum1/dt
dydt(i+2,:) = tc*c8*(s1x1*y(i+2,:)+s1x2-s1x2*y(i+2,:)).*(1-...
y(i,:)-y(i+1,:)).^2/vsat-usat*Kreac*y(i,:).*y(i+1,:); % dvm1/dt
dydt(i+3,:) = k5*((1+exp((u0-y(i,:))*du)).^(-1)-...
y(i+2,:)); % dwm1/dt

for i=3*M*(M-1)+4:3:3*M*M-5 % i=m, j=2..m-1
dydt(i,:) = c1*tc*(1-y(i,:).^3)/usat - KdesC0*y(i,:)-...
vsat*Kreac*y(i,:).*y(i+1,:) + D*tc*c4*(2*y(i-3*M,:)-2*y(i,:)+...
coef*(y(i+3,:)-2*y(i,:)+y(i-3,:))); % dumj/dt
dydt(i+1,:) = tc*c8*(s1x1*y(i+2,:)+s1x2-s1x2*y(i+2,:)).*(1-...
y(i,:)-y(i+1,:)).^2/vsat-usat*Kreac*y(i,:).*y(i+1,:); % dvmj/dt
dydt(i+2,:) = k5*((1+exp((u0-y(i,:))*du)).^(-1)-...
y(i+2,:)); % dwmj/dt
end

i=3*M*M-2; % i=m, j=m
dydt(i,:) = c1*tc*(1-y(i,:).^3)/usat-KdesC0*y(i,:)-...
vsat*Kreac*y(i,:).*y(i+1,:)+ D*tc*c4*(2*y(i-3*M,:)-2*y(i,:)+...
coef*(2*y(i-3,:)-2*y(i,:))); % dum/dt
dydt(i+1,:) = tc*c8*(s1x1*y(i+2,:)+s1x2-s1x2*y(i+2,:)).*(1-...
y(i,:)-y(i+1,:)).^2/vsat-usat*Kreac*y(i,:).*y(i+1,:); % dvmm/dt
dydt(i+2,:) = k5*((1+exp((u0-y(i,:))*du)).^(-1)-...
y(i+2,:)); % dwmm/dt

end % кінець функції dydt
% -----
end % кінець функції last_Dx_Dy_l0_Ryzha
% -----

function S = jpattern(N,M)
% функція для задання розрідженої матриці з 1 і 0, які показують
% розташування ненульових значень в матриці Якобі системи df/dy

```

```

B = ones(3*N,8);
B(1:3*N,1) = zeros(3*N,1);
B(1:3:3*N,1) = ones(N,1);

B(1:3*N,2) = zeros(3*N,1);
B(1:3:3*N,2) = ones(N,1);
B(3*M-2:3*M:3*N-1,2)=zeros(M,1);

B(1:3*N,3) = zeros(3*N,1);
B(1:3:3*N,3) = ones(N,1);

B(1:3*N,4) = zeros(3*N,1);
B(1:3:3*N,4) = ones(N,1);

B(3*N-2:-3:1,6) = zeros(N,1);

B(1:3*N,7) = zeros(3*N,1);
B(3*N-2:-3:1,7) = ones(N,1);
B(3*N-3*M+1:-3*M:1,7)=zeros(M,1);

B(1:3*N,8) = zeros(3*N,1);
B(3*N-2:-3:1,8) = ones(N,1);

S = spdiags(B,[-3*M -3:1 3 3*M],3*N,3*N);

end % кінець функції S
% -----

```

A.2 Моделювання окиснення CO зі змінною температурою підкладу

```

function Dx_Dy_T_Ryzha(M)
% з урахуванням двовимірної дифузії
% з врахуванням рівняння для зміни температури

if nargin < 1 % nargin - кількість вхідних аргументів функції
M =20; % число вузлів сітки по координаті
end
N = M*M;

tspan = [0; 300]; % часовий інтервал
upoch = 0.3; vpoch = 0.15; wpoch = 0.5; Troch = 540.0;

y0 = [repmat(upoch,1,N);repmat(Troch.0,1,N);...
repmat(vpoch,1,N);repmat(wpoch,1,N)];
% y0 - вектор початкових умов

options = odeset('Vectorized','on','JPattern',jpattern(N,M));
% Властивість 'JPattern' використовується для задання
% розрідженої матриці з 1 і 0, які показують розгашування
% ненульових значень в матриці Якобі системи df/du.

```

%Властивість "Vectorized" означає, що функція f - векторна.

```
[t,y] = ode15s(@f,tspan,y0,options);
% -----
function dydt = f(t,y)
% Функція похідних
Rgas = 19.87e-4; % універсальна газова стала

pC0 = 2.25e-5;pO2 =5.08e-5; % парціальні тиски речовин
kC0 = 4.2e+5; k0 = 7.8e+5; % частоти зіткнень з поверхнею

sC0 = 1; % коефіцієнт налипання CO
s1x1 = 0.6; s1x2 = 0.4; % коефіцієнти налипання O
usat = 1; vsat = 0.8; % покриття насичення
u0 = 0.35; du = 1/0.05; % параметри структурного переходу
DC0 = 1.2e-7; % коефіцієнт дифузії CO
R =1.0;
l0 = 1.0e-3; % параметр розміру кристалу Pt

kcond = 17.113e-5; % теплопровідність Pt
cp = 31.07e-6; % теплоємність Pt
ro = 21.45; % густина Pt

T0 = 1.0; % температура, при якій проходить реакція
Tpoch = 540.0/T0; % початкове значення температури
coef =0.1; % Dy/Dx = 0.1..1

dx = R/(M+1); % крок по координаті

D = DC0/(l0^2);
c1 = pC0*kC0*sC0;
c8 = pO2*k0;
tc=vsat/c1;
c4 = 1/dx^2;
c5 = cp*ro;
c6 = kcond*tc/c5/(l0^2);
c7 = T0*392.42^2*6.0221367*31.07*21.45e-8;

dydt = zeros(4*N,size(y,2)); % попередньо виділяємо dy/dt

i = 1; % i=1,j=1
KdesC0 = tc*2.00e+16 * exp(-38.00/Rgas*(y(i+1,:)*T0).^(-1)); % k2(T11)
Kreac = tc*3.0e+6*exp(-10.00/Rgas*(y(i+1,:)*T0).^(-1)); % k1(T11)
k5 = tc*100.0 * exp(-7.00/Rgas*(y(i+1,:)*T0).^(-1)); % k4(T11)

dydt(i,:) = c1*tc*(1-y(i,:).^3)/usat - KdesC0.*y(i,:)-...
vsat*Kreac.*y(i,:).*y(i+2,:) + D*tc*c4*(y(i+4*M,:)-2*y(i,:)+0.3+...
coef*(y(i+4,:)-2*y(i,:)+0.3)); % du11/dt
dydt(i+1,:) = c4*c6*(y(i+1+4*M,:)-2*y(i+1,:)+Tpoch+...
y(i+5,:)-2*y(i+1,:)+Tpoch) + sqrt(2)*(38*vsat*(1-y(i,:).^3)+...
54*c8*tc*(s1x1*y(i+3,:)+s1x2-s1x2*y(i+3,:)).*(1-y(i,:)-y(i+2,:)).^2-...
38*usat*KdesC0.*y(i,:)-24.37*usat*vsat*Kreac.*y(i,:).*y(i+2,:))/c7; %dT11/dt
dydt(i+2,:) = tc*c8*(s1x1*y(i+3,:)+s1x2-s1x2*y(i+3,:)).*(1-y(i,:)-...
y(i+2,:)).^2/vsat-usat*Kreac.*y(i,:).*y(i+2,:); % dv11/dt
dydt(i+3,:) = k5.*((1+exp((u0-y(i,:))*du)).^(-1)-y(i+3,:)); % dw11/dt
```

```

for i = 5:4:4*M-7 % i=1,j=2..m-1
KdesCO = tc*2.00e+16 * exp(-38.00/Rgas*(y(i+1,:)*T0).^(-1)); % k2(T1j)
Kreac = tc*3.0e+6*exp(-10.00/Rgas*(y(i+1,:)*T0).^(-1)); % k1(T1j)
k5 = tc*100.0 * exp(-7.00/Rgas*(y(i+1,:)*T0).^(-1)); % k4(T1j)

dydt(i,:) = c1*tc*(1-y(i,:).^3)/usat - KdesCO.*y(i,:)-...
vsat*Kreac.*y(i,:).*y(i+2,:) + D*tc*c4*(y(i+4*M,:)-2*y(i,:)+0.3+...
coef*(y(i+4,:)-2*y(i,:)+y(i-4,:))); % du1j/dt
dydt(i+1,:) = c4*c6*(y(i+1+4*M,:)-2*y(i+1,:)+Tepoch+...
y(i+5,:)-2*y(i+1,:)+y(i-3,:)) + sqrt(2)*(38*vsat*(1-y(i,:).^3)+...
54*c8*tc*(s1x1*y(i+3,:)+s1x2-s1x2*y(i+3,:)).*(1-y(i,:)-y(i+2,:)).^2-...
38*usat*KdesCO.*y(i,:)-24.37*usat*vsat*Kreac.*y(i,:).*y(i+2,:))/c7; %dT1j/dt
dydt(i+2,:) = tc*c8*(s1x1*y(i+3,:)+s1x2-s1x2*y(i+3,:)).*(1-y(i,:)-...
y(i+2,:)).^2/vsat - usat*Kreac.*y(i,:).*y(i+2,:); % dv1j/dt
dydt(i+3,:) = k5.*((1+exp((u0-y(i,:))*du)).^(-1)-y(i+3,:)); % dw1j/dt

end

i = 4*M-3; % i=1,j=m
KdesCO = tc*2.00e+16 * exp(-38.00/Rgas*(y(i+1,:)*T0).^(-1)); % k2(T1m)
Kreac = tc*3.0e+6*exp(-10.00/Rgas*(y(i+1,:)*T0).^(-1)); % k1(T1m)
k5 = tc*100.0 * exp(-7.00/Rgas*(y(i+1,:)*T0).^(-1)); % k4(T1m)

dydt(i,:) = c1*tc*(1-y(i,:).^3)/usat - KdesCO.*y(i,:)-...
vsat*Kreac.*y(i,:).*y(i+2,:) + D*tc*c4*(y(i+4*M,:)-2*y(i,:)+0.3+...
coef*(2*y(i-4,:)-2*y(i,:))); % du1m/dt
dydt(i+1,:) = c4*c6*(y(i+1+4*M,:)-2*y(i+1,:)+Tepoch+...
2*y(i-3,:)-2*y(i+1,:))+sqrt(2)*(38*vsat*(1-y(i,:).^3)+...
54*c8*tc*(s1x1*y(i+3,:)+s1x2-s1x2*y(i+3,:)).*(1-y(i,:)-y(i+2,:)).^2-...
38*usat*KdesCO.*y(i,:)-24.37*usat*vsat*Kreac.*y(i,:).*y(i+2,:))/c7; %dT1m/dt
dydt(i+2,:) = tc*c8*(s1x1*y(i+3,:)+s1x2-s1x2*y(i+3,:)).*(1-y(i,:)-...
y(i+2,:)).^2/vsat - usat*Kreac.*y(i,:).*y(i+2,:); % dv1m/dt
dydt(i+3,:) = k5.*((1+exp((u0-y(i,:))*du)).^(-1)-y(i+3,:)); % dw1m/dt

for j=2:M-1
i = 4*M*(j-1)+1;%i=2..m-1,j=1
KdesCO = tc*2.00e+16 * exp(-38.00/Rgas*(y(i+1,:)*T0).^(-1)); % k2(Ti1)
Kreac = tc*3.0e+6*exp(-10.00/Rgas*(y(i+1,:)*T0).^(-1)); % k1(Ti1)
k5 = tc*100.0 * exp(-7.00/Rgas*(y(i+1,:)*T0).^(-1)); % k4(Ti1)

dydt(i,:) = c1*tc*(1-y(i,:).^3)/usat - KdesCO.*y(i,:)-...
vsat*Kreac.*y(i,:).*y(i+2,:) + D*tc*c4*(y(i+4*M,:)-2*y(i,:)+y(i-4*M,:)+...
coef*(y(i+4,:)-2*y(i,:)+0.3)); % du11/dt
dydt(i+1,:) = c4*c6*(y(i+1+4*M,:)-2*y(i+1,:)+y(i+1-4*M,:)+...
y(i+5,:)-2*y(i+1,:)+Tepoch) + sqrt(2)*(38*vsat*(1-y(i,:).^3)+...
54*c8*tc*(s1x1*y(i+3,:)+s1x2-s1x2*y(i+3,:)).*(1-y(i,:)-y(i+2,:)).^2-...
38*usat*KdesCO.*y(i,:)-24.37*usat*vsat*Kreac.*y(i,:).*y(i+2,:))/c7; %dT11/dt
dydt(i+2,:) = tc*c8*(s1x1*y(i+3,:)+s1x2-s1x2*y(i+3,:)).*(1-y(i,:)-...
y(i+2,:)).^2/vsat - usat*Kreac.*y(i,:).*y(i+2,:); % dvi1/dt
dydt(i+3,:) = k5.*((1+exp((u0-y(i,:))*du)).^(-1)-y(i+3,:)); % dwi1/dt

for i = 4*M*(j-1)+5:4:4*M*j-7%i=2..m-1,j=2..m-1
KdesCO = tc*2.00e+16 * exp(-38.00/Rgas*(y(i+1,:)*T0).^(-1)); % k2(Tij)
Kreac = tc*3.0e+6*exp(-10.00/Rgas*(y(i+1,:)*T0).^(-1)); % k1(Tij)
k5 = tc*100.0 * exp(-7.00/Rgas*(y(i+1,:)*T0).^(-1)); % k4(Tij)

```

```

dydt(i,:) = c1*tc*(1-y(i,:).^3)/usat - KdesC0.*y(i,:)-...
vsat*Kreac.*y(i,:).*y(i+2,:) + D*tc*c4*(y(i+4*M,:)-2*y(i,:)+y(i-4*M,:)+...
coef*(y(i+4,:)-2*y(i,:)+y(i-4,:))); % duij/dt
dydt(i+1,:) = c4*c6*(y(i+1+4*M,:)-2*y(i+1,:)+y(i+1-4*M,:)+...
y(i+5,:)-2*y(i+1,:)+y(i-3,:)) + sqrt(2)*(38*vsat*(1-y(i,:).^3)+...
54*c8*tc*(s1x1*y(i+3,:)+s1x2-s1x2*y(i+3,:)).*(1-y(i,:)-y(i+2,:)).^2-...
38*usat*KdesC0.*y(i,:)-24.37*usat*vsat*Kreac.*y(i,:).*y(i+2,:))/c7; %dTij/dt
dydt(i+2,:) = tc*c8*(s1x1*y(i+3,:)+s1x2-s1x2*y(i+3,:)).*(1-y(i,:)-...
y(i+2,:)).^2/vsat - usat*Kreac.*y(i,:).*y(i+2,:); % dvij/dt
dydt(i+3,:) = k5.*((1+exp((u0-y(i,:))*du)).^(-1)-y(i+3,:)); % dwij/dt

```

end

```

i = 4*M*j-3; % i=2..m-1,j=m
KdesC0 = tc*2.00e+16 * exp(-38.00/Rgas*(y(i+1,:)*T0).^(-1)); % k2(Tim)
Kreac = tc*3.0e+6*exp(-10.00/Rgas*(y(i+1,:)*T0).^(-1)); % k1(Tim)
k5 = tc*100.0 * exp(-7.00/Rgas*(y(i+1,:)*T0).^(-1)); % k4(Tim)

```

```

dydt(i,:) = c1*tc*(1-y(i,:).^3)/usat - KdesC0.*y(i,:)-...
vsat*Kreac.*y(i,:).*y(i+2,:) + D*tc*c4*(y(i+4*M,:)-2*y(i,:)+y(i-4*M,:)+...
coef*(2*y(i-4,:)-2*y(i,:))); % du1m/dt
dydt(i+1,:) = c4*c6*(y(i+1+4*M,:)-2*y(i+1,:)+y(i+1-4*M,:)+...
2*y(i-3,:)-2*y(i+1,:)) + sqrt(2)*(38*vsat*(1-y(i,:).^3)+...
54*c8*tc*(s1x1*y(i+3,:)+s1x2-s1x2*y(i+3,:)).*(1-y(i,:)-y(i+2,:)).^2-...
38*usat*KdesC0.*y(i,:)-24.37*usat*vsat*Kreac.*y(i,:).*y(i+2,:))/c7; %dT1m/dt
dydt(i+2,:) = tc*c8*(s1x1*y(i+3,:)+s1x2-s1x2*y(i+3,:)).*(1-y(i,:)-...
y(i+2,:)).^2/vsat - usat*Kreac.*y(i,:).*y(i+2,:); % dv1m/dt
dydt(i+3,:) = k5.*((1+exp((u0-y(i,:))*du)).^(-1)-y(i+3,:)); % dw1m/dt

```

end

```

i=4*M*(M-1)+1; % i=m,j=1
KdesC0 = tc*2.00e+16 * exp(-38.00/Rgas*(y(i+1,:)*T0).^(-1)); % k2(Tm1)
Kreac = tc*3.0e+6*exp(-10.00/Rgas*(y(i+1,:)*T0).^(-1)); % k1(Tm1)
k5 = tc*100.0 * exp(-7.00/Rgas*(y(i+1,:)*T0).^(-1)); % k4(Tm1)

```

```

dydt(i,:) = c1*tc*(1-y(i,:).^3)/usat - KdesC0.*y(i,:)-...
vsat*Kreac.*y(i,:).*y(i+2,:) + D*tc*c4*(2*y(i-4*M,:)-2*y(i,:)+...
coef*(y(i+4,:)-2*y(i,:)+0.3)); % dum1/dt
dydt(i+1,:) = c4*c6*(2*y(i+1-4*M,:)-2*y(i+1,:)+...
y(i+5,:)-2*y(i+1,:)+Tpoch) + sqrt(2)*(38*vsat*(1-y(i,:).^3)+...
54*c8*tc*(s1x1*y(i+3,:)+s1x2-s1x2*y(i+3,:)).*(1-y(i,:)-y(i+2,:)).^2-...
38*usat*KdesC0.*y(i,:)-24.37*usat*vsat*Kreac.*y(i,:).*y(i+2,:))/c7; %dTm1/dt
dydt(i+2,:) = tc*c8*(s1x1*y(i+3,:)+s1x2-s1x2*y(i+3,:)).*(1-y(i,:)-...
y(i+2,:)).^2/vsat - usat*Kreac.*y(i,:).*y(i+2,:); % dv1m/dt
dydt(i+3,:) = k5.*((1+exp((u0-y(i,:))*du)).^(-1)-y(i+3,:)); % dw1m/dt

```

```

for i=4*M*(M-1)+5:4:4*M*M-7 % i=m,j=2..m-1
KdesC0 = tc*2.00e+16 * exp(-38.00/Rgas*(y(i+1,:)*T0).^(-1)); % k2(Tmj)
Kreac = tc*3.0e+6*exp(-10.00/Rgas*(y(i+1,:)*T0).^(-1)); % k1(Tmj)
k5 = tc*100.0 * exp(-7.00/Rgas*(y(i+1,:)*T0).^(-1)); % k4(Tmj)

```

```

dydt(i,:) = c1*tc*(1-y(i,:).^3)/usat - KdesC0.*y(i,:)-...
vsat*Kreac.*y(i,:).*y(i+2,:) + D*tc*c4*(2*y(i-4*M,:)-2*y(i,:)+...
coef*(y(i+4,:)-2*y(i,:)+y(i-4,:))); % dumj/dt

```

```

dydt(i+1,:) = c4*c6*(2*y(i+1-4*M,:)-2*y(i+1,:)+...
y(i+5,:)-2*y(i+1,:)+y(i-3,:)) + sqrt(2)*(38*vsat*(1-y(i,:).^3)+...
54*c8*tc*(s1x1*y(i+3,:)+s1x2-s1x2*y(i+3,:)).*(1-y(i,:)-y(i+2,:)).^2-...
38*usat*KdesCO.*y(i,:)-24.37*usat*vsat*Kreac.*y(i,:).*(i+2,:))/c7; %dTmj/dt
dydt(i+2,:) = tc*c8*(s1x1*y(i+3,:)+s1x2-s1x2*y(i+3,:)).*(1-y(i,:)-...
y(i+2,:)).^2/vsat - usat*Kreac.*y(i,:).*(i+2,:); % dvmj/dt
dydt(i+3,:) = k5.*((1+exp((u0-y(i,:))*du)).^(-1)-y(i+3,:)); % dwmj/dt
end

i=4*M*M-3;
KdesCO = tc*2.00e+16 * exp(-38.00/Rgas*(y(i+1,:)*T0).^(-1)); % k2(Tmm)
Kreac = tc*3.0e+6*exp(-10.00/Rgas*(y(i+1,:)*T0).^(-1)); % k1(Tmm)
k5 = tc*100.0 * exp(-7.00/Rgas*(y(i+1,:)*T0).^(-1)); % k4(Tmm)

dydt(i,:) = c1*tc*(1-y(i,:).^3)/usat - KdesCO.*y(i,:)-...
vsat*Kreac.*y(i,:).*(i+2,:) + D*tc*c4*(2*y(i-4*M,:)-2*y(i,:)+...
coef*(2*y(i-4,:)-2*y(i,:))); % dummdt
dydt(i+1,:) = c4*c6*(2*y(i+1-4*M,:)-2*y(i+1,:)+...
2*y(i-3,:)-2*y(i+1,:)) + sqrt(2)*(38*vsat*(1-y(i,:).^3)+...
54*c8*tc*(s1x1*y(i+3,:)+s1x2-s1x2*y(i+3,:)).*(1-y(i,:)-y(i+2,:)).^2-...
38*usat*KdesCO.*y(i,:)-24.37*usat*vsat*Kreac.*y(i,:).*(i+2,:))/c7; %dTmm/dt
dydt(i+2,:) = tc*c8*(s1x1*y(i+3,:)+s1x2-s1x2*y(i+3,:)).*(1-y(i,:)-...
y(i+2,:)).^2/vsat-usat*Kreac.*y(i,:).*(i+2,:); % dvmm/dt
dydt(i+3,:) = k5.*((1+exp((u0-y(i,:))*du)).^(-1)-y(i+3,:)); % dwmm/dt

end % кінець функції dydt
% -----
end % кінець функції last_Dx_Dy_l0_T_Ryzha
% -----
function S = jpattern(N,M)
% функція для задання розрідженої матриці з 1 і 0, які показують
% розташування ненульових значень в матриці Якобі системи df/dy

B = ones(4*N,10);

B(3:4:4*N-1,1) = zeros(N,1);
B(4:4:4*N,1) = zeros(N,1);

B(3:4:4*N-1,2) = zeros(N,1);
B(4:4:4*N,2) = zeros(N,1);
B(4*M-3:4*M:4*N-1,2)=zeros(M,1);
B(4*M-2:4*M:4*N-1,2)=zeros(M,1);

B(1:4*N,3) = zeros(4*N,1);
B(1:4:4*N-3,3) = ones(N,1);

B(3:4:4*N-1,4) = zeros(N,1);
B(4:4:4*N,4) = zeros(N,1);

B(3:4:4*N-1,5) = zeros(N,1);
B(4:4:4*N,5) = zeros(N,1);

B(4*N-3:-4:1,7) = zeros(N,1);

B(4*N-2:-4:2,8) = zeros(N,1);
B(4*N-3:-4:1,8) = zeros(N,1);

```

```
B(4*N:-4:4,9) = zeros(N,1);
B(4*N-1:-4:3,9) = zeros(N,1);
B(4*N-4*M+1:-4*M:1,9)=zeros(M,1);
B(4*N-4*M+2:-4*M:1,9)=zeros(M,1);

B(3:4:4*N-1,10) = zeros(N,1);
B(4:4:4*N,10) = zeros(N,1);

S = spdiags(B,[-4*M -4:2 4 4*M],4*N,4*N);

end % кінець функції S
% -----
```

Додаток Б

Список опублікованих праць за темою дисертації

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. Kostrobij P., Ryzha I., Markovych B. Mathematical model of carbon monoxide oxidation: influence of the catalyst surface structure // Math. Model. Comput. 2018. Vol. 5, no. 2. P. 158–168.
2. Ryzha I., Matseliukh M. Carbon monoxide oxidation on the Pt-catalyst: modelling and stability // Math. Model. Comput. 2017. Vol. 4, no. 1. P. 96–106.
3. Kostrobij P., Ryzha I. Modeling of carbon monoxide oxidation process on the two-dimensional catalyst surface // Math. Model. Comput. 2016. Vol. 3, no. 2. P. 146–162.
4. Kostrobij P., Ryzha I. Two-dimensional mathematical model for carbon monoxide oxidation process on the platinum catalyst surface // Chem. Chem. Technol. 2018. Vol. 12, no. 4. P. 451–455.
5. Kostrobij P., Ryzha I., Hnativ B. Modeling of the effect of carbon dioxide desorption on carbon monoxide oxidation process on platinum catalyst surface // Math. Model. Comput. 2018. Vol. 5, no. 1. P. 27–33.
6. Рижа І. Моделювання оксидації чадного газу на поверхні платинового каталізатора у двовимірному випадку // Фіз.-мат. моделювання та інформ. технології. 2017. Вип. 26. С. 83–89.

7. Костробій П. П., Рижа І. А. Моделювання процесу оксидації чадного газу на плоскій поверхні каталізатора // “Інформатика та системні науки” (ІСН–2017): матеріали VIII Всеукраїнської науково-практичної конференції за міжнародною участю (м. Полтава, 16-18 березня 2017 р.) / за ред. Ємця О. О. Полтава: ПУЕТ, 2017. С. 160–163.
8. Костробій П., Рижа І. Двовимірна математична модель реакції окислення чадного газу на поверхні платинового каталізатора // Інформаційні технології та комп’ютерне моделювання: матеріали Міжнародної науково-практичної конференції, м. Івано-Франківськ, 15-20 травня 2017 року. Івано-Франківськ: п. Голіней О. М., 2017. С. 323–326.
9. Kostrobij P., Ryzha I. Carbon monoxide oxidation on the catalyst surface: modeling and stability // Joint Conferences on Advanced Materials and Technologies: The 14th Conference on Functional and Nanostructured Materials (FNMA’17), The 7th International Conference on Physics of Disordered Systems (PDS’17), 25-29 September 2017, Lviv and Yaremche, Ukraine: Abstracts. Gdansk: Task Publishing, 2017. P. 89.
10. Kostrobij P., Ryzha I. Carbon monoxide oxidation on the catalytic surface: modeling and stability // Proceedings of the International Conference “Ukrainian Conference on Applied Mathematics” dedicated to the 100th birth anniversary of Professor Olexandr Kostovskiyy, 28-30, September, 2017. Lviv: PAIS, 2017. P. 64–66.
11. Костробій П., Рижа І. Моделювання процесу оксидації чадного газу на поверхні платинового каталізатора // Сучасні проблеми математичного моделювання, обчислювальних методів та інформаційних технологій: Матеріали міжнародної наукової конференції. Рівне: Червінко А. В., 2018. С. 58–61.
12. Костробій П., Рижа І. Моделювання окиснення чадного газу на поверхні металевого каталізатора: тонка структура коливної реакції // Інформаційні технології та комп’ютерне моделювання: матеріали Міжнародної науково-практичної конференції, м. Івано-Франківськ, 14-19 травня 2018 року. Івано-Франківськ: п. Голіней О. М., 2018. С. 238–241.

13. Kostrobij P., Ryzha I. Carbon monoxide oxidation on platinum catalyst surface: accounting for the effect of carbon dioxide finite desorption // Eastwest Chemistry Conference, October 10-12, 2018, Lviv, Ukraine. Istanbul: Bros, 2018. P.122.
14. Костробій П., Рижа І. Моделювання впливу анізотропії каталізатора на процес оксидації чадного газу // Наукові праці Міжнародної наукової конференції “Сучасні проблеми термомеханіки”. Львів: ІППММ ім. Я. С. Підстригача НАН України, 2016. С. 97–98.
15. Костробій П., Рижа І. Моделювання процесу оксидації чадного газу на двовимірній поверхні платиного каталізатора // 13-та Відкрита наукова конференція Інституту прикладної математики та фундаментальних наук: Збірник матеріалів [PSC–IMFS–13], (Львів, 30-31 березня 2017 р.) Львів: В-во Тараса Сороки, 2017. С. 86–87.
16. Костробій П., Рижа І. Тонка структура коливної реакції окиснення чадного газу на поверхні металевого каталізатора [Електронний ресурс] // Сучасні проблеми механіки та математики: збірник наукових праць у 3-х т. / за заг. ред. А. М. Самойленка та Р. М. Кушніра. Львів: Інститут прикладних проблем механіки і математики ім. Я. С. Підстригача НАН України, 2018. Т. 2. С. 141-142.
17. Костробій П., Рижа І. Моделювання процесу оксидації чадного газу на двовимірній поверхні каталізатора // Мікро- та нано- неоднорідні матеріали: Моделі та експеримент. Матеріали Міжнародної наукової конференції, Львів, 17-18 вересня 2018 року. Львів: “Растр-7”, 2018. С. 16.
18. Костробій П., Рижа І. Окиснення чадного газу на поверхні платиного каталізатора: вплив десорбції вуглекислого газу // 15-та відкрита наукова конференція Інституту прикладної математики та фундаментальних наук: Збірник матеріалів і програма конференції [“PSC–IMFS–15”], (Львів, 13-14 листопада 2018 р.) / Національний університет “Львівська політехніка”. Львів: Вид-во Львівської політехніки, 2018. С. 22.

Основні положення та результати дисертаційної роботи доповідались та обговорювалися на таких наукових конференціях: VIII Всеукраїнській науково-практичній конференції за міжнародною участю “Інформатика та системні науки” (ІСН-2017) (Полтава, 2017); Міжнародній науково-практичній конференції “Інформаційні технології та комп’ютерне моделювання” (Івано-Франківськ, 2017 та 2018); XIV Міжнародній конференції “Функціональні та наноструктуровані матеріали” (FNMA’2017) і VII Міжнародній конференції “Фізика неупорядкованих систем” (PDS’2017) (Львів-Яремче, 2017); Міжнародній конференції “Українська конференція з прикладної математики” (UCAM-2017), присвяченій 100-річчю від дня народження професора Олександра Костовського (Львів, 2017); Міжнародній науковій конференції “Сучасні проблеми математичного моделювання, обчислювальних методів та інформаційних технологій”, присвяченій пам’яті академіка І.І. Ляшка (Рівне, 2018); Міжнародній науковій конференції “EastWest Chemistry Conference 2018” (EWCC’2018) (Львів, 2018); Міжнародній науковій конференції “Сучасні проблеми термомеханіки” (Львів, 2016); Міжнародній науковій конференції “Сучасні проблеми механіки та математики” (Львів, 2018); Міжнародній науковій конференції “Мікро- та нано- неоднорідні матеріали: моделі та експеримент”, присвяченій 100-річчю НАН України (Львів, 2018); 13-й Відкритій науковій конференції Інституту прикладної математики та фундаментальних наук, присвяченій 125-річчю від дня народження Стефана Банаха (Львів, 2017); 15-й Відкритій науковій конференції Інституту прикладної математики та фундаментальних наук (Львів, 2018). Робота проходила регулярну апробацію на наукових семінарах кафедри прикладної математики Національного університету “Львівська політехніка” (2015-2018).

Додаток В

Довідки про використання результатів
дисертаційного дослідження

“ЗАТВЕРДЖУЮ”

Директор ТзОВ

“Інтер-Синтез”

д.х.н. Старчевський М.К.

“20” листопада 2018 р.



АКТ

**про використання результатів дисертаційної роботи
аспіранта кафедри прикладної математики
Національного університету “Львівська політехніка”
Рижої Ірини Андріївни
на тему**

**“Математичне моделювання процесів оксидації чадного газу на неоднорідних
каталізаторах”**

Ми, комісія у складі директора з розвитку к.х.н. Гладія С.Л., головного технолога Ластов'яка Я.В. та інженера лабораторії Мотиль І.П. склали даний акт про те, на ТзОВ “Інтер-Синтез” використано низку результатів дисертаційної роботи аспіранта кафедри прикладної математики Національного університету “Львівська політехніка” Рижої Ірини Андріївни. Зокрема, використано наступне:

- нову двовимірну модель опису реакційно-дифузійних процесів на поверхні металевих каталізаторів;
- встановлення областей стійкості та знаходження областей авто коливного режиму хімічної реакції;
- рекомендації щодо встановлення та проектування структури поверхні каталізатора.

Застосування вказаних результатів дисертаційного дослідження Рижої І.А. уточнили технології створення каталізаторів та забезпечили нові підходи до автоматизації проектних робіт щодо технологічних аспектів модифікації поверхневої структури каталізатора.

Члени комісії:

Handwritten signatures of the commission members in blue ink.

Гладій С.Л.

Ластов'як Я.В.

Мотиль І.П.

м. Борислав
20 листопада 2018р.



затверджую”
Проректор з науково-педагогічної роботи
Національного університету
“Львівська політехніка”

Давидчак О.Р.

2018 р.

А К Т

про впровадження результатів кандидатської дисертаційної роботи аспіранта кафедри прикладної математики Рижої Ірини Андріївни на тему “Математичне моделювання процесів оксидації чадного газу на неоднорідних каталізаторах” у навчальний процес на кафедрі прикладної математики Національного університету “Львівська політехніка”.

Даним актом засвідчується, що наукові та практичні результати дисертаційної роботи аспіранта кафедри прикладної математики Рижої І.А. на тему “Математичне моделювання процесів оксидації чадного газу на неоднорідних каталізаторах” впроваджено у навчальний процес кафедри прикладної математики Національного університету “Львівська політехніка”, а саме:

- отримання нелінійних рівнянь переносу при наявності хімічної реакції між частинками використано у лекційному курсі “Стохастичні моделі систем” для студентів другого (магістерського) рівня вищої освіти (спеціальність 113 – “Прикладна математика”, освітньо-наукова програма “Прикладна математика”) у таких темах:
 - тема №2: Процеси дифузійного переносу;
 - тема №4: Система рівнянь збереження для швидких та повільних потоків;
- моделювання процесів адсорбції на гранях кристалу використано у лекційному курсі “Математичне моделювання в нанотехнологіях” другого (магістерського) рівня вищої освіти (спеціальність 113 – “Прикладна математика”, освітньо-наукова програма “Прикладна математика”) у такій темі:
 - тема №15: Математичні моделі конденсованих систем (тверді тіла).
Процеси на поверхні кристалу;
- знаходження областей стійкості рівнянь реакційно-дифузійних процесів використано у лекційному курсі “Рівняння математичної фізики” для студентів першого (бакалаврського) рівня вищої освіти (спеціальність 113 – “Прикладна математика”) у такій темі:
 - тема №12: Рівняння теплопровідності на площині;

- Числове дослідження автоколивного режиму реакції окиснення чадного газу при врахуванні дифузійного масопереносу використано у лекційному курсі “Чисельні методи математичної фізики” для студентів першого (бакалаврського) рівня вищої освіти (спеціальність 113 – “Прикладна математика”) у такій темі:
 - тема №9: Методи розв’язування багатовимірних задач параболічного типу. Поздовжньо-поперечна схема.

Розроблені Рижою І.А. математичні моделі реакційно-дифузійного процесу окиснення чадного газу на поверхні металевого каталізатора дають студентам можливість оволодіти фаховими компетентностями щодо побудови математичних моделей реакційно-дифузійних процесів та їх числового й аналітичного дослідження.

Лектори курсів:

д.ф.-м.н., професор



Токарчук М.В.

к.ф.-м.н., доцент



Маркович Б.М.

к.ф.-м.н., доцент



Гнатів Б.В.

Завідувач кафедри прикладної математики,
д.ф.-м.н., професор



Костробій П.П.

Директор
Інституту прикладної математики
та фундаментальних наук,
д. ф.-м. н., професор



Каленюк П.І.