

Моделювання окисації чадного газу на поверхні платинового каталізатора у двовимірному випадку

Ірина Риж

Аспірант, Національний університет «Львівська політехніка», вул. Ст. Бандери, 12, Львів,
e-mail: ira.saj@gmail.com

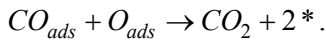
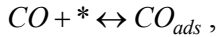
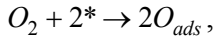
Досліджено двовимірну математичну модель окисації чадного газу (CO) на поверхні платинового каталізатора (Pt) для механізму Лангмюра-Гіншелвуда. Враховано структурний фазовий перехід (1×1)-(1×2) на Pt(110) під впливом процесів адсорбції-десорбції, формування нових кристалічних площин на каталітичній поверхні (огранювання) та вплив температури підложки. Показано, що врахування двовимірності приводить до зміни області стійкості реакції окислення CO. Як і для одновимірного випадку, в області стійкості реакція окислення CO на поверхні Pt-каталізатора має коливний характер. Отримано коливання змішаного режиму покриттів CO, кисню (O) та частки неперебудованої поверхні (1×1), які не вдавалось передбачити одновимірними моделями без врахування рівняння для зміни ступеня огранювання.

Ключові слова: каталітична реакція окислення, реакційно-дифузійна модель, математичне моделювання реакційно-дифузійних процесів.

Вступ. Просторово-часові закономірності, що виникають внаслідок складної взаємодії компонент нерівноважних нелінійних систем, характерні для багатьох явищ природи. Щоб глибше зрозуміти такі системи, науковці шукали простіші математичні моделі, які дозволяли б детально вивчити механізми формування просторово-часових структур [1, 2]. Однією з таких модельних систем є реакція каталітичного окислення чадного газу (CO) на поверхні кристалу платини Pt(110) [3]. Ця гетерогенна реакція демонструє широку різноманітність понять нелінійної динаміки, починаючи від основних механізмів формування просторово-часових структур [4] до управління хаосом з глобальним [5] та локальним [6] зворотним зв'язком.

Кінетика процесів окисації чадного газу на поверхні платини (Pt) досліджувалась у значній кількості робіт [7]. Однак актуальними залишаються як експериментальні дослідження на рівні нанокаталітичних процесів, так і теоретичні, оскільки теоретичний опис цих нанокаталітичних процесів ще недостатньо розроблений.

Відомо, що окислення CO на платині відбувається згідно класичного механізму Ленгмюра-Гіншелвуда (LH) [8]. За механізмом (LH) обидві реагуючі речовини CO та кисень (O) повинні адсорбуватися на поверхні каталізатора до того як відбудеться реакція:



Тут символ “*” позначає вільне активне місце на каталітичній поверхні, індекс “ads” — адсорбовану фазу відповідної речовини. Десорбція O_2 не враховується через її малу імовірність у діапазоні температур, при яких проводяться експерименти. Так як коефіцієнт дифузії адсорбованого кисню на три-чотири порядки менший, ніж коефіцієнт дифузії CO [9], то адсорбований кисень вважається нерухомим.

Важливу роль в гетерогенному каталізі відіграють процеси перебудови поверхні каталізатора. Чиста поверхня Pt(110) є реконструйованою і являє собою структуру (1×2) [10]. Під час реакції кисень і CO адсорбуються на поверхню Pt. Якщо величина поверхневого покриття CO перевищує певне критичне значення, поверхня перебудовується до об’ємної конфігурації (1×1) [11]. Коли кисень і CO прореагують, виділяється вуглекислий газ, і поверхня повертається до своєї початкової конфігурації. Такі структурні зміни впливають на швидкості інших елементарних процесів, тому їх необхідно враховувати при побудові математичної моделі реакції окислення CO.

Для невисоких температур в ході реакції спостерігаються подальші структурні зміни поверхні Pt(110), а саме формування нових кристалічних площин (огранювання) [12], яке суттєво впливає на адсорбційні властивості кристалу, особливо відносно кисню.

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

У даній роботі побудовано кінетичну модель для опису часової динаміки окисації CO на поверхні Pt(110). Досліджено вплив двовимірності та огранювання поверхні на коливний характер реакції.

1. Опис математичної моделі

Розглянемо модель реакції каталітичного окислення CO, яка враховує процес дифузії молекул CO на поверхні платини Pt(110). На відміну від існуючих моделей, поверхню каталізатора вважатимемо плоскою з заданою декартовою системою координат XOY. Часова еволюція поверхневих покриттів CO (u) та O (v), а також частки поверхні неперевбудованої структури (1×1) (w) визначається наступними кінетичними рівняннями [13]:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = p_u \kappa_u s_u (1 - (u/u_{sat})^3) - k_{des} u - k_r uv + D_x \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + D_y \frac{\partial^2 u}{\partial y^2}, \quad (1)$$

$$\frac{\partial v}{\partial t} = p_v \kappa_v s_v (1 - u/u_{sat} - v/v_{sat})^2 - k_r uv, \quad (2)$$

$$\frac{\partial w}{\partial t} = k_{ph} \left(1 + \exp \left(\frac{u_0 - u / u_{sat}}{\delta u} \right) \right)^{-1} - k_{ph} w. \quad (3)$$

Тут p_u, p_v — парціальні тиски відповідних речовин; κ_u, κ_v — частоти зіткнень молекул з поверхнею; s_u, s_v — коефіцієнти налипання; u_{sat}, v_{sat} — відповідають максимальному покриттю речовин, тобто покриттю насичення; D_x, D_y — коефіцієнти дифузії CO в напрямку координат x та y , відповідно; $u_0, \delta u$ — параметри структурного фазового переходу.

Постійні швидкостей реакції k_r , десорбції CO k_{des} та фазового переходу k_{ph} залежать від температури T і підпорядковуються рівнянням Арреніуса [14]:

$$k_r = k_r^0 \exp(-E_r / RT), \quad k_{des} = k_{des}^0 \exp(-E_{des} / RT), \quad k_{ph} = k_{ph}^0 \exp(-E_{ph} / RT).$$

Тут $k_r^0, k_{des}^0, k_{ph}^0$ — коефіцієнти, які не залежать від температури; E_r, E_{des}, E_{ph} — енергії активації; R — універсальна газова стала.

Для повноти моделі слід врахувати генеровані при хімічних реакціях теплові процеси. У феноменологічному формулюванні [15] рівняння теплового балансу включає в себе теплопровідність та тепловиділення при реакції окислення:

$$c_p \rho \frac{\partial T}{\partial t} = \kappa_{cond} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right) - 2n_{sites} \left(\Delta H_{u,ads} p_u \kappa_u s_u (1 - (u / u_{sat})^3) + \right. \\ \left. + \Delta H_{v,ads} p_v \kappa_v s_v (1 - u / u_{sat} - v / v_{sat})^2 + \Delta H_{des} k_{des} u + \Delta H_r k_r u v \right), \quad (4)$$

де c_p — теплоємність, ρ — густина, κ_{cond} — теплопровідність каталізатора; n_{sites} — число активних вузлів на 1 см² поверхні Pt(110) [15]; $\Delta H_{u,ads}, \Delta H_{v,ads}$ — теплоти адсорбції відповідних речовин; ΔH_{des} — енергія активації десорбції CO; ΔH_r — ентальпія реакції.

Ступінь огранювання z є наслідком протистояння між формуванням граней, рушійною силою для якого є вільна енергія реакції, та термічним відпалом, для якого термодинамічно переважають плоскі поверхні [16]:

$$\frac{\partial z}{\partial t} = k_f u v w (1 - z) - k_t z (1 - u). \quad (5)$$

Тут k_f — коефіцієнт, який характеризує швидкість формування граней.

Постійна швидкості термічного відпалу k_t залежить від температури і підпорядковується рівнянню Арреніуса:

$$k_t = k_t^0 \exp(-E_t / RT),$$

де k_t^0 — коефіцієнт, який не залежить від температури; E_t — енергії активації.

Коефіцієнт налипання кисню значно збільшується на ограненій поверхні, тому [16]:

$$s_v = s_v^{(1)}w + s_v^{(2)}(1-w) + s_v^{(3)}z,$$

де $s_v^{(1)}$, $s_v^{(2)}$ — коефіцієнти налипання кисню у фазах (1×1) та (1×2), відповідно; $s_v^{(3)}$ — збільшення s_v для максимального огранювання ($z = 1$).

Рівняння (1)-(5) складають двовимірну математичну модель процесу окисації чадного газу на поверхні платиногого каталізатора.

2. Числовий аналіз математичної моделі

Результати числового аналізу моделі (1)-(5) подано на рис. 1-2. Величини параметрів, які використовувалися в числових розрахунках, наведені в [13] і табл. 1 [16].

Таблиця 1

Параметри математичної моделі

k_f	Швидкість формування граней	$k_f = 0,03$ 1/с
k_t	Швидкість термічного відпалу	$k_t^0 = 2,65 \times 10^5$ 1/с
		$E_t = 20$ Ккал/моль
$s_v^{(3)}$	Збільшення s_v для максимального огранювання ($z = 1$)	$s_v^{(3)} = 0,2$

З рис. 1-2 видно, що динаміка залежності поверхневих покриттів $u(x, y, t)$, $v(x, y, t)$, частки поверхні неперебудованої структури (1×1) $w(x, y, t)$ та ступеня огранювання $z(x, y, t)$ має яскраву осциляційну поведінку, з періодом осциляцій, який слабо залежить від y -координати. В той же час амплітудні значення змінюються зі зміною y , що говорить про вплив дифузії CO вздовж осі Oy , незважаючи на те, що $D_y = 0,1D_x$.

На відміну від одновимірної моделі [17], яка не передбачала складнішої поведінки, ніж простий граничний цикл, розрахована нами динаміка залежності поверхневих покриттів демонструє коливання змішаного режиму, які спостерігаються експериментально на Pt(110) [18].

Коливний характер сильно залежить від початкових значень парціальних тисків p_u та p_v . На рис. 3 подано порівняння області стійкості (осциляційної поведінки) моделі (1)-(5) з областю стійкості для одновимірної моделі [17] та двовимірної моделі без врахування рівняння для зміни ступеня огранювання [13]. Видно, що область стійкості реакції окислення CO на поверхні каталізатора у двовимірному випадку звужується порівняно з областю стійкості для одновимірної моделі.

Висновки. У роботі побудовано та досліджено двовимірну математичну модель окисації чадного газу для механізму Лангмюра-Гіншеллуда. Показано, що врахування огранювання поверхні каталізатора приводить до зміни області

стійкості реакції окислення CO. Як і в одновимірній моделі [17] та двовимірній моделі [13] в області стійкості реакція окислення CO на поверхні Pt-катализатора має коливний характер. Крім того отримано коливання змішаного режиму, які не вдалось передбачити одновимірною моделлю [17] без врахування рівняння для зміни ступеня огранювання.

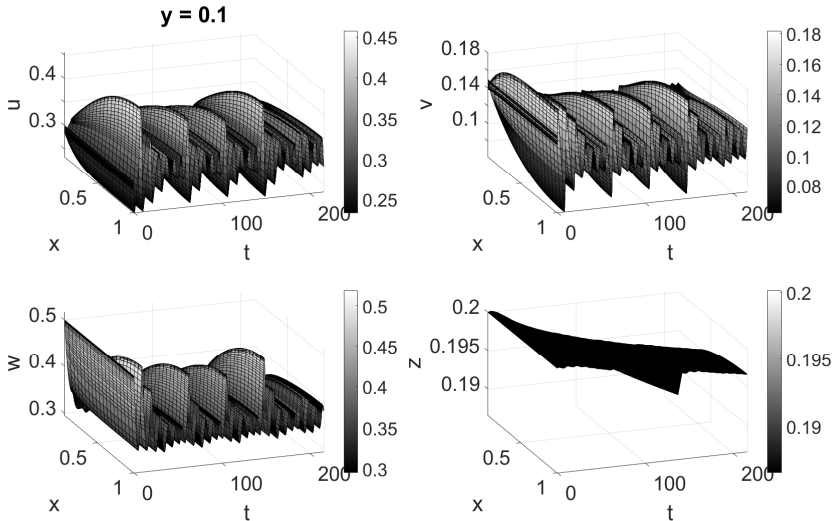


Рис. 1. Залежність поверхневих покриттів CO $u(x,y,t)$, $v(x,y,t)$, частки поверхні неперебудованої структури (1×1) $w(x,y,t)$ та ступеня огранювання $z(x,y,t)$ при $D_x/D_y = 10$, $p_u = 2,65 \cdot 10^{-5}$ Торр, $p_v = 6,4 \cdot 10^{-5}$ Торр та фіксованому значенні координати $y = 0,1$.

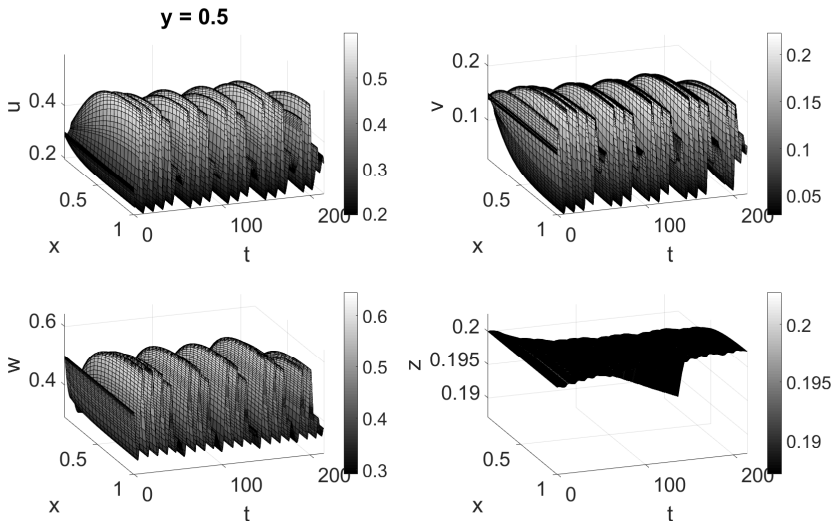


Рис. 2. Залежність поверхневих покриттів CO $u(x,y,t)$, $v(x,y,t)$, частки поверхні неперебудованої структури (1×1) $w(x,y,t)$ та ступеня огранювання $z(x,y,t)$ при $D_x/D_y = 10$, $p_u = 2,65 \cdot 10^{-5}$ Торр, $p_v = 6,4 \cdot 10^{-5}$ Торр та фіксованому значенні координати $y = 0,5$.

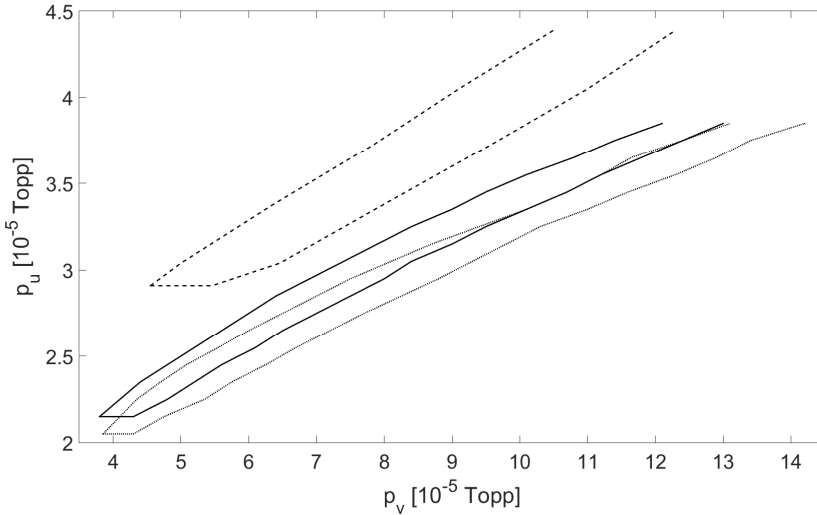


Рис. 3. Діаграма стійкості реакції окислення CO в площині парціальних тисків для двовимірної моделі (1)-(5) (суцільна лінія), двовимірної моделі без урахування огранювання [13] (пунктирна лінія) та одновимірної моделі [17] (штрихова лінія).

Література

- [1] *Zaikin A. N., Zhabotinsky A. M.* Concentration wave propagation in two-dimensional liquid-phase self-oscillating system // *Nature*. — 1970. — Vol. 225. — P. 535-537.
- [2] *Rotermund H. H., Engel W., Kordesch M., Ertl G.* Imaging of spatiotemporal pattern evolution during carbon monoxide oxidation on platinum // *Nature*. — 1990. — Vol. 343. — P. 355-357.
- [3] *Jakubith S., Rotermund H. H., Engel W., von Oertzen A., Ertl G.* Spatiotemporal concentration patterns in a surface reaction: Propagating and standing waves, rotating spirals, and turbulence // *Phys. Rev. Lett.* — 1990. — Vol. 65. — P. 3013-3016.
- [4] *Nettesheim S., von Oertzen A., Rotermund H. H., Ertl G.* Reaction diffusion patterns in the catalytic CO oxidation on Pt(110): Front propagation and spiral waves // *J. Chem. Phys.* — Vol. 98. — P. 9977-9985.
- [5] *Kim M., Bertram M., Pollmann M., von Oertzen A., Mikhailov A. S., Rotermund H. H., Ertl G.* Controlling chemical turbulence by global delayed feedback: Pattern formation in catalytic CO oxidation on Pt(110) // *Science*. — 2001. — Vol. 292. — P. 1357-1360.
- [6] *Wolff J., Papathanasiou A. G., Kevrekidis I. G., Rotermund H. H., Ertl G.* Spatiotemporal addressing of surface activity // *Science*. — 2001. — Vol. 294. — P. 134-137.
- [7] *Oscillating heterogeneous catalytic systems (Studies in surface science and catalysis).* // *Slinko M. M., Jaeger N. I.* — Eds. Amsterdam: Elsevier, 1994.
- [8] *Baxter R. J., Hu P.* Insight into why the Langmuir-Hinshelwood mechanism is generally preferred // *J. Chem. Phys.* — 2002. — Vol. 116, No. 11. — P. 4379-4381.
- [9] *Gomer R.* Diffusion of adsorbates on metal surfaces // *Rep. Prog. Phys.* — 1990. — Vol. 53, No. 7. — P. 917-1002.
- [10] *Kellogg G. L.* Direct observations of the (1×2) surface reconstruction on the Pt(110) plane // *Phys. Rev. Lett.* — 1985. — Vol. 55. — P. 2168-2171.
- [11] *Gritsch T., Coulman D., Behm R. J., Ertl G.* Mechanism of the CO-induced (1×2)-(1×1) structural transformation of Pt(110) // *Phys. Rev. Lett.* — 1989. — Vol. 63. — P. 1086-1089.
- [12] *Ladas S., Imbihl R., Ertl G.* Kinetic oscillations and faceting during the catalytic CO oxidation // *Surf. Sci.* — 1988. — Vol. 198. — P. 42-68.

- [13] *Kostrobij P. P., Ryzha I. A.* Modeling of carbon monoxide oxidation process on the two-dimensional catalyst surface // *Math. Model. Comput.* — 2016. — Vol. 3, No. 2. — P. 146-162.
- [14] Уравнение Аррениуса и неравновесная кинетика / *Штиллер В.* — М.: Мир, 2000.
- [15] *Cisternas Y., Holmes P., Kevrekidis I. G., Li X.* CO oxidation on thin Pt crystals: Temperature slaving and the derivation of lumped models // *J. Chem. Phys.* — 2003. — Vol. 118, No. 7. — P. 3312-3328.
- [16] *Krischer K., Eiswirth M., Ertl G.* Oscillatory CO oxidation on Pt(110): Modeling of temporal self-organization // *J. Chem. Phys.* — 1992. — Vol. 96. — P. 9161-9172.
- [17] *Бзовська І. С., Мриглод І. М.* Поверхневі структури в каталітичній реакції монооксиду вуглецю // *Укр. фіз. журн.* — 2016. — Т. 61, № 2. — С. 140-148.
- [18] *Eiswirth M., Krischer K., Ertl G.* Nonlinear dynamics in the CO-oxidation on Pt single crystal surfaces // *Appl. Phys. A.* — 1990. — Vol. 51. — P. 79-90.

Modeling of carbon monoxide oxidation on the catalytic surface in the two-dimensional case

Iryna Ryzha

A two-dimensional model of carbon monoxide (CO) catalytic oxidation on a platinum (Pt) surface for the Langmuir-Hinshelwood mechanism is investigated. The adsorbate-driven (1×1)-(1×2) structural phase transition of Pt(110) and the formation of new crystal planes on the catalytic surface (faceting) as well as the effect of the substrate temperature are taken into account. It is shown that the stability region for CO oxidation reaction changes when two dimensions are taken into account. Similarly to the one-dimensional case, the reaction of CO oxidation on Pt-catalyst surface is periodic in the stability region. Mixed-mode oscillations (MMO) for CO and oxygen (O) surface coverages as well as the fraction of the surface in the non-reconstructed (1×1)-state were found. Such behavior cannot be predicted by one-dimensional models when the equation for the change of degree of faceting is not taken into account.

Моделирование окисления угарного газа на поверхности платинового катализатора в двумерном случае

Ирина Рыжа

Исследовано двумерную математическую модель окисления угарного газа (CO) на поверхности платинового катализатора (Pt) для механизма Лангмюра-Гиншельвуда. Учтены структурный фазовый переход (1×1)-(1×2) на Pt (110) под влиянием процессов адсорбции-десорбции, формирование новых кристаллических плоскостей на каталитической поверхности (огранка) и влияние температуры подложки. Показано, что учет двухмерности приводит к изменению области устойчивости реакции окисления CO. Как и для одномерного случая, в области устойчивости реакция окисления CO на поверхности Pt-катализатора имеет колеблющийся характер. Получены колебания смешанного режима покрытий CO, кислорода (O) и доли неперестроенной поверхности (1×1), которые не удавалось предсказать одномерными моделями без учета уравнения для изменения степени огранки.

Отримано 17.11.18