

Двовимірна Математична Модель Реакції Окислення Чадного Газу на Поверхні Платинового Каталізатора

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

Two-Dimensional Mathematical Model for Reaction of Carbon Monoxide Oxidation on the Platinum Catalyst Surface

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

Анотація—Досліджено двовимірну математичну модель окисдації чадного газу (CO) на поверхні платинового каталізатора з урахуванням процесів перебудови поверхні каталізатора та впливу температури підложки. Показано, що в двовимірному випадку область стійкості реакції окислення CO змінюється.

Abstract—The two-dimensional mathematical model for carbon monoxide (CO) oxidation on the surface of Platinum (Pt) catalyst is investigated accounting for the processes of the catalyst surface reconstruction and the effect of the substrate temperature. It is shown that the stability region for reaction of CO oxidation changes in two-dimensional case.

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

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

I. Вступ

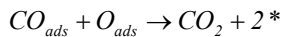
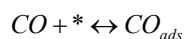
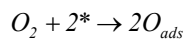
Дослідження проблем каталітичного окислення чадного газу стало однією з найважливіших задач в сучасній науці [1]. З технологічної сторони, цей процес має життєво важливе значення для багатьох областей застосування: контроль за викидами вихлопних газів автотранспорту, очищення повітря, вуглекислотні лазери, сенсори тощо. З теоретичної сторони, це одна з

найпростіших каталітичних реакцій, яка широко використовується в якості модельної системи для розуміння процесів гетерогенного каталізу. Проблема ефективного протікання таких хімічних реакцій на поверхнях металевих каталізаторів охоплює доволі широкий спектр наукових задач. Нажаль досі немає фізичних моделей, які дозволяли би водночас точно та адекватно пов'язати результати теоретичних і практичних досліджень.

Очевидно, без розуміння механізмів каталітичного окиснення чадного газу (CO) побудувати модель для кількісного опису цього процесу неможливо. Одним з механізмів каталітичного окислення CO на поверхні платинового каталізатора (Pt) є механізм Лангмюра-Гіншелвуда (LH), дослідження якого проведено Бакстером та ін. [2].

За механізмом (LH) для того, щоби реакція відбулася, необхідно, щоб обидві реагуючі речовини CO та кисень (O) спочатку адсорбувалися на поверхні каталізатора (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 із швидким процесом десорбції продукту реакції вуглекислого газу (CO₂) з поверхні каталізатора.

Рівняння реакцій, які можуть проходити при окисленні СО на поверхні каталізатора, згідно механізму (LH) записуються у вигляді:



Тут символ “*” позначає вільне активне місце на каталітичній поверхні.

При моделюванні реакції окислення СО в рамках рівнянь хімічної кінетики вважається, що реакція проходить лише на поверхні каталізатора, тобто взаємодії можливі лише між частинками, які адсорбовані на поверхні каталізатора. При цьому адсорбція молекули кисню відбувається в результаті її розпаду біля поверхні каталізатора на два атоми, кожен з яких самостійно адсорбується на окреме вільне активне місце [3]. Молекули СО адсорбуються на поверхню і перебувають на ній, не розпадаючись на атоми. Перетворення частинок можливе лише в адсорбованому шарі. При адсорбції молекули кисню швидко дисоціюють на атоми, а 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 СО [4], то адсорбований кисень вважається нерухомим.

Важливу роль в гетерогенному каталізі відіграють процеси поверхневої перебудови атомів каталізатора. Чиста поверхня Pt(110) є реконструйованою і являє собою структуру (1×2) [5]. Під час реакції кисень і СО адсорбуються на поверхню Pt. Якщо величина поверхневого покриття СО перевищує певне критичне значення, поверхня перебудовується до об'ємної конфігурації (1×1) [6]. Коли кисень і СО 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.

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

II. ОПИС МАТЕМАТИЧНОЇ МОДЕЛІ

Розглянуто модель реакції каталітичного окислення СО, що враховує процес дифузії молекул СО на поверхні платини Pt(110). Поверхня каталізатора вважається плоскою з заданою декартовою системою координат XOY. Часова еволюція покриттів СО (u) та O (v) на поверхні

каталізатора визначається наступними кінетичними рівняннями [7-8]:

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

$$\frac{\partial v}{\partial t} = p_v \kappa_v s_v \left(1 - v/v_{sat}\right)^2 + k_r uv. \quad (2)$$

Тут p_u , p_v – парціальні тиски 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; k_r , k_{des} – коефіцієнти, які характеризують швидкості реакції та десорбції СО; D_x , D_y – коефіцієнти дифузії СО в напрямку координат x та y , відповідно. Показник степеня $q = 3$ враховує механізм прекурсора [9] для кінетики адсорбції СО, оскільки пригнічення адсорбції для СО та O_2 є асиметричним – адсорбований СО сильніше блокує адсорбцію кисню.

Структурний фазовий перехід (1×2)↔(1×1) на поверхні Pt(110) моделюємо таким законом [10-11]:

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

Змінна w позначає частку поверхні неперебудованої структури (1×1), коефіцієнт k_{ph} – швидкість структурного фазового переходу. Параметр u_0 визначає значення порогу, вище якого адсорбовані молекули СО істотно впливають на структуру поверхні, а δu – крутизну порогу.

Коефіцієнт налипання кисню s_v у рівнянні (2) запишеться як лінійна комбінація значень для структур (1×2)–(1×1):

$$s_v = s_v^{1 \times 1} w + s_v^{1 \times 2} (1 - w).$$

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

Постійні швидкостей реакції, десорбції та фазового переходу залежать від температури і підпорядковуються рівнянням Арреніуса [12]:

$$k_r [T] = k_r^0 \exp(-E_r/RT),$$

$$k_{des} [T] = k_{des}^0 \exp(-E_{des}/RT),$$

$$k_{ph}[T] = k_{ph}^0 \exp(-E_{ph}/RT).$$

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 враховано генеровані при хімічних реакціях теплові процеси. У феноменологічному формулюванні [13] рівняння теплового балансу включає в себе теплопровідність та тепловиділення при реакції окислення і є таким:

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

Тут c_p – теплоємність, ρ – густина, κ_{cond} – теплопровідність каталізатора, d – довжина ребра елементарної комірки кристалічної ґратки Pt, L – товщина плівки, N_A – число Авогадро.

Рівняння (1)–(4) складають двовимірну математичну модель реакції окислення СО на поверхні Pt.

III. ЧИСЛОВИЙ АНАЛІЗ МАТЕМАТИЧНОЇ МОДЕЛІ

Результати числового аналізу моделі (1)–(4) подано на рис.1–4. Величини параметрів, що використовувалися в числових розрахунках, наведені в [14].

Динаміку залежності поверхневого покриття СО $u(x, y, t)$ розраховано при заданому співвідношенні компонент тензора дифузійних коефіцієнтів:

$$\hat{D} = \begin{vmatrix} D_x & 0 \\ 0 & D_y \end{vmatrix},$$

а саме $D_x/D_y = 10$ (D_x – коефіцієнт дифузії СО вздовж осі ОХ, а D_y – коефіцієнт дифузії СО вздовж осі ОУ, які вважаються постійними). Динаміка поверхневого покриття СО $u(x, y, t)$ має яскраву осциляційну поведінку з періодом осциляції $\tau_0 = 5$, який слабо залежить від координат. В той же час амплітуда осциляцій $u(x, y, t)$ залежить від координати y і змінюється від 0,05 (при $y = 0, 1$) до 0,1 (при $y = 1$), тобто зростає в два рази. Це говорить про вплив дифузії вздовж осі ОУ, незважаючи на те, що коефіцієнт дифузії вздовж осі ОУ: $D_y = 0, 1 D_x$. Осциляційна поведінка $u(x, y, t)$ сильно залежить як від співвідношення D_x/D_y , так і від початкових значень парціальних тисків p_u та p_v . Область осциляційної поведінки (область стійкості) реакції окислення СО, на

відміну від одновимірної моделі [15], звужується і реальніше відповідає експериментально отриманій області стійкості реакції окислення СО.

Результати числового аналізу для поверхневого покриття кисню $v(x, y, t)$ при заданому співвідношенні коефіцієнтів дифузії $D_y = 0, 1 D_x$ показують, що динаміка залежності $v(x, y, t)$ має яскраво виражену осциляційну поведінку з періодом осциляції $\tau_0 = 5$ (як і для $u(x, y, t)$), який мало змінюється зі зміною y . Осциляції покриття $v(x, y, t)$ є в протифазі до осциляцій $u(x, y, t)$, а саме: максимум u_{max} покриття СО відповідає мінімуму v_{min} покриття О. Це фізично зрозуміло, оскільки окислення СО потребує атомарного кисню. Як і для залежності $u(x, y, t)$ поведінка $v(x, y, t)$ значно змінюється зі зміною співвідношення D_x/D_y , а саме: при незмінному періоді коливань амплітудні значення значно змінюються, що пов'язано з можливістю дифундування адсорбованого СО вздовж обох осей координат.

Динаміка частки поверхні неперебудованої структури (1×1) $w(x, y, t)$ теж носить осциляційний характер з періодом коливань $\tau_i \approx 7 \div 8$, який слабо залежить від y -координати, але відрізняється від періоду зміни $u(x, y, t)$ та $v(x, y, t)$. Це зрозуміло, оскільки релаксація структури поверхні каталізатора повинна йти із запізненням щодо зміни $u(x, y, t)$, так як зміна поверхневого покриття СО є тим чинником, що приводить до структурної перебудови поверхні каталізатора. Як і в попередніх випадках період слабо залежить від y -координати, однак амплітудні значення залежать від y .

Поведінка $T(x, y, t)$ має осциляційний характер з періодом, що співпадає з періодом зміни покриттів $u(x, y, t)$ та $v(x, y, t)$. Залежність $T(x, y, t)$ від координати y є слабкою і незначно змінюється в залежності від співвідношення D_x/D_y .

IV. ВИСНОВКИ

У роботі побудовано та досліджено двовимірну математичну модель окисації чадного газу для механізму Лангмюра-Гіншелвуда. Показано, що врахування двовимірності приводить до зміни області стійкості реакції окислення СО. Як і в одновимірній моделі [15], в області стійкості реакції окислення СО на поверхні Pt-каталізатора є періодичною з періодом $\tau_0 = 5$ (що незначно відрізняється від одновимірного випадку) і відповідає експериментально спостережуваній. Амплітудні значення парціальних тисків p_u та p_v залежать від вимірності моделі та від співвідношення D_x/D_y (D_x – складова тензора дифузії вздовж осі ОХ, D_y – складова тензора дифузії вздовж осі ОУ).

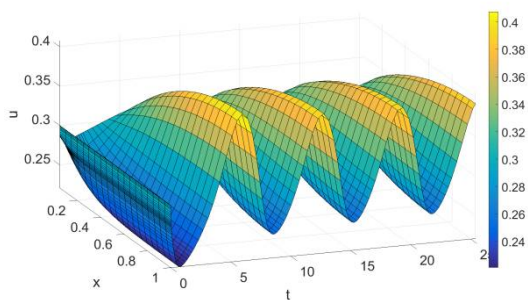


Рис.1. Залежність поверхневого покриття CO $u(x,y,t)$ при фіксованому значенні координати $y = l$.

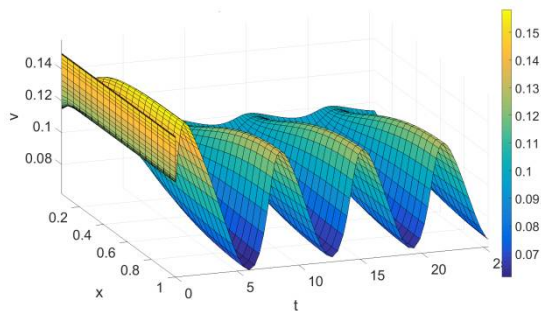


Рис.2. Залежність поверхневого покриття O $v(x,y,t)$ при фіксованому значенні координати $y = l$.

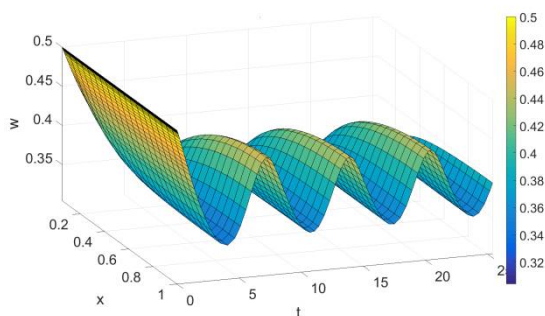


Рис.3. Залежність частки поверхні неперебудованої структури (1×1) $w(x,y,t)$ при фіксованому значенні координати $y = l$.

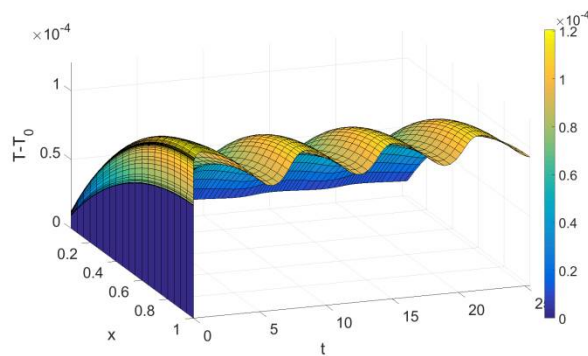


Рис.4. Залежність температури $T(x,y,t) - T_0$ при фіксованому значенні координати $y = l$.

ЛІТЕРАТУРА REFERENCES

- [1] M. M. Slinko, N. I. Jaeger, *Oscillating Heterogeneous Catalytic Systems*, vol. 86, 1st ed., Eds. Amsterdam: Elsevier, 1994.
- [2] R. J. Baxter, P. Hu, "Insight into why the Langmuir-Hinshelwood mechanism is generally preferred," *J. Chem. Phys.*, vol. 116, no. 11, pp. 4379-4381, 2002.
- [3] M. Wilf, P. T. Dawson, "Adsorption and desorption of oxygen on the Pt(110) surface; A thermal desorption and LEED/AES study," *Surf. Sci.*, vol. 65, pp. 399-418, 1977.
- [4] R. Gomer, "Diffusion of adsorbates on metal surfaces," *Rep. Prog. Phys.*, vol. 53, no. 7, pp. 917-1002, 1990.
- [5] G. L. Kellogg, "Direct observations of the (1×2) surface reconstruction on the Pt(110) plane," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 55, no. 20, pp. 2168-2171, 1985.
- [6] T. Gritsch, D. Coulman, R. J. Behm, G. Ertl, "Mechanism of the CO-induced (1×2) - (1×1) structural transformation of Pt(110)," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 63, no. 10, pp. 1086-1089, 1989.
- [7] K. Krischer, M. Eiswirth, G. Ertl, "Oscillatory CO oxidation on Pt(110): Modeling of temporal self-organization," *J. Chem. Phys.*, vol. 96, pp. 9161-9172, 1992.
- [8] M. Baer, M. Eiswirth, H. H. Rotermund, G. Ertl, "Solitary-wave phenomena in an excitable surface-reaction," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 69, no. 6, pp. 945-948, 1992.
- [9] R. P. H. Gasser, E. B. Smith, "A surface mobility parameter for chemisorption," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 1, no. 10, pp. 457-458, 1967.
- [10] M. Bertram, A. S. Mikhailov, "Pattern formation on the edge of chaos: Mathematical modeling of CO oxidation on a Pt(110) surface under global delayed feedback," *Rhys. Rev. E.*, vol. 67, no. 3, pp. 036207-1-11, 2003.
- [11] I. S. Bzovska, I. M. Mryglod, "Chemical oscillations in catalytic CO oxidation reaction," *Condens. Matter Phys.*, vol. 13, no. 3, pp. 34801:1-5, 2010.
- [12] В. Штиллер, *Уравнение Аррениуса и неравновесная кинетика*, М.: Мир, 2000.
- [13] Y. Cisternas, P. Holmes, I. G. Kevrekidis, X. Li, "CO oxidation on thin Pt crystals: Temperature slaving and the derivation of lumped models," *J. Chem. Phys.*, vol. 118, no. 7, pp. 3312-3328, 2003.
- [14] P. P. Kostrobij, I. A. Ryzha, "Modeling of carbon monoxide oxidation process on the two-dimensional catalyst surface," *Math. Model. Comput.*, vol. 3, no. 2, pp. 146-162, 2016.
- [15] І. С. Бзовська, І. М. Мриглод, "Поверхневі структури в каталітичній реакції монооксиду вуглецю," *Укр. фіз. журн.*, Т. 61, № 2, С. 140-148, 2016.