

## МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ ОКИСЛЕННЯ СО НА ОСНОВІ АНАЛІЗУ СТЕХІОМЕТРИЧНИХ КОЕФІЦІЄНТІВ

І.О. Пеняк<sup>1</sup>, Б.В. Гнатів<sup>1</sup>, М.В. Токарчук<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Національний університет “Львівська політехніка”,  
вул. С.Бандери, 12, Львів, 79013

<sup>2</sup> Інститут фізики конденсованих систем НАН України,  
вул. Свенціцького, 1, Львів, 79011

У кінетиці складних гетерогенних систем залишається актуальною проблема побудови математичної моделі для опису хімічних реакцій коливального типу, пов'язаних з утворенням хімічно-нестійких структур у вигляді єдиної загальної системи кінетичних рівнянь, яка б достатньо точно описувала часові особливості перебігу процесу. Типовий приклад такої реакції — окислення СО на сферичній поверхні Pt (110). Нами було проведено стехіометричний аналіз системи з метою спрощення розгляду перебігу процесу як послідовності окремих елементарних ланок, кожна з яких була б відносно простою хімічною реакцією оборотного типу. Співставлення чисельних результатів дослідження моделі та експериментальних даних свідчить про правомірність застосування даної моделі до процесів, що мають місце в кінетичній області проведення експерименту.

### Вступ

Велика частина систематичних досліджень гетерогенних реакцій стосувалася систем, де всі процеси проходять на твердій поверхні (фізичні фактори утворення осциляцій, як вважається, мають основою виникнення поверхневої залежності енергії активації для кроків реакції, відновлювальні процеси для буферизованих кроків реакції, формування кисневого шару, або поверхневої реконструкції). Концентрації в газовій фазі в такому випадку є сталими, або ж відповідають умовам реактора ідеального змішування. У декількох нещодавніх дослідженнях аналізується явище загального взаємозв'язку, що виникає між поверхнею, на якій власне і виявляються кінетичні процеси осциляції, та переносом частинок (мас) у газовій стадії. Здається питанням, чи кінетика змін фаз (при ізотермічних умовах) може бути з дос-

татнім ступенем точності відтворена в сенсі загального взаємозв'язку поверхневої кінетики та обмежень дифузії в газовій стадії для випадку, коли кінетика поверхні не в змозі пояснити виникнення нестационарних процесів. З іншого боку, сукупність явищ кінетичної нестійкості та обмежень на масоперенос у реакторі ідеального змішування, як відомо, може стати причиною коливань. У математичному сенсі обмеження дифузії в каталізі та обмеження масопереносу в реакторі ідеального змішування описуються порізному (звичайними диференціальними рівняннями та рівняннями в частинних похідних). Фізично, проте, зворотний взаємозв'язок, що впливає з обмежень дифузії, є якісно подібний до перебігу процесів у реакторі ідеального змішування. Таким чином, використовуючи необхідні аналогії з процесами, що мають місце в реакторі ідеального змішування, можна очікувати, що комбінація

кінетичної нестабільності та обмежень дифузії може стимулювати осциляції.

### Аналіз системи стехіометричних рівнянь для складного гетерогенного процесу

Яскравим прикладом реакції такого типу ( $2A + B_2 \rightarrow 2AB$ ) є окислення CO на поверхні платинового каталізатора. У да-

ному процесі стимулюється зворотня мономолекулярна адсорбція CO, незворотня дисоціативна адсорбція O<sub>2</sub> та реакція між двома адсорбованими складовими, що призводить до утворення кінцевого продукту, який швидко десорбує. Відповідні кінетичні рівняння для усереднених покриттів адсорбованих реактантів такі [1]:

$$\begin{aligned} d\theta_A / dt &= k_1 P_A (1 - \theta_A) - k_2 \theta_A - k_3 \theta_A \theta_B, \\ d\theta_B / dt &= k_4 P_{B_2} (1 - \theta_A - \theta_B)^2 - k_3 \theta_A \theta_B, \end{aligned} \quad (1)$$

де

$k_1, k_2, k_3, k_4$  — константи швидкостей для елементарного кроку реакції;

$P_A, P_B$  — тиски реагентів;

$\theta_A, \theta_B$  — відповідні адсорбовані покриття.

Таблиця 1.

Вхідні дані для моделювання кінетики осциляцій стосовно рівняння  $2A + B_2 \rightarrow 2AB$

Сферичний радіус каталізатора	$R = 1 \text{ см}$
Кількість активних зон на поверхні	$N_0 \approx 10^{14} \text{ см}^{-2}$
Температура	$T = 500 \text{ К}$
Тиски реагентів	$P_A = 1 \text{ бар}; P_B = 0.5 \text{ бар}$
Коефіцієнти дифузії	$D_A \gg 0.1 \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}; D_{B_2} = 0.5 \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ .
Адсорбція А ( $k_1 = \pi_A s_A$ )	$\pi_A = 10^8 \text{ с}^{-1} \text{ бар}^{-1}; s_A = 0.001$
Адсорбція B <sub>2</sub> ( $k_4 = \pi_{B_2} s_{B_2}$ )	$\pi_{B_2} = 10^8 \text{ с бар}^{-1}; s_{B_2} = 0.01$
Десорбція А: $k_2$	$\nu_A = 10^{16} \text{ с}^{-1}; E_A = 35 \text{ Ккал/моль}$
Реакція А та В: $k_3$	$\nu_r = 10^{13} \text{ с}^{-1}; E_r = 12 \text{ Ккал/моль}$

Друге рівняння в (1) описує те, що частинки CO, які перебувають в переадсорбованому стані, сповільнюють ди-

соціативну адсорбцію молекул O<sub>2</sub> (через умову другого порядку). З іншого погляду, жоден з ефектів блокування не вияв-

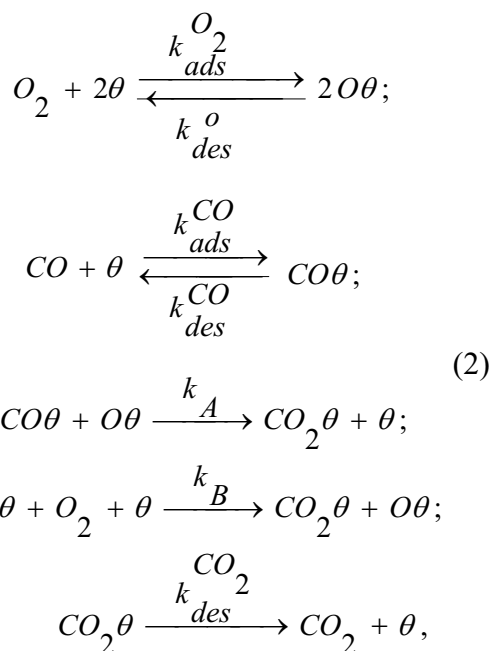
лений стосовно адсорбції O-частинок для проходження молекул CO (жодного доданка, що описував би процес в кисневому шарі, немає в першому рівнянні).

Елементарні кроки поверхневих реакцій, що утворюють осциляції, зазвичай швидкі. Користуючись віднайденими оцінками для констант реакції (табл. 1), вважається, що типовою є величина порядку  $10^5$  мономолекулярних шарів за секунду (ML/s). Для опису коливань із зробленими припущеннями ми повинні брати до уваги лише розв'язки для установлених станів рівняння (1). Вхідні дані для моделювання кінетики осциляцій наведено в табл.1. Графічні залежності – див. Рис. 1, 2.

При чисельному дослідженні даної системи було виявлено її недостатню адекватність стосовно опису часових особливостей її функціонування, а саме — априорі надто швидке досягнення стаціонарного режиму (див. Рис. 3). В сенсі вищевикладеного було поставлене завдання вивести таку систему стехіометричних рівнянь, яка б з задовільною точністю описувала перебіг процесу окислення в часі для кінетичної області, не вдаючись до врахування етапу масопереносу, та порівняти отримані чисельні результати з даними, отриманими з експерименту.

Оскільки досліджуваний процес — складний, то для повноти опису розіб'ємо його на елементарні етапи, кожен з яких описуватиметься стехіометричним рівнянням у системі. Стосовно цього розглядатимемо отримані результати на рівні елементарної стадії процесу. Пройшовши етапами системного аналізу на мікрорівні, отримаємо наступне.

Стехіометричний аналіз системи. З позиції вищевикладених теоретичних аспектів протікання процесу окислення CO на поверхні платини та з міркувань структури результатів експерименту приймемо, що реально процес протікає за таким маршрутом [2]:



де  $\theta$  – вільні комірки покриття,  
 $O\theta$ ,  $CO\theta$ ,  $CO_2\theta$  – активні проміжні речовини (покриття);  
 $CO$ ,  $O_2$  – вихідні речовини;  
 $CO_2$  – продукт реакції.

При розгляданні загальних властивостей схем складних хімічних реакцій їх зручно подавати у вигляді :

$$\sum_{n=1}^N x_{sn} X_n = 0 \quad (s = 1, 2, \dots, S), \tag{3}$$

$s$  — номер стадії ;

$S$  — загальна кількість стадій ;

$n$  — номер компонента реакції ;

$N$  — загальна кількість компонентів ;

$x_{sn}$  — стехіометричний коефіцієнт .

При цьому  $x_{sn}$  вважається додатним для компонентів  $X_n$ , що утворюються в  $s$ -тій стадії, та від'ємним — для компонентів, що витрачаються в цій же стадії.

Стехіометричні коефіцієнти  $x_{sn}$  утворюють прямокутну матрицю стехіометричних коефіцієнтів (стехіометричну матрицю), в якій кожний рядок відповідає

певній стадії, а кожен стовпчик — певний компоненті. Пронумеруємо реагенти в такій послідовності :

$$\begin{aligned} X_1 &= O_2; \\ X_2 &= CO; \\ X_3 &= CO_2; \\ X_4 &= \theta; \\ X_5 &= O\theta; \\ X_6 &= CO\theta; \\ X_7 &= CO_2\theta. \end{aligned}$$

Відповідно, стехіометрична матриця запишеться у вигляді :

$$\|x_{sn}\| = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & -2 & 2 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & -1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & -1 & 1 \\ -1 & 0 & 0 & -1 & 1 & -1 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (4)$$

На стехіометричні коефіцієнти кожної стадії накладемо жорсткі обмеження, зумовлені законом збереження мас та сумарного заряду. Якщо позначити  $A_{nj}$  число атомів  $j$ -го елемента в частинці  $X_n$ , а  $A_{n0}$  — число одиниць заряду цієї частинки, то, очевидно, повинні виконуватися співвідношення :

$$\sum_{n=1}^N A_{nj} x_{sn} = 0 \quad (s=1, 2, \dots, S, \quad j=0, 1, \dots, J), \quad (5)$$

де  $J$  — кількість елементів, що беруть участь у процесі.

Коефіцієнти  $A_{nj}$  теж утворюють прямокутну матрицю, яка зватиметься молекулярною матрицею. Кожний рядок цієї матриці відповідає певній компоненті реакції, а кожен стовпець — певному елементу. Для розглядуваної реакції перший стовпець пов'яжемо з С, другий — з

О, третій — з  $\theta$ . Таким чином, отримаємо молекулярну матрицю для реакції :

$$\|A_{nj}\| = \begin{pmatrix} 0 & 2 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 1 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \\ 1 & 2 & 1 \end{pmatrix} \quad (6)$$

Очевидно, що ранг матриці  $\|A_{nj}\|$  дорівнює трьом. Отож, немає фрагментів одного складу в підсумкових стехіометричних рівняннях. Взагалі кажучи, ранг стехіометричної матриці складного хімічного процесу не може перевищувати число стадій  $S$ , або ж кількість компонентів, що беруть участь у процесі  $N$ . Відповідно, кількість лінійно-незалежних стадій, тобто стадій, стехіометричне рівняння жодної з них не може бути отриманим як лінійна комбінація інших. Але в нашому випадку на стехіометричні коефіцієнти кожної стадії накладені додаткові обмеження балансу мас (5). Кількість цих обмежень рівна рангу молекулярної матриці — трьом. Отож, кількість лінійно-незалежних стадій не може перевищувати  $(7-3)$  — чотирьох.

Ввівши поняття швидкості елементарної стадії (описується одним стехіометричним рівнянням) як різницю швидкостей прямого та зворотнього процесів :

$$v_s = v_s^+ - v_s^-, \quad (7)$$

для реакції окислення СО отримаємо :

$$\begin{aligned} v_1 &= k_{ads}^{O_2} [O_2][\theta]^2 - k_{des}^O [O\theta]^2; \\ v_2 &= k_{ads}^{CO} [CO][\theta] - k_{des}^{CO} [CO\theta]; \\ v_3 &= k_A [CO\theta][O\theta]; \\ v_4 &= k_B [CO\theta][O_2][\theta]; \\ v_5 &= k_{des}^{CO_2} [CO_2\theta]. \end{aligned} \quad (8)$$

Але безпосередньо з експериментальних даних по кінетиці процесу окислення як складного хімічного перетворення вимірюються не швидкості окремих стадій  $v_s$ , а швидкість реакції по окремій компоненті  $v^{(n)}$ . Величини  $v_s$  та  $v^{(n)}$  пов'яжемо між собою, врахувавши принцип незалежності перебігу елементарних реакцій. Цей принцип впливає безпосередньо з теорії перехідного стану, якщо припустити в розглядуваній реакції збе-

реження розподілу Максвелла-Больцмана. У такому випадку отримаємо:

$$v^{(n)} = \sum_{s=1}^S x_{sn} v_s \quad (n=1, 2, \dots, N). \quad (9)$$

Множення кожної складової швидкості  $v^{(n)}$  на множник  $A_{nj}$  молекулярної матриці та сумування по  $n$  з врахуванням (5) дає:

$$\sum_{n=1}^N A_{nj} v^{(n)} = \sum_{n=1}^N A_{nj} \sum_{s=1}^S x_{sn} v_s = \sum_{s=1}^S \left( \sum_{n=1}^N A_{nj} x_{sn} \right) v_s = 0 \quad (j=1, 2, \dots, J).$$

Таким чином існує  $J$  лінійних співвідношень між швидкостями  $v^{(n)}$ . Число незалежних швидкостей по окремих компонентах рівне, відповідно,  $N - J$ . В кінцевому підсумку отримаємо наступні  $N$  співвідношень для швидкостей  $v^{(n)}$ :

$$\begin{aligned} v^{(n)} &= \sum_{s=1}^S x_{sn} v_s \quad (N - J \text{ співвідношень}); \\ \sum_{n=1}^N A_{nj} v^{(n)} &= 0 \quad (J \text{ співвідношень}). \end{aligned} \quad (10)$$

В замкнутій системі, якою є одна елементарна стадія складної реакції окислення, система  $N - J$  кінетичних рівнянь вигляду (60) переходить в систему диференціальних рівнянь:

$$\frac{d[X_n]}{dt} = f_n(k_s, [X_n]) \quad (N - J \text{ співвідношень}) \quad (11)$$

де  $f_n$  — лінійна функція констант швидкості та степенева функція концентрацій.

А  $J$  співвідношень вигляду (10) можуть бути проінтегровані та записані у вигляді:

$$\sum_{n=1}^N A_{nj} ([X_n] - [X_n]_0) = 0 \quad (J \text{ співвідношень}). \quad (12)$$

де  $[X_n]_0$  — початкові концентрації компонентів  $X_n$ . Ці співвідношення утворюють рівняння балансу процесу, і невиконання їх свідчатиме про неадекватність моделі практичним результатам.

Отож, (11) та (12) утворюють систему  $N - J$  диференціальних та  $J$  алгебраїчних рівнянь, яка при заданих початкових умовах  $[X_n] = [X_n]_0$  при  $t = 0$  дає повний опис

залежності концентрацій компонентів від часу, а, отже, є розв'язком прямої задачі кінетики гетерогенних систем,— поставленої задачі.

З допомогою (12) неважко виразити ті  $J$  функцій  $[X_n]$ , які не входять в ліву частину (11) через інші  $N - J$  функції.

Для задачі окислення рівняння швидкостей елементарних стадій з точки зору формальної кінетики запишеться :

$$v^{(3)} = k_{des}^{CO_2} [CO_2\theta];$$

$$v^{(4)} = 2k_{des}^O [O\theta]^2 - 2k_{ads}^O [O_2][\theta]^2 + k_{des}^{CO} [CO\theta] - k_{ads}^{CO} [CO][\theta] + k_A [CO\theta][O\theta] - k_B [CO\theta][O_2][\theta] + k_{des}^{CO_2} [CO_2\theta];$$

$$v^{(5)} = 2k_{ads}^O [O_2][\theta]^2 - 2k_{des}^O [O\theta]^2 - k_A [CO\theta][O\theta] + k_B [CO\theta][O_2][\theta];$$

$$v^{(6)} = k_{ads}^{CO} [CO][\theta] - k_{des}^{CO} [CO\theta] - k_A [CO\theta][O\theta] - k_B [CO\theta][O_2][\theta];$$

і система алгебраїчних рівнянь вигляду (10) :

$$\begin{cases} v^{(2)} + v^{(3)} + v^{(6)} + v^{(7)} = 0; \\ 2v^{(1)} + v^{(2)} + 2v^{(3)} + v^{(5)} + v^{(6)} + 2v^{(7)} = 0; \\ v^{(4)} + v^{(5)} + v^{(6)} + v^{(7)} = 0. \end{cases}$$

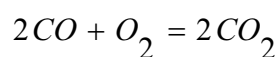
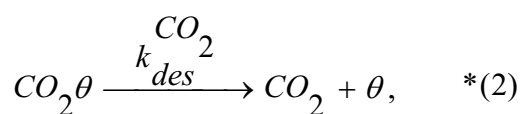
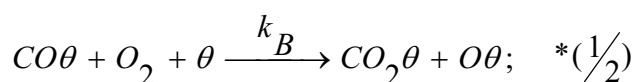
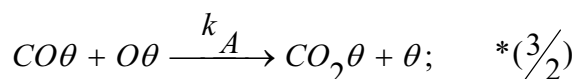
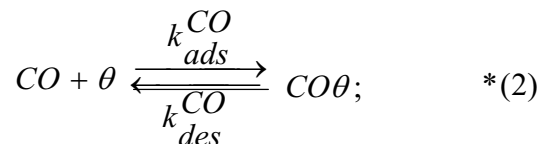
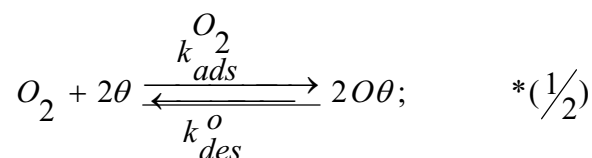
З (12) при інтегруванні матимемо :

$$\{[CO] - [CO]_0 + [CO_2] - [CO_2]_0 + [CO\theta] - [CO\theta]_0 + [CO_2\theta] - [CO_2\theta]_0 = 0;$$

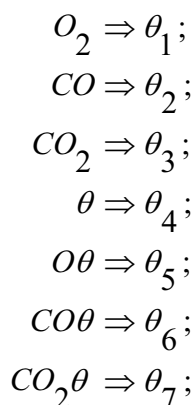
$$2[O_2] - 2[O_2]_0 + [CO] - [CO]_0 + 2[CO_2] - 2[CO_2]_0 + [O\theta] - [O\theta]_0 + [CO\theta] - [CO\theta]_0 + 2[CO_2\theta] - 2[CO_2\theta]_0 = 0;$$

$$[\theta] - [\theta]_0 + [O\theta] - [O\theta]_0 + [CO\theta] - [CO\theta]_0 + [CO_2\theta] - [CO_2\theta]_0 = 0.$$

Урівняємо тепер стехіометричними числами елементарні стадії процесу аби уникнути виходу побічних продуктів реакції в підсумковому рівнянні [3]:



Врахувавши стехіометричні числа в матриці  $\|x_{sn}\|$  та перейшовши до умовних позначень, поетапно отримаємо спочатку :



а потім — кінцеву модель для чисельного дослідження [4]:

$$\frac{d\theta_1}{dt} = \frac{1}{2}k_{des}^O \theta_5^2 - \frac{1}{2}k_{ads}^O \theta_1 \theta_4^2 - \frac{1}{2}k_B \theta_6 \theta_1 \theta_4 ;$$

$$\frac{d\theta_2}{dt} = 2k_{des}^{CO} \theta_6 - 2k_{ads}^{CO} \theta_2 \theta_4 ;$$

$$\frac{d\theta_3}{dt} = 2k_{des}^{CO_2} \theta_7 ;$$

$$\begin{aligned} \frac{d\theta_4}{dt} = & k_{des}^O \theta_5^2 - k_{ads}^O \theta_1 \theta_4^2 + 2k_{des}^{CO} \theta_6 - 2k_{ads}^{CO} \theta_2 \theta_4 + \frac{3}{2}k_A \theta_6 \theta_5 - \\ & - \frac{1}{2}k_B \theta_6 \theta_1 \theta_4 + 2k_{des}^{CO_2} \theta_7 ; \end{aligned}$$

$$\frac{d\theta_5}{dt} = k_{ads}^O \theta_1 \theta_4^2 - k_{des}^O \theta_5^2 - \frac{3}{2}k_A \theta_6 \theta_5 + \frac{1}{2}k_B \theta_6 \theta_1 \theta_4 ;$$

$$\frac{d\theta_6}{dt} = 2k_{ads}^{CO} \theta_2 \theta_4 - 2k_{des}^{CO} \theta_6 - \frac{3}{2}k_A \theta_6 \theta_5 - \frac{1}{2}k_B \theta_6 \theta_1 \theta_4 ; \quad (13)$$

$$\frac{d\theta_7}{dt} = \frac{3}{2}k_A \theta_6 \theta_7 + \frac{1}{2}k_B \theta_6 \theta_1 \theta_4 - 2k_{des}^{CO_2} \theta_7 ;$$

з початковими умовами, заданими в таблиці 2. Ілюстрації – див. Рис. 4, 5, 6.

Таблиця 2. Початкові умови (вхідні дані) для дослідження запропонованої моделі

Тип реагента	Початкове відносне покриття
Дисоційований та адсорбований кисень	0,04
Адсорбований СО	0,06
Активні комірки	0,9
Адсорбований СО <sub>2</sub>	0
Частка О <sub>2</sub> в суміші	0,45
Частка СО в суміші	0,55

### Висновок

Отже, в даній статті у вигляді етапів системного аналізу проведено дослідження складних гетерогенних систем в сенсі розкриття суті коливних процесів, що мають місце в кінетично-дифузійній області (за-

гальна модель) та, з погляду формальної кінетики елементарних процесів (стадій), на які була дискретизована складна система, поетапно створено модель, що виявляється адекватно застосовною до процесів, що мають місце в кінетичній області проведення експерименту.



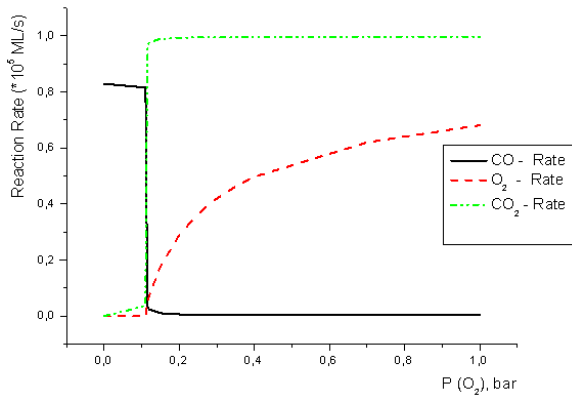


Рис. 1. Залежність швидкості виходу продукту від тиску  $O_2$  в умовах моделі [1]

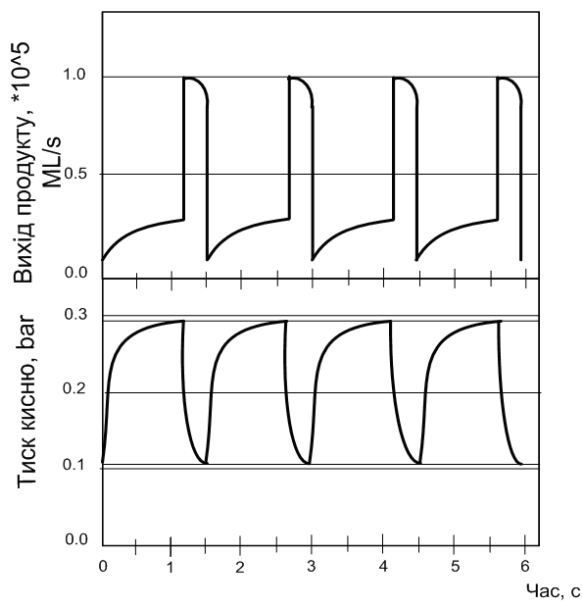


Рис. 2. Перебіг процесу в кінетично-дифузійній області для моделі [1]

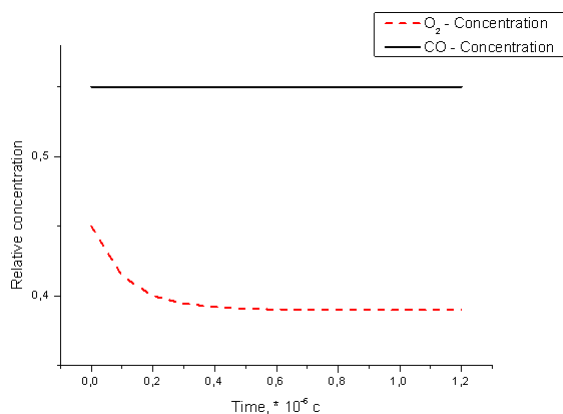


Рис. 3. Перебіг процесу для короткого проміжку часу в моделі [1]

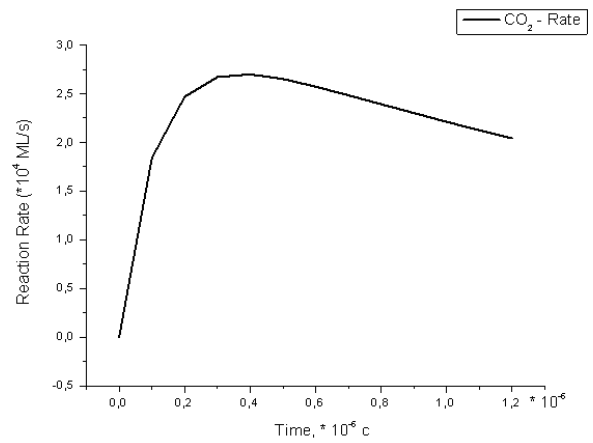


Рис. 4. Залежність швидкості виходу від часу в моделі [13]

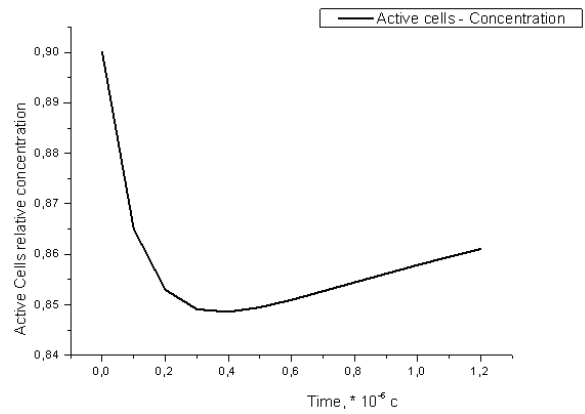


Рис. 5. Покриття активних комірок на поверхні для моделі [13]

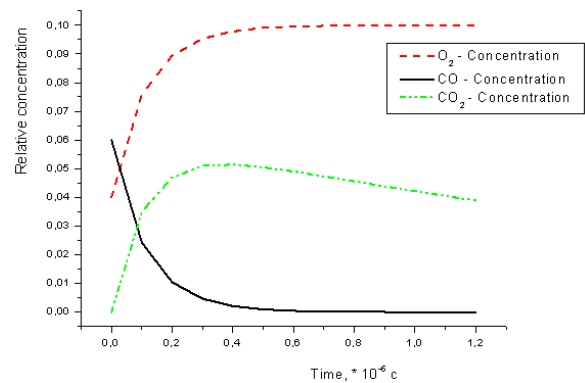


Рис. 6. Адсорбовані реагенти на поверхні в умовах моделі [13]

### Література

1. B.Hnativ, M.Tokarchuk, I.Penyak, In: Abstr. European Material Conference E-MRS Fall Meeting (Warsaw, 2004), p. 278.
2. I.Penyak, In: Abstr. 7th Int. Workshop for Young Mathematicians: Applied Mathematic (Krakow, 2004); p.13.
3. B.Hnativ, M.Tokarchuk, I.Penyak, In: Abstr. Statisticals physics 2005: modern problems and new applications (Lviv, 2005), p. 135.
4. M.Tokarchuk, B.Hnativ, I.Penyak, In: Abstr. 24th European Conference on Surface Science (Paris, 2006), p. 315.

## CO OXIDATION ON THIN Pt CRYSTALS : STOICHIOMETRIC AND MATHEMATICAL MODELS

**I.O. Penyak<sup>1</sup>, B.V. Hnativ<sup>1</sup>, M.V. Tokarchuk<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Lvivska Polytechnika National University, 12, Bandery st., Lviv 79013

<sup>2</sup> Institute for Condensed Matter Physics, Ukr. Nat. Acad. Sci.  
1, Svetsytskoho st., Lviv 79011

The problem of developing a mathematical model of oscillatory chemical reactions accompanied by formation of chemically unstable compounds retains importance in kinetics of heterogenic systems. Oxidation of CO on Pt (110) surface is a typical example of such reaction. We performed a stoichiometric analysis of the system in order to simplify the analysis of the process and view it as a sequence of separate elementary stages for which it is easy to determine its numeric characteristics. Comparison of quantitative results of model investigation with experimental data indicates that this model can be justifiably applied for processes in kinetic part of experiments.