

ІНСТИТУТ  
ФІЗИКИ  
КОНДЕНСОВАНИХ  
СИСТЕМ

ICMP-04-05U

Костробій П.П.\*, Токарчук М.В., Алексєєв В.І.\*

МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ЧАСОВОГО ПОКРИТТЯ  
АДСОРБОВАНИМИ ЧАСТИНКАМИ В КАТАЛІТИЧНИХ  
ПРОЦЕСАХ СИНТЕЗУ ВУГЛЕКИСЛОГО ГАЗУ

\*Національний університет "Львівська політехніка",  
вул. Ст.Бандери 12, Львів

УДК: 530.1; 535.37

PACS: 68.10Jy, 82.65Jv

Математичне моделювання часового покриття адсорбованими частинками в каталітичних процесах синтезу вуглекислого газу

Костробій П.П., Токарчук М.В., Алексєєв В.І.

**Анотація.** Розглядається реакція утворення вуглекислого газу в реакції окислення чадного газу. Запропоновано рівняння для опису кінетики на поверхні каталізатора та наведено результати чисельного моделювання при використанні спрощеної моделі, в якій нехтуємо дифузійними процесами та приймаємо коефіцієнти реакцій сталими. Температура  $T = 520^\circ\text{C}$ , парціальні тиски чадного газу та кисню відповідно  $P_{CO} = 2.13 \cdot 10^{-3}$  та  $P_{O_2} = 2.66 \cdot 10^{-2}$ . Особливістю запропонованої системи є спроба врахувати приповерхневі взаємодії у вказаній реакції через розгляд приповерхневих концентрацій  $CO$  та  $O_2$ .

**Time evolution modelling of the surface cover for catalytic synthesis of carbonic acid gas**

P.P.Kostrobii, M.V.Tokarchuk, V.I.Alekseyev

**Abstract.** Carbon acid gas synthesis in carbon mono-oxide oxidation reaction is considered. Differential equations system for modelling the process is offered and results of solution of reduced system with diffusion neglected and constant reaction coefficients are presented. Temperature was taken equal  $T = 520^\circ\text{C}$ , partial pressures of incoming components were  $P_{CO} = 2.13 \cdot 10^{-3}$  and  $P_{O_2} = 2.66 \cdot 10^{-2}$  for carbon mono-oxide and oxygen respectively. Peculiarity of the presented model is an attempt to take into consideration surface close interactions through surface close concentrations of  $CO$  and  $O_2$ .



## 1. Вступ і загальний опис моделі

Об'єктом дослідження є проблема опису поверхневих процесів у каталітичних реакціях синтезу речовин. Цей напрям наукових досліджень є одним з найбільш дискусійних у сучасній науці гетерогенного каталізу [1], оскільки має надзвичайну важливість не тільки з теоретичної, але й з прикладної точки зору. Численні спостереження вказують на те, що саме каталітичний синтез речовин обіцяє найкращі результати з найменшими витратами енергії та інших ресурсів. Тому очевидний інтерес становить опис процесів, що відбуваються в ході каталітичної реакції на поверхні каталізатора. Проте, враховуючи високу вартість практичних лабораторних досліджень, пов'язаних із потребою надвисокої точності, більшість експериментів вимагають попереднього чисельного математичного моделювання. Ми, зокрема, звертаємо увагу на ті моделі, які пов'язані із розв'язанням систем рівнянь хімічної кінетики, що описують часові зміни в ході каталітичної реакції. Предметом даної роботи є опис кінетичних параметрів каталітичної реакції без врахування дифузійних процесів реакції синтезу вуглекислого газу (оксиду вуглецю IV) з кисню та чадного газу (оксиду вуглецю II).



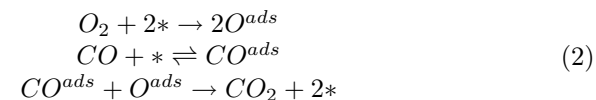
Особливістю цих процесів є їх осциляційний характер. Вивчення кінетики хімічних осциляцій у гетерогенному каталізі активно проводяться в останні роки [2], зокрема в процесах оксидації  $CO$  [3]–[10]. В основі теоретичних досліджень кінетики хімічних осциляційних реакцій оксидації  $CO$  лежить модель ZGB [11], [12] та її узагальнення [10] з врахуванням термохімічних аспектів. Значна увага приділяється проблемам впливу промоторів на кінетику процесів оксидації  $CO$  на поверхні платини [13]–[15], [9]. Експериментальні та теоретичні дослідження макроскопічних і мезоскопічних характеристик оксидації  $CO$  на поверхні  $Pt(111)$  проводились в роботі [16]. Зокрема, вивчався вплив дефектів (неоднорідності) поверхні на протікання реакційно-дифузійного фронту оксидації.

У даній роботі ми узагальнимо використаний у згаданих роботах підхід [3], [12] з врахуванням наступних припущень. Вважатимемо, що реакція проходить лише на поверхні каталізатора, тобто взаємодії можливі лише між частинками, що адсорбовані на поверхні каталізатора. При цьому зазначимо таке: адсорбція кисню відбувається як розпад його біля поверхні каталізатора на два атоми, кожен з яких самостійно сідає на окреме вільне активне місце; молекули

вуглекислого газу сідають на поверхню і перебувають на ній, не розпадаючись на атоми. Важливою рисою нашої моделі буде врахування обміну з приповерхневим шаром частинок. Нехай маємо взаємодії трьох площин (шарів, що містять не більше однієї частинки в товщину): шар каталізатора, шар адсорбованих частинок, приповерхневий шар. Насправді, дія шару каталізатора і фізико-хімічна взаємодія з ним інших шарів, з точки зору кінетичних процесів, безпосередньо описуватися не буде, тому його дію будемо вважати опосередкованою. Перетворення частинок можливе лише в адсорбованому шарі. Можливий рух частинок, важливий для нашого опису, будемо вважати у двох напрямках: вертикальний – обмін частинками між приповерхневим та адсорбованим шарами, горизонтальний – лише перетворення частинок у адсорбованому шарі.

## 2. Розрахунок поверхневого покриття каталізатора адсорбованими речовинами

Запишемо рівняння реакцій, які можуть проходити при окисленні оксиду вуглецю на поверхні каталізатора:



де \* означає вільне активне місце на каталітичній поверхні. Схематично каталітичний синтез оксиду вуглецю IV показано на Рис.1.

Щоб записати відповідну систему диференціальних рівнянь для опису часток поверхневого покриття каталізатора та концентрацій речовин у приповерхневому шарі, використаємо таке припущення: 1) для утворення продукту важливими є тільки частинки реагентів на поверхні каталізатора; 2) реакції, які приводять до утворення кінцевого продукту ( $CO_2$ ) не мають зворотного ходу; 3) молекули продукту досить швидко залишають приповерхневий шар і тому будемо враховувати їх накопичення лише у приповерхневому шарі. Треба також відмітити, що експериментально було встановлено, що під час адсорбції молекули  $CO$  набувають дипольної конфігурації і наближаються до поверхні атомом кисню, а атом вуглецю спрямований вгору від поверхні каталізатора.

Константи реакцій, що використані нами при розрахунках, взято спираючись на дані подані у [3, 10, 12]. Запишемо їх значення у вигляді наступної таблиці 1. На основі схеми взаємодії Рис.1 за-

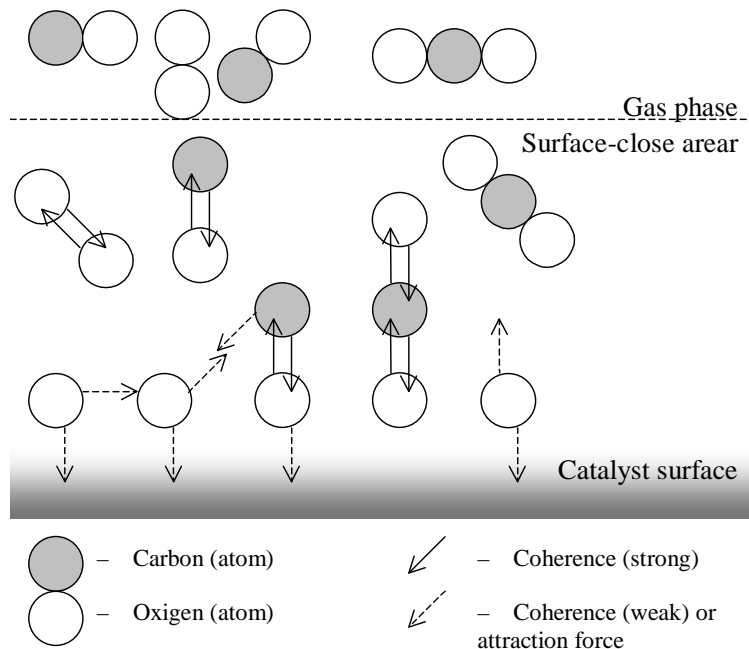


Рис. 1. Схема каталітичного синтезу оксиду вуглецю (IV) з кисню та оксиду вуглецю (II)

пишемо відповідну систему рівнянь хімічної кінетики, що описувала б зміну часток відповідних речовин на поверхні каталізатора та у приповерхневому шарі.

$$\begin{aligned}
 \dot{\theta}_* &= -2k_{ads}^{O_2} p_{O_2} \theta_*^2 Q_1 - k_{ads}^{CO} p_{CO} \theta_* Q_2 + k_{des}^{CO} \theta_2 + 2k_r \theta_1 \theta_2 \\
 \dot{\theta}_1 &= 2k_{ads}^{O_2} p_{O_2} \theta_*^2 Q_1 - k_r \theta_1 \theta_2 \\
 \dot{\theta}_2 &= k_{ads}^{CO} p_{CO} \theta_* Q_2 - k_{des}^{CO} \theta_2 - k_r \theta_1 \theta_2 \\
 \dot{Q}_1 &= -k_{ads}^{O_2} p_{O_2} \theta_*^2 Q_1 \\
 \dot{Q}_2 &= -k_{ads}^{CO} p_{CO} \theta_* Q_2 + k_{des}^{CO} \theta_2 \\
 \dot{Q}_p &= k_r \theta_1 \theta_2
 \end{aligned} \tag{3}$$

Тут використаємо такі позначення:

- Індокси: \* – вільні активні місця, 1 – частинки кисню, 2 – окису вуглецю,  $p$  – продукту  $CO_2$ ;
- $\theta_i$ ,  $i \in \{1, 2, *\}$ , – поверхневі частки відповідних речовин чи активних порожніх місць;

Табл. 1. Константи реакцій

| Реакція | Позначення                                | Значення  | Одиниці виміру   |
|---------|---|---|--|
| (2.1) → | $k_{O_2}$<br>$s_{O_2}$<br>$k_{ads}^{O_2}$ | $3.589 \cdot 10^3$<br>0.06<br>$k_{O_2} \cdot s_{O_2}$                                 | $(\text{кПа} \cdot \text{с})^{-1}$<br>$(\text{кПа} \cdot \text{с})^{-1}$ |
| (2.2) → | $k_{CO}$<br>$s_{CO}$<br>$k_{ads}^{CO}$    | $1.919 \cdot 10^3$<br>0.84<br>$k_{CO} \cdot s_{CO}$                                   | $(\text{кПа} \cdot \text{с})^{-1}$<br>$(\text{кПа} \cdot \text{с})^{-1}$ |
| (2.2) ← | $k_{CO}^0$<br>$E_{CO}$<br>$k_{des}^{CO}$  | $1.25 \cdot 10^{15}$<br>$1.4611932 \cdot 10^5$<br>$k_{CO}^0 \exp(-\frac{E_{CO}}{RT})$ | $\text{с}^{-1}$<br>Дж<br>$\text{с}^{-1}$                                 |
| (2.3) → | $k_p^0$<br>$E_p$<br>$k_r$                 | $1.645 \cdot 10^{14}$<br>$1.0090188 \cdot 10^5$<br>$k_p^0 \exp(-\frac{E_p}{RT})$      | $\text{с}^{-1}$<br>Дж<br>$\text{с}^{-1}$                                 |

- $Q_j$ ,  $j \in \{1, 2, p\}$ , – приповерхневі частки відповідних речовин;
- $(\dot{\star}) := \frac{d\star}{dt}$  – позначення похідної по часу.

Система (3) із заданим підбором параметрів є жорсткою, тому її розв'язок знайдемо чисельно з допомогою методів Гіра, що допускають зміну кроку.

### 3. Результати моделювання. Обговорення

Результати чисельного розв'язування наведені у графіках на рисунках 2–6. На кожному із наведених далі рисунків представлено три характерних для опису ходу реакції графіка: **(А)** – початковий момент ходу реакції, у якому відображено характер розвитку реакції з точки зору адсорбції кисню та чадного газу і утворення вуглекислого газу; **(В)** – взаємна залежність між частками адсорбованого чадного газу та кисню; **(С)** – часова залежність часток поверхневого покриття та приповерхневих концентрацій для усіх реакційних компонент. Одразу ж дамо пояснення позначень кривих:

- суцільна лінія – вуглекислий газ  $CO_2$  ( $y(6)$ );
- суцільна лінія з жирними крапками – чадний газ  $CO$  ( $y(5)$ );
- суцільна лінія з хрестиками – кисень  $O_2$  ( $y(4)$ );
- штрихова лінія – адсорбований чадний газ  $CO^*$  ( $y(3)$ );

- пунктирна лінія – адсорбований кисень  $O^*$  ( $y(2)$ );
- штрих-пунктирна лінія – вільні активні місця  $*$  ( $y(1)$ ).

Моделювання проводилося при умовах, коли температура береться рівною  $T = 520^\circ\text{C}$ , парціальні тиски вхідних компонент  $P_{CO} = 2.13 \cdot 10^{-3}$  та  $P_{O_2} = 2.66 \cdot 10^{-2}$  для чадного газу та кисню відповідно. Щодо початкових умов, то, очевидно, найбільший інтерес серед усіх можливих випадків представляють ті, які описують часовий хід реакції від самого початку – "нульового" моменту, коли поверхня каталізатора абсолютно чиста (відповідно частка вільних активних місць на поверхні каталізатора складає 100%), а приповерхнева зона містить лише вхідні компоненти газової суміші (кисень та чадний газ у відповідних концентраціях) і продукту реакції ще нема (концентрація вуглекислого газу 0%). В ході дослідження ми міняємо початкові умови та визначаємо характер залежності розв'язку записаної вище системи (3) від них. Відповідно до цього початкові умови, що будуть далі описані в якості характерних випадків подамо у таблиці 2.

Табл. 2. Початкові умови для різних експериментів

| №         | $*(\text{free sites})$<br>$\theta_*(0)$ | $O^{ads}$<br>$\theta_1(0)$ | $CO^{ads}$<br>$\theta_2(0)$ | $O_2^{gas}$<br>$Q_1(0)$ | $CO^{gas}$<br>$Q_2(0)$ | $CO_2^{gas}$<br>$Q_p(0)$ |
|-----------|---|----------------------------|-----------------------------|-------------------------|------------------------|--------------------------|
| 1 (Рис.2) | 1.00                                    | 0.00                       | 0.00                        | 0.20                    | 0.80                   | 0.00                     |
| 2 (Рис.3) |   |                            |                             | 0.32                    | 0.68                   |                          |
| 3 (Рис.4) |   |                            |                             | 0.3333                  | 0.6667                 |                          |
| 4 (Рис.5) |   |                            |                             | 0.35                    | 0.65                   |                          |
| 5 (Рис.6) |   |                            |                             | 0.45                    | 0.55                   |                          |

Очевидно, що оптимальне співвідношення концентрацій вхідних компонент газової суміші ( $CO$  та  $O_2$ ), слід шукати в області 2:1, як на це вказує формула (1). Проте ми паралельно спробуємо ще встановити такий факт: чи може взаємозалежність часток адсорбованих речовин вказати на оптимальність вибору початкових умов. Зрозуміло, що такий зв'язок повинен існувати.

Обговорення результатів почнемо з Рис.2. Як бачимо, початкова стадія реакції (Рис.2.А) характеризується переважною активністю адсорбції  $CO^*$ , кількість якого досить різко зростає порівняно із  $O^*$ . Не зважаючи на те, що спочатку частки адсорбованих  $CO^*$  та  $O^*$  практично однакові, швидкий хід утворення продукту  $CO_2$  викликає відчутне зменшення адсорбованого кисню, який, очевидно, є у недостатці. В результаті на поверхні швидко накопичується адсорбований

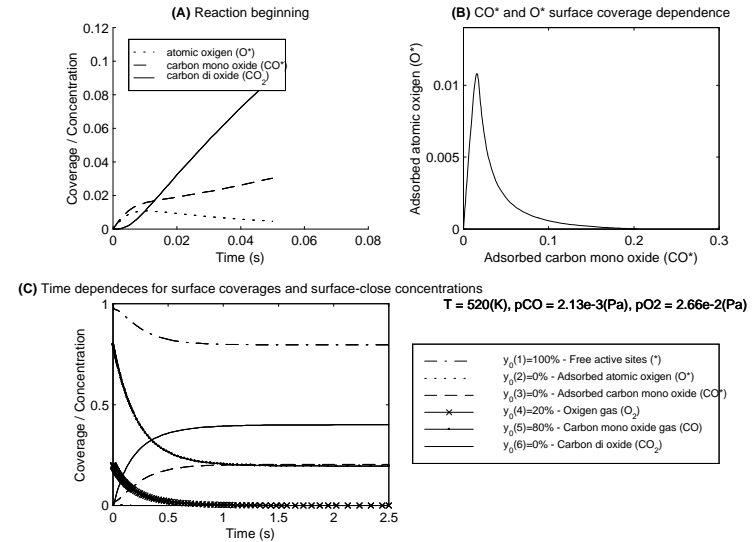


Рис. 2. Схема каталітичного синтезу оксиду вуглецю (IV) з кисню та оксиду вуглецю (II) при початкових умовах:  $Q_1(0) = 0.20$ ,  $Q_2(0) = 0.80$

чадний газ, місце якого у приповерхневому шарі так само стрімко займає утворений продукт. Як видно із результату (Рис.2.С), і що добре узгоджується з очікуваннями, кількість утвореного продукту обмежується кількістю поданого на вхід кисню. Ця кількість становить 20% суміші, отже, враховуючи розпад  $O_2$  на два атоми частка продукту у приповерхневому шарі може складати не більше 40%, що й видно з графіка. Важливо зауважити, що перехід до стаціонарного режиму, коли припиняються зміни часток і концентрацій речовин як на поверхні, так і у приповерхневому шарі, відбувається із збереженням балансу речовини. Цей результат спостерігається і в усіх наступних випадках, що вказує на придатність запропонованої моделі для опису процесів, що розглядаються.

Звернемо тепер увагу на взаємозалежність між частками адсорбованого чадного газу та кисню (Рис.2.В). За даних початкових умов вона являє собою перехід від прямо пропорційної до оберненої.

Продовжимо аналіз результатів випадком зображеним на Рис.3, коли концентрації вхідних компонент близькі до 2:1 – частка чадного газу становить 68%, кисню, відповідно, 32%. Цікавою особливістю тут є перехід між переважанням однієї з адсорбованих компонент

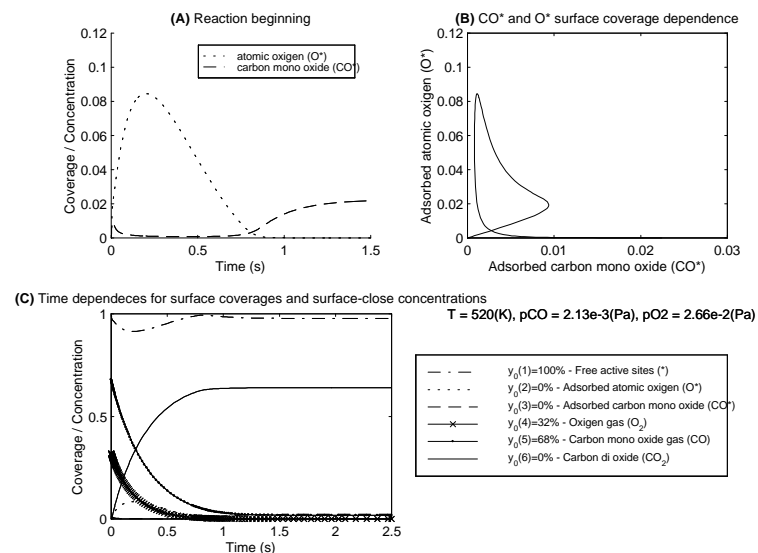


Рис. 3. Схема каталітичного синтезу оксиду вуглецю (IV) з кисню та оксиду вуглецю (II) при початкових умовах:  $Q_1(0) = 0.32$ ,  $Q_2(0) = 0.68$

над іншою до зворотної переваги. Як видно з графіка (Рис.3.А) значне домінування адсорбованого кисню поступово зникає, його кількість на поверхні спадає до нуля, водночас з цим починає наростати кількість адсорбованого чадного газу. Це явище пояснюється тим, що на початковому етапі реакції, внаслідок розпаду молекул кисню на атоми, частка адсорбованого кисню різко зростає і дає змогу використати практично усі адсорбовані молекули чадного газу на утворення продукту ( $CO_2$ ). Проте на завершальному етапі перед переходом у стаціонарний режим ще залишається надлишок молекул чадного газу, які адсорбуються і залишаються на поверхні каталізатора. Такий самий характер має і крива вільних активних місць (Рис.3.С), яка майже повернувшись до одиниці знов відхиляється вниз. По суті момент, коли крива вільних активних місць досягає локального максимуму є моментом завершення реакції утворення вуглекислого газу і початком переходу у стаціонарний режим.

Що стосується кривої взаємної залежності між адсорбованими чадним газом та киснем (Рис.3.В), то вона досить яскраво описує хід усього процесу. Відзначимо одразу ж, що наближення (у напрямку

росту кількості кисню від малої до достатньо "ефективної", перехід через початкові умови 24%  $O_2$  та 76%  $CO$ ) початкових умов до очікуваних оптимальних супроводжується зміною переважання адсорбованого  $CO^*$  значним переважанням адсорбованого  $O^*$ . У момент такого переходу на графіку взаємної залежності між цими адсорбованими речовинами спостерігається загострення та поява петлі, яка збільшується по мірі наближення (ріст  $O^*$  та зменшення  $CO^*$ ) початкових умов до оптимальних. Точка перетину зазначеної петлі відповідає згаданому раніше моменту завершення реакції синтезу  $CO_2$  та початку переходу у стаціонарний режим.

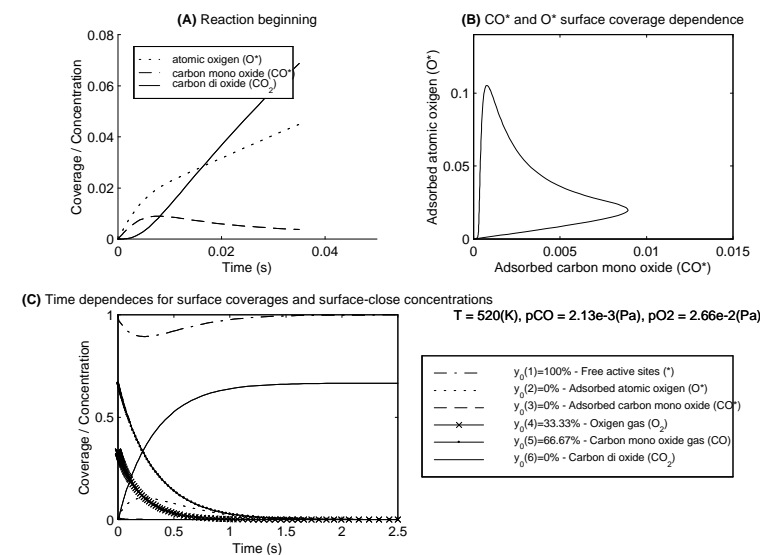


Рис. 4. Схема каталітичного синтезу оксиду вуглецю (IV) з кисню та оксиду вуглецю (II) при початкових умовах:  $Q_1(0) = 0.3333$ ,  $Q_2(0) = 0.6667$

Тепер розглянемо випадок, коли частки  $CO$  та  $O_2$  у вхідній газовій суміші становлять  $\frac{2}{3}$  та  $\frac{1}{3}$  відповідно (Рис.4). Бачимо, що утворення продукту досягає максимуму порівняно з попередніми випадками – повністю весь чадний газ та кисень використовуються для утворення вуглекислого газу. Процес переходу у стаціонарний режим, на відміну від попереднього випадку, супроводжується постійним утворенням  $CO_2$ . І на початку реакції (Рис.4.А), і пізніше (Рис.4.С) частка кисню суттєво переважає над часткою чадного газу і практич-

но через короткий проміжок часу реакція проходить по такій схемі: на поверхні залишається лише кисень, а щойно адсорбується чадний газ, він одразу ж йде на синтез продукту. В результаті, коли вичерпуються запаси кисню у приповерхневому шарі відбувається плавний перехід до загасання реакції через поступове вичерпання наявного чадного газу. В результаті реакції при оптимальному співвідношенні чадного газу та кисню (2:1) поверхня каталізатора залишається чистою.

Звернемо також увагу на вигляд взаємозалежності  $CO^*$  та  $O^*$  (Рис.4.В). Як цього й слід було чекати, петля досягла свого найбільшого розміру таким чином, що обидва кінці кривої сходяться у початку координат (зникли "хвости"). Цей результат легко пояснити – найбільш повне використання вхідних компонент означає, що на поверхні каталізатора не повинно залишитись адсорбованих частинок, тобто, якщо їх там не було, то процес буде описуватися рухом по замкненій кривій, початок і кінець якої має знаходитися в нульовій точці (початку координат).

Перехід через оптимальні початкові умови означає, що тепер максимальна кількість продукту, який може утворитися, тепер буде визначатися вже не кількістю кисню, а кількістю чадного газу, оскільки буде відчуватися його нестача. Почнемо розгляд таких випадків із зображеного на Рис.5 близького до оптимального початкового вмісту 65%  $CO$  та 35%  $O_2$ . У цьому випадку знову спостерігаємо переважання частки адсорбованого кисню над часткою чадним газом, внаслідок чого кількість останнього на початку реакції (Рис.5.А) незначно наростає й одразу ж спадає в результаті взаємодії з киснем. Результатом надлишку кисню є його очевидна наявність на поверхні каталізатора вже після переходу процесу у стаціонарний режим (Рис.5.С). У характері кривої взаємної залежності між адсорбованими  $CO^*$  та  $O^*$  (Рис.5.В) виявляється тенденція до "розкриття" петлі.

У наступному випадку (Рис.6) збільшення початкової концентрації кисню до 45% призводить до його стабільно наростаючої адсорбції, на яку адсорбція чадного газу практично не впливає (Рис.6.А). Тут розвиваються ті самі тенденції, що були вже помітні й у попередньому випадку. Перехід до стаціонарного режиму визначається вичерпанням запасів чадного газу у приповерхневому шарі та повною адсорбцією наявного кисню (Рис.6.С). Частку чадного газу повністю заповнює утворений вуглекислий газ. Крива, що описує зв'язок між адсорбованими  $CO^*$  та  $O^*$  повністю "розкривається" (Рис.6.В): повністю зникає петлеподібність. Слід відзначити, що зникнення адсорбованого чадного газу та накопичення на поверхні каталізатора

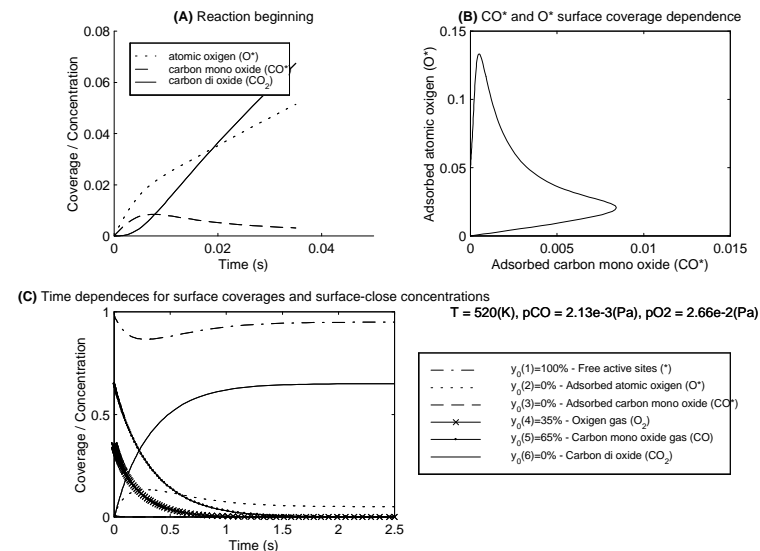


Рис. 5. Схема каталітичного синтезу оксиду вуглецю (IV) з кисню та оксиду вуглецю (II) при початкових умовах:  $Q_1(0) = 0.35$ ,  $Q_2(0) = 0.65$

кисню відбувається набагато швидше по цей бік оптимальних початкових концентрацій (при більшому за оптимальний вміст кисню).

Як бачимо, отримані результати вказують на можливість впевнено стверджувати, що запропонована модель може описувати процеси каталітичного синтезу вуглекислого газу. В ролі якісного показника оптимальності процесу можна використовувати співвідношення між адсорбованими частинками чадного газу ( $CO^*$ ) та кисню ( $O^*$ ): повинна утворюватись крива замкнена в "нульову" точку (початок координат). На підставі характеру зміни зазначеної кривої можна рекомендувати досягати оптимальної початкової концентрації в напрямку збільшення концентрації кисню від меншої до оптимальної, оскільки система виявляє менш чутливу поведінку у такому випадку у порівнянні із випадком, коли концентрація кисню зменшується до оптимальної. В останньому випадку зміна початкових умов виявляється досить впливовою щодо адсорбції кисню. Мінімально допустимі початкові концентрації кисню, при яких доцільно починати процес синтезу, слід визначати моментом утворення петлі на кривій взає-

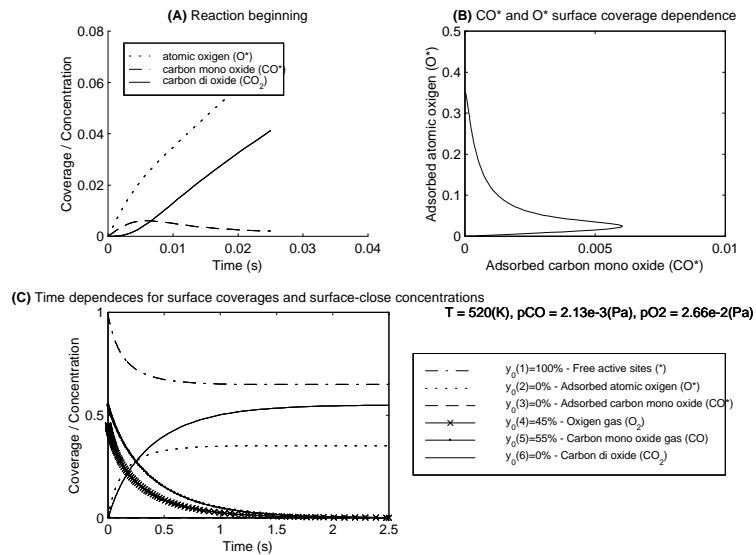


Рис. 6. Схема каталітичного синтезу оксиду вуглецю (IV) з кисню та оксиду вуглецю (II) при початкових умовах:  $Q_1(0) = 0.45$ ,  $Q_2(0) = 0.55$

мної залежності між адсорбованими  $CO^*$  та  $O^*$  (при концентрації кисню близько 24%). Можливо, на початковому етапі в ході реакції збільшувати парціальний тиск кисню для досягнення оптимального його співвідношення з чадним газом. Іншим аргументом на користь саме такого варіанту може бути дипольна структура молекул адсорбованого чадного газу, при якій молекули спрямовуються атомом кисню в напрямку до поверхні каталізатора. Це явище може сприяти вивільненню зв'язків у атомі вуглецю та їх сприяння позитивному проходженню реакції через більшу активізацію поряд з ними молекул кисню, які перебуваючи ще у приповерхневому шарі вже мають ослаблені внутрішні зв'язки і є більш "схильними" до взаємодії.

## Література

1. Slinko M.M., Jaeger N.I. Oscillatory Heterogeneous Catalytic Systems. Elsevier, Amsterdam, 1994.
2. M.Bar, Ch.Zülicke, M.Eiswirth, and G.Ertl. Theoretical modelling of spatiotemporal self-organization in a surface catalyzed reaction

- exhibiting bistable kinetics // J. Chem. Phys., 1992, vol.96, No.11, p.8595-8604.
3. Zhdanov V.P. Impact of surface science on the understanding of kinetics of heterogeneous catalytic reactions // Surf.Sci., 2002, vol.500, p.966-985.
  4. Levine H. and Zou X. Catalysis at single-crystal Pt(110) surface: Global coupling and standing waves // Phys.Rev.E, 1993, vol.48, No.1, p.50-64.
  5. Chavez F. and Vicente L., Perera A. and Moreau M. Effect of inert sites on the kinetic oscillations in the catalytic CO oxidation on Pt(100) // J.Chem.Phys., 1998, vol.109, No.19, p.8617-8625.
  6. Lund C.D., Surko C.M., Maple M.B., and Yamamoto S.Y. Effects of local reactant concentration perturbations in oscillatory catalysis // J.Chem.Phys., 1998, vol.108, No.13, p.5565-5570.
  7. Chavez F. and Vicente L., Perera A. kinetic oscillations in the catalytic CO oxidation on Pt(100) with adsorbed impurities // J.Chem.Phys., 2000, vol.113, No.22, p.10353-10360.
  8. Suchorski Yu., Beben J., Imbihl R., James E.W., Lin Da-Jiang and Evans J.W. Fluctuations and critical phenomena in catalytic CO oxidation on nanoscale Pt facets // Phys.Rev.B, 2001, vol.63, No.16, p.165417-165417.
  9. Pavlenko N., Kostrobij P., Suchorski Yu., Imbihl R. Alkali metal effect on catalytic CO oxidation on a transition metal surface: a lattice-gas model // Surf.Sci., 2001, vol.489, p.29-36.
  10. Cisternas J., Kevekidis I., Li X. CO oxidation on thin Pt crystals: Temperature slaving and derivation of lumped models // J.Chem.Phys., 2003, vol.118, no.7, p.3312-3328.
  11. Ziff R.M., Gulari E., Barshad Y. Kinetic phase transitions in irreversible surface-reaction model // Phys.Rev.Lett., 1986, vol.56, p.2553.
  12. Zhdanov V.P., Kulginov D., Kasemo B. Oscillatory kinetics of reactions on solid surfaces resulting from bistability and diffusion limitations // Phys.Rev.E, 1996, vol.53, No.4, p.R3013-3016.
  13. Bonzel H.P. Alkali-promoted gas adsorption and surface reactions on metals // J.Vac.Sci.Technol.A, 1984, vol.2, No.2, p.866-872.
  14. Yakovkin I.N., Katrich G.A., Loburets A.T., Vedula Yu.S., Naumovets A.G. Alkaline-earth overlayers on furrowed transition metal surfaces: an example of tailoring the surface properties. - Progr.Surf.Sci., 1998 vol.59, No.1-4, p.355-365.
  15. Yakovkin I.N., Chernyi V.I., Naumovets A.G. Oxidation of CO on Li-precovered Pt // Surf.Sci., 1999, vol.442, No.1. p.81-89.



16. Berdan M., Yelenin G.G., Karpowicz A., Ehsasi M., Christmann K., and Block J.K. Macroscopic and mesoscopic characterization of a bistable reaction system: CO oxidation on Pt(111) surface // J.Chem.Phys., 1999, vol.110, No.23, p.11551-11573.

Препринти Інституту фізики конденсованих систем НАН України розповсюджуються серед наукових та інформаційних установ. Вони також доступні по електронній комп'ютерній мережі на WWW-сервері інституту за адресою <http://www.icmp.lviv.ua/>

The preprints of the Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine are distributed to scientific and informational institutions. They also are available by computer network from Institute's WWW server (<http://www.icmp.lviv.ua/>)

Петро Петрович Костробій  
Михайло Васильович Токарчук  
Владислав Ігорович Алексєєв

МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ЧАСОВОГО ПОКРИТТЯ  
АДСОРБОВАНИМИ ЧАСТИНКАМИ В КАТАЛІТИЧНИХ ПРОЦЕСАХ  
СИНТЕЗУ ВУГЛЕКИСЛОГО ГАЗУ

Роботу отримано 9 червня 2004 р.

Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку семінаром відділу теорії нерівноважних процесів

Виготовлено при ІФКС НАН України

© Усі права застережені