

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ “ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА”

РИЖА ІРИНА АНДРІЇВНА



УДК 519.876.5;66.011

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

Спеціальність 01.05.02 – математичне моделювання та обчислювальні методи

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Львів – 2019

Дисертацією є рукопис.
Робота виконана на кафедрі прикладної математики Національного університету "Львівська політехніка" Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук, професор
Костробій Петро Петрович,
Національний університет "Львівська політехніка",
завідувач кафедри прикладної математики

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Власюк Анатолій Павлович,
Національний університет "Острозька академія",
завідувач кафедри економіко-математичного
модельювання та інформаційних технологій

доктор технічних наук, професор
Гера Богдан Васильович,
Львівська філія Дніпропетровського національного
університету залізничного транспорту
ім. акад. В. Лазаряна,
завідувач кафедри транспортних технологій

Захист відбудеться 3 квітня 2019 року о 14.00 на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.052.05 у Національному університеті "Львівська політехніка" (79013, м. Львів, вул. С. Бандери, 12, 226 ауд. головного корпусу).

З дисертацією можна ознайомитись у науково-технічній бібліотеці Національного університету "Львівська політехніка" (79013, м. Львів, вул. Професорська, 1).

Автореферат дисертації розіслано "01" березня 2019 р.

Учений секретар спеціалізованої
вченої ради, д.т.н., професор



Р. А. Бунь

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Каталіз, як основна технологія сучасної хімічної промисловості, залучений до більш ніж 60% промислового і товарного виробництва¹. 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 платиного 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), нажаль, 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

¹ Mu R. Construction and reactivity of Pt-based bi-component catalytic systems. Springer theses. Berlin: Springer, 2017. 90.

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.

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 оксидації чадного газу на поверхні платиногого 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 (CO_2) 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 платиногого (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 оксидації чадного газу на наноструктурованих платинових каталізаторах, зокрема:

- вперше обґрунтовано та побудовано математичну модель реакційно-дифузійних процесів для механізму Ленгмюра-Гіншелвуда (LH) на поверхні металевих 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 врахувати скінченність швидкості десорбції продукту окиснення вуглекислого газу (CO₂) з поверхні каталізатора;

— вперше досліджено області стійкості стаціонарних розв'язків системи кінетичних рівнянь окисації 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), CO₂ та частки неперестроєваної структури (1×1) поверхні каталізатора; показано, що врахування скінченності десорбції CO₂ 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 [1]; отримано області стійкості розв’язків двовимірної математичної моделі окисації чадного газу для механізму (LH) на поверхні платиного каталізатора з урахуванням перебудови поверхні каталізатора під впливом процесів адсорбції-десорбції та досліджено умови виникнення біфуркацій Хопфа та Тюрінга [2,9,10,12,16]; побудовано та проведено числовий аналіз двовимірної математичної моделі окисації чадного газу на поверхні платиного каталізатора з урахуванням процесів перебудови поверхні каталізатора та впливу температури підкладу [3,7,8,14,15]; проведено детальний розрахунок та аналіз динаміки процесу окиснення чадного газу для математичної моделі, яка враховує двовимірність, структурні зміни та температуру поверхні каталізатора [4,11]; побудовано та проведено числове дослідження двовимірної математичної моделі окиснення чадного газу на поверхні платиного каталізатора згідно механізму (LH), яка враховує впливи структурних змін каталітичної поверхні, температури підкладу та десорбції продукту реакції вуглекислого газу [5,13,17,18].

Апробація результатів дисертації. Основні положення та результати дисертаційної роботи доповідались та обговорювались 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 [1-6] (серед яких 3 – у журналах, що входять до наукометричної бази Scopus [1,4,5], 2 – у журналі, що входить до наукометричної бази Index Copernicus Journals Master List [2,3], 1 – одноосібна [6]), та 12 публікацій у матеріалах наукових конференцій [7-18].

Структура та обсяг роботи. Дисертаційна робота складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел та додатків. Загальний обсяг роботи складає 155 сторінок, з них 110 сторінок основного тексту. Робота містить 69 рисунків. Список використаних джерел охоплює 97 найменувань.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** наведено загальну характеристику роботи. Обґрунтовано актуальність теми, 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** проведено аналіз відомих з експериментальних даних особливостей будови поверхні каталізатора (на прикладі платини (Pt)) та процесів адсорбції на ньому реагентів хімічної реакції окиснення чадного газу (CO). Встановлено, що при побудові математичної моделі окисації CO на поверхні Pt-каталізатора слід враховувати: особливості механізму Ленгмюра-Гіншелвуда (LH)⁴ проходження хімічної реакції; асиметричність пригнічення адсорбції для CO та кисню (O₂); анізотропність дифузії адсорбованого CO; періодичні зміни в структурі поверхні каталізатора, починаючи від фазової 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 окисації 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.

Далі у розділі на основі підходу, запропонованого в праці Костробія та ін.⁵, обґрунтовано та побудовано загальну математичну модель реакційно-дифузійних процесів для механізму Ленгмюра-Гіншелвуда (LH) на поверхні металевого каталізатора, яка для двокомпонентної суміші частинок сортів *A* і *B* має наступний вигляд:

⁴ Langmuir I. Heterogeneous reactions. Chemical reactions on surfaces // Trans. Faraday Soc. 1922. Vol. 17. P. 607-620.

⁵ Костробій П.П., Токарчук М.В., Маркович Б.М. та ін. Реакційно-дифузійні процеси в системах “метал-газ”: Монографія. Львів: Видавництво НУ “Львівська політехніка”, 2009. 208 с.

$$\begin{aligned}
\frac{\partial f_A(\alpha, t)}{\partial t} = & \sum_{\alpha_1} (K_{AA}(\alpha, \alpha_1) - \hat{D}_{AA}(\alpha, \alpha_1)) f_A(\alpha_1, t) + \\
& + \sum_{\alpha_1} (K_{AB}(\alpha, \alpha_1) - \hat{D}_{AB}(\alpha, \alpha_1)) f_B(\alpha_1, t) + \\
& + \sum_{\alpha_1, \alpha_2} P_{A,AB}^{reac}(\alpha, \alpha_1, \alpha_2) (g_{AB}(\alpha_1, \alpha_2, t) - f_A(\alpha_1, t) f_B(\alpha_2, t)) + \\
& L_A(f_A(\alpha, t)),
\end{aligned} \tag{1}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial f_B(\alpha, t)}{\partial t} = & \sum_{\alpha_1} (K_{BB}(\alpha, \alpha_1) - \hat{D}_{BB}(\alpha, \alpha_1)) f_B(\alpha_1, t) + \\
& + \sum_{\alpha_1} (K_{BA}(\alpha, \alpha_1) - \hat{D}_{BA}(\alpha, \alpha_1)) f_A(\alpha_1, t) + \\
& + \sum_{\alpha_1, \alpha_2} P_{B,AB}^{reac}(\alpha, \alpha_1, \alpha_2) (g_{BA}(\alpha_1, \alpha_2, t) - f_B(\alpha_1, t) f_A(\alpha_2, t)) + \\
& + L_B(f_B(\alpha, t)),
\end{aligned} \tag{2}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial g_{AB}(\alpha, \alpha_1, t)}{\partial t} = & - \sum_{\alpha_2} (K_{AB}(\alpha, \alpha_2) - \hat{D}_{AB}(\alpha, \alpha_2)) f_A(\alpha_2, t) f_B(\alpha_1, t) - \\
& - \sum_{\alpha_2} (K_{BA}(\alpha, \alpha_2) - \hat{D}_{BA}(\alpha, \alpha_2)) f_B(\alpha_2, t) f_A(\alpha_1, t) + \\
& + \sum_{\alpha_2, \alpha_3} P_{A,AB}^{reac}(\alpha, \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3) g_{AB}(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, t),
\end{aligned} \tag{3}$$

де функції $f_A(\alpha, t)$, $f_B(\alpha, t)$, $g_{AB}(\alpha_1, \alpha_2, t)$ описують просторовий розподіл частинок A , B та продукту хімічної реакції AB у довільний момент часу t ; α , α_1 , α_2 – адсорбційні центри. Функції K_{AA} , K_{AB} , K_{BB} описують впливи адсорбційних ефектів на розподіли частинок сорту A і B , а також опосередковані кореляції між ними; оператори $\hat{D}_{\gamma, \gamma'}$ ($\gamma = A, B, \gamma' = A, B$) – впливи дифузійних процесів; функції $P_{A,AB}^{reac}$ і $P_{B,AB}^{reac}$ – впливи хімічних реакцій. Наявність зовнішніх джерел породження частинок описують функціонали $L_A(f_A)$, $L_B(f_B)$.

Здійснивши перехід за схемою, описаною у праці⁵ та врахувавши особливості протікання реакції окиснення CO , систему (1)-(3) можна переписати на мові функцій покриття $\theta(\vec{R}, t)$, $\vec{R} = (X, Y)$:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \theta_{CO}(\vec{R}, t)}{\partial t} = & p_{CO} s_{CO}^0 \kappa_{CO} (1 - \theta_{CO}^3(\vec{R}, t)) - k^{реакції} \theta_{CO}(\vec{R}, t) \theta_O(\vec{R}, t) - \\
& - k_{CO}^{десорбції} \theta_{CO}(\vec{R}, t) + \text{div}_{\vec{R}} (D_{CO, CO}(\vec{R}) \text{grad}_{\vec{R}} \theta_{CO}(\vec{R}, t)),
\end{aligned} \tag{4}$$

$$\frac{\partial \theta_O(\vec{R}, t)}{\partial t} = p_{O_2} s_{CO}^0 \kappa_O \left(1 - \theta_{CO}(\vec{R}, t) - \theta_O(\vec{R}, t) - \theta_{CO_2}(\vec{R}, t)\right)^2 - k^{реакції} \theta_{CO}(\vec{R}, t) \theta_O(\vec{R}, t), \quad (5)$$

$$\frac{\partial \theta_{CO_2}(\vec{R}, t)}{\partial t} = k^{реакції} \theta_{CO}(\vec{R}, t) \theta_O(\vec{R}, t) - k_{CO_2}^{десорбції} \theta_{CO_2}(\vec{R}, t), \quad (6)$$

яка враховує як двовимірність поверхні каталізатора, так і скінченність десорбції продукту реакції окиснення CO_2 .

У рівняннях (4)-(6) s_γ^0 – коефіцієнти налипання, κ_γ – частоти зіткнень молекул з поверхнею, p_γ – парціальні тиски речовин ($\gamma = CO, O$). Коефіцієнти $k^{реакції}$, $k^{десорбції}$ характеризують швидкості відповідних процесів, і можуть бути взяті з даних експериментальних досліджень кінетики окиснення CO на поверхні Pt-каталізатора.

У **другому розділі** досліджено області стійкості стаціонарних розв'язків системи кінетичних рівнянь окисдації CO на наноструктурованій плоскій поверхні платиного каталізатора. Проаналізовано впливи параметрів моделі (парціальних тисків, констант реакцій, коефіцієнтів дифузії) на область коливного характеру реакції. Встановлено умови існування нестійкості Хопфа та біфуркації Тюрінга.

Розглянуто модель (4)-(6) для плоскої поверхні каталізатора із заданою декартовою системою координат XOY для нових змінних $u = \theta_{CO}$, $v = \theta_O$, $\theta = \theta_{CO_2}$:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = p_u s_u^0 \kappa_u \left(1 - \left(\frac{u}{u_{sat}}\right)^3\right) - k_1 u v - k_2 u + D_x \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + D_y \frac{\partial^2 u}{\partial y^2}, \quad (7)$$

$$\frac{\partial v}{\partial t} = p_v s_v^0 \kappa_v \left(1 - \frac{u}{u_{sat}} - \frac{v}{v_{sat}} - \frac{\theta}{\theta_{max}}\right)^2 - k_1 u v, \quad (8)$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = (k_1 u v - k_3 \theta) \varphi(\theta), \quad (9)$$

де u_{sat} , v_{sat} , θ_{max} – відповідають максимальному покриттю речовин, тобто покриттю насичення; D_x , D_y – коефіцієнти дифузії CO в напрямку осей координат OX та OY , відповідно. Функція

$$\varphi(\theta) = \frac{1}{1 + \exp\left\{-a\left(\frac{\theta}{\theta_{max}} - b\right)\right\}} \quad (10)$$

описує скінченність швидкості десорбції продукту реакції CO_2 .

Структурний перехід $(1 \times 1) \leftrightarrow (1 \times 2)$ на поверхні Pt(110) враховано за допомогою рівняння⁶:

⁶ 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

$$\frac{\partial W}{\partial t} = \frac{k_4}{1 + \exp\left\{\frac{u_0 - \frac{u}{u_{sat}}}{\delta u}\right\}} - k_4 W, \quad (11)$$

де W – позначає частку поверхні неперебудованої структури (1×1).

Коефіцієнти, які характеризують швидкості реакції (k_1), десорбції CO (k_2) і CO₂ (k_3), та структурного переходу (k_4) залежать від температури T згідно рівняння Арреніуса:

$$k = k(T) = k^0 \exp\left\{-\frac{E}{RT}\right\}, \quad (12)$$

де k^0 – коефіцієнти, які не залежать від температури; E – енергії активації; R – універсальна газова стала.

Коефіцієнт налипання кисню суттєво залежить від структури Pt, тому запишеться, як:

$$s_v^0 = s_v^{1 \times 1} W + s_v^{1 \times 2} (1 - W), \quad (13)$$

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

Для системи (7)-(9), (11), припустивши що швидкість десорбції CO₂ є миттєвою, проаналізовано питання стійкості стаціонарних розв'язків (U^s, V^s, W^s) . Використовуючи метод Ляпунова, отримано умови стійкості системи та умови виникнення нестійкості Хопфа (автоколивного режиму). Біфуркації Тюрінга для заданих параметрів моделі не існує.

Область автоколивного режиму двовимірної моделі (7)-(9), (11) звужується у порівнянні з одновимірним випадком і зсувається в область менших парціальних тисків CO та O₂ (на ~20%), що зумовлено врахуванням як температурних залежностей для коефіцієнтів швидкостей (12), так і двовимірності моделі.

У **третьому розділі** проведено числовий аналіз моделі окиснення CO на поверхні Pt-катализатора з миттєвою та скінченною швидкістю десорбції CO₂. Поведінку системи чисельно змодельовано на грані (110), для якої характерний структурний перехід $(1 \times 1) \leftrightarrow (1 \times 2)$, спричинений молекулами адсорбату, та грані (111), яка не перебудовується під дією адсорбованого CO і є стійкою у структурі (1×1).

На рис. 1 та рис. 2 зображено розраховану динаміку залежностей поверхневих покриттів адсорбованих речовин та частки неперебудованої (1×1) поверхні Pt(110) при заданому співвідношенні дифузійних коефіцієнтів $D_x/D_y = 10$ (таке співвідношення відповідає реально спостережуваному⁷), коли десорбція CO₂ є миттєвою.

⁷ Patchett A. J., Meissen F., Engel W. et al. The anatomy of reaction diffusion fronts in the catalytic oxidation of carbon monoxide on platinum (110) // Surf. Sci. 2000. Vol. 454, no. 1. P. 341-346.

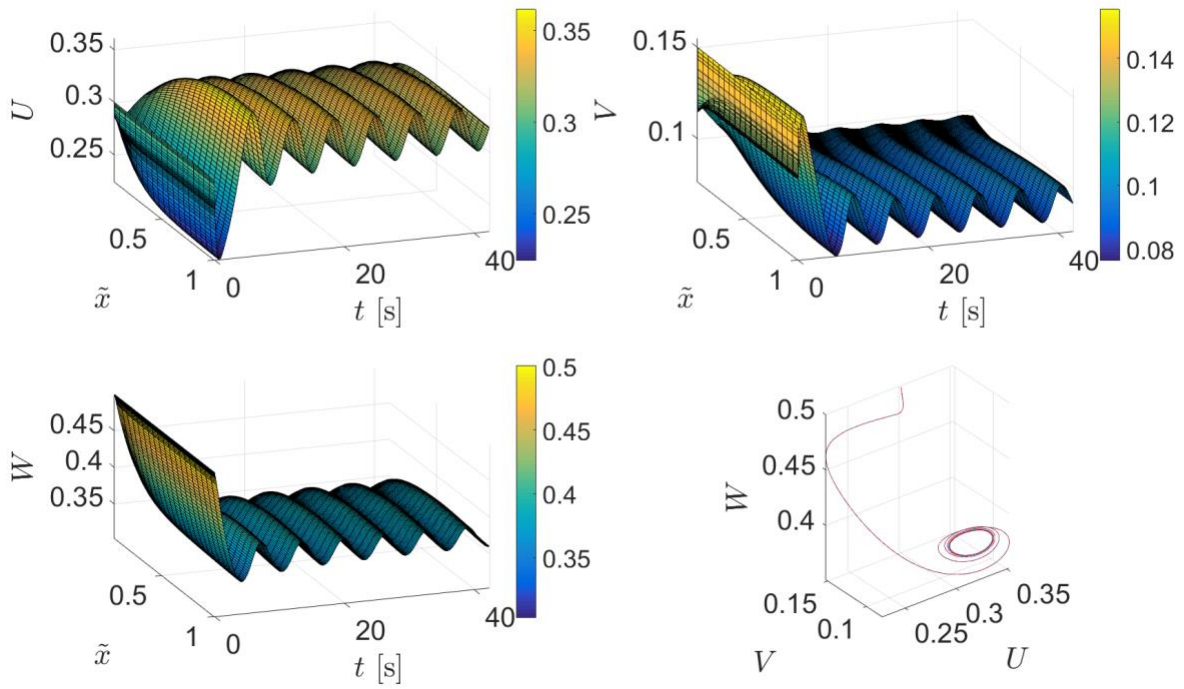


Рис. 1. Результати числового дослідження двовимірної моделі (7)-(9), (11) на Pt(110) для випадку миттєвої десорбції CO_2 при $D_x/D_y = 10$, $p_u = 2,25 \cdot 10^{-5}$ тор, $p_v = 5,08 \cdot 10^{-5}$ тор, $y = 0,1$

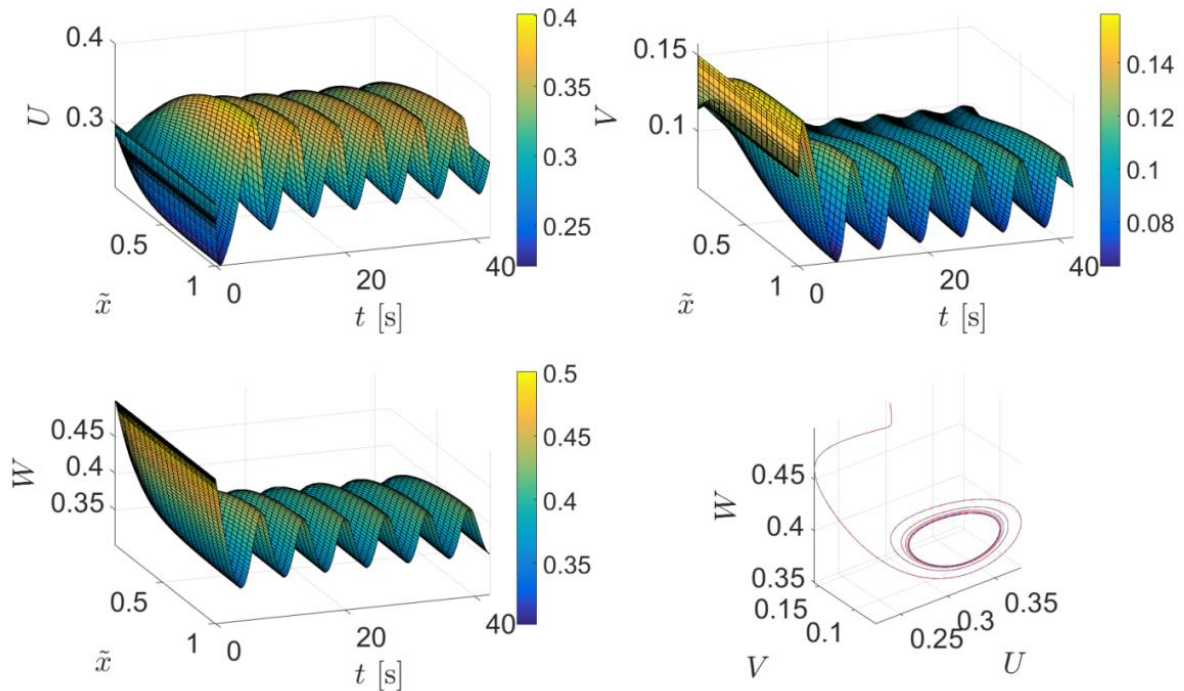


Рис. 2. Результати числового дослідження двовимірної моделі (7)-(9), (11) на Pt(110) для випадку миттєвої десорбції CO_2 при $D_x/D_y = 10$, $p_u = 2,25 \cdot 10^{-5}$ тор, $p_v = 5,08 \cdot 10^{-5}$ тор, $y = 0,4$.

Отримано яскраву осциляційну поведінку, з періодом осциляцій $\tau \sim 6 \div 8$ с, який мало змінюється зі зміною y . При цьому осциляції величини поверхневого покриття $v(x, y, t)$ є у протифазі до $u(x, y, t)$, а саме максимум u_{max} покриття CO

відповідає мінімуму v_{min} покриття O. Це фізично зрозуміло, оскільки окиснення CO потребує атомарного кисню. Осциляції $W(x, y, t)$ відбуваються з невеликим запізненням. Це пояснюється тим, що зміна поверхневого покриття CO є тим чинником, що приводить до структурної перебудови поверхні каталізатора. Амплітудні значення $u(x, y, t)$, $v(x, y, t)$, $W(x, y, t)$ залежать від координати y , що говорить про вплив дифузії вздовж осі OY , незважаючи на те, що $D_x/D_y = 10$.

Числовий аналіз моделі також показав, що при співвідношенні дифузійних коефіцієнтів $D_x/D_y = 1$ осциляційна поведінка не має яскраво вираженого характеру (див. рис. 3). Залежності $u(x, y, t)$, $v(x, y, t)$, $W(x, y, t)$ виходять на стаціонарний розв'язок, що свідчить про значний вплив двовимірної дифузії на характер поведінки поверхневих покриттів.

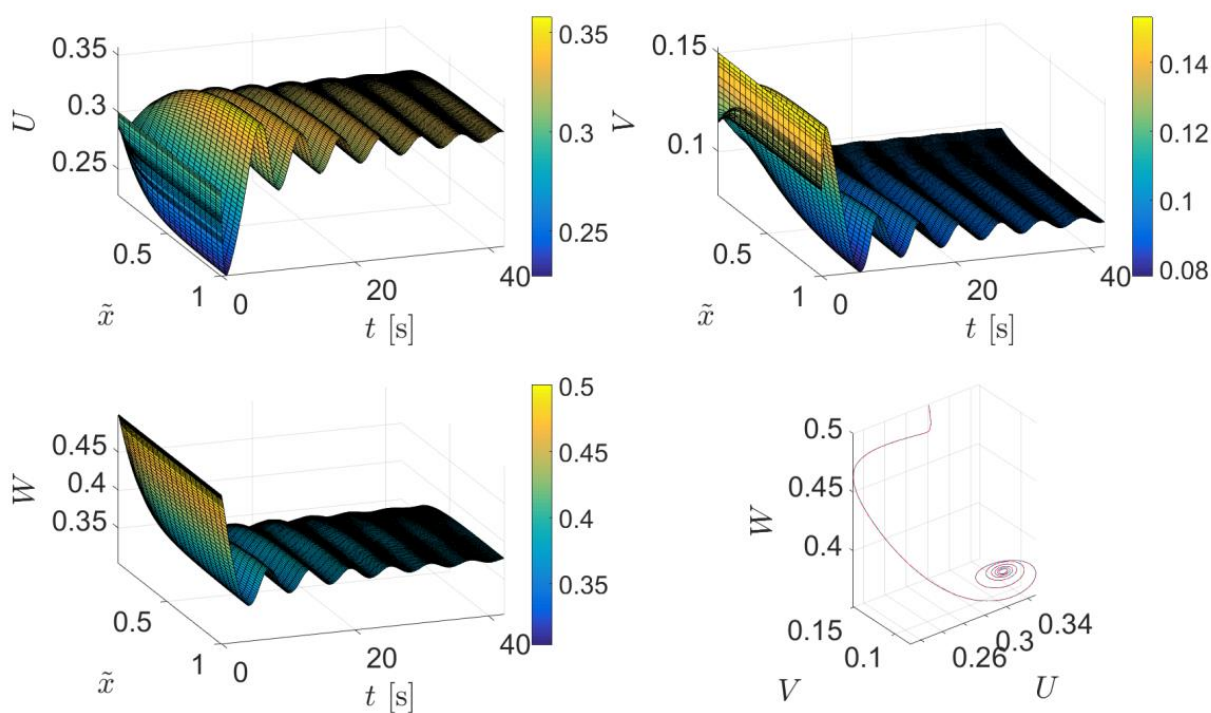


Рис. 3. Результати числового дослідження двовимірної моделі (7)-(9), (11) на Pt(110) для випадку миттєвої десорбції CO_2 при $D_x/D_y = 1$, $p_u = 2,25 \cdot 10^{-5}$ тор, $p_v = 5,08 \cdot 10^{-5}$ тор, $y = 0,4$

При $D_y \equiv 0$ (одновимірний випадок) – результати розрахунку повністю співпадають з результатами праці⁸. Це дає підстави говорити про адекватність побудованої моделі, а одновимірний випадок (при $D_y \equiv 0$) розглядати як частинний випадок узагальненої двовимірної моделі.

На рис. 4 представлено результати числового дослідження моделі (7)-(9), (11) для випадку, коли швидкість десорбції CO_2 є скінченною ($k_3/k_2 \sim 10^2$).

⁸ Bzovska I.S., Mryglod I.M. Surface patterns in catalytic carbon monoxide oxidation reaction // Ukr. J. Phys. 2016. Vol. 61, no. 2. P. 134-142.

З результатів числового аналізу видно, що залежність концентрації CO_2 $\theta(x, y, t)$ від координат є слабкою, а область стійкості і характер коливного режиму реакції змінюється мало (відхилення амплітудних значень покриттів та періоду коливань складає не більше 9%). Це дає змогу твердити, що при моделюванні окиснення CO на поверхні Pt -каталізатора десорбцію CO_2 можна вважати миттєвою.

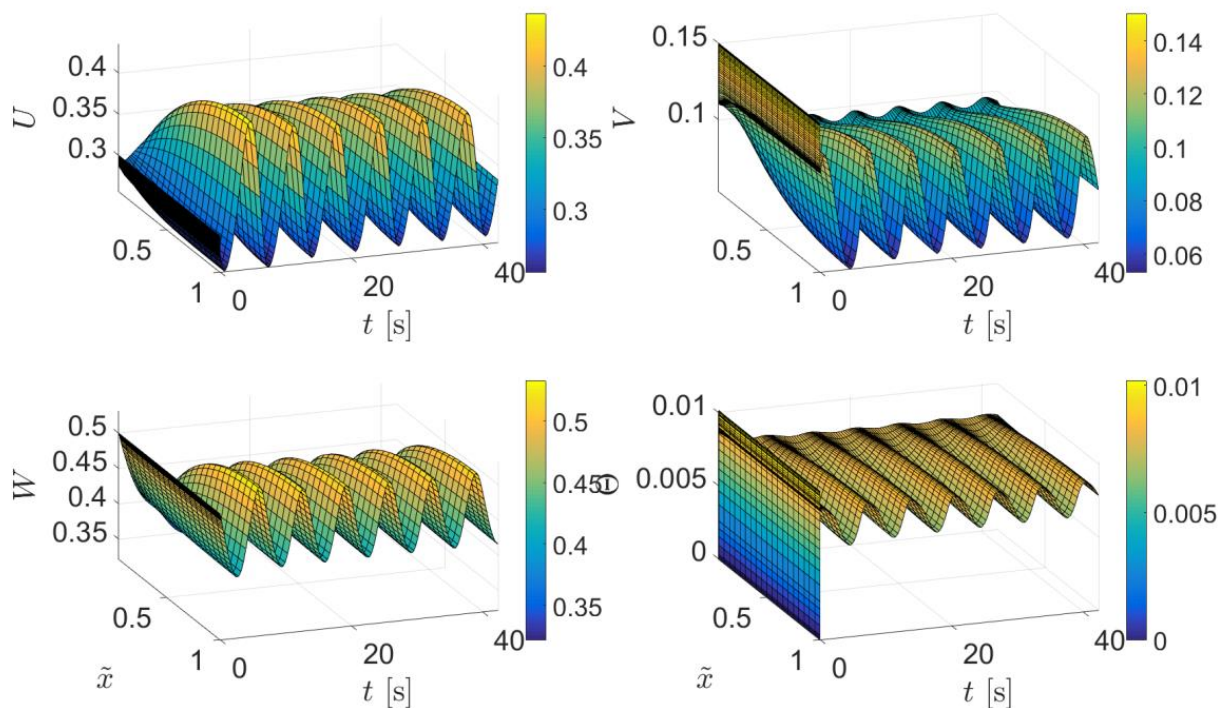


Рис. 4. Результати числового дослідження двовимірної моделі (7)-(9), (11) на $\text{Pt}(110)$ для випадку миттєвої десорбції CO_2 при $D_x/D_y = 10$, $p_u = 2,25 \cdot 10^{-5}$ тор, $p_v = 5,08 \cdot 10^{-5}$ тор, $y = 0,4$

Далі у цьому ж розділі проведено числовий аналіз математичної моделі каталітичного окиснення CO на поверхні $\text{Pt}(111)$, яка складається лише з рівнянь (7)-(8), оскільки структурний перехід для грані (111) нехарактерний. Показано, що для довільних парціальних тисків $p_u, p_v \sim 10^{-5}$ тор система (7)-(8) 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 $\text{Pt}(111)$ ⁹ бістабільну поведінку каталітичної реакції окиснення CO , коли система переходить від стійкого стану з високою каталітичною активністю до іншого стійкого стану з низькою каталітичною активністю. Перехід у 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 .

У **четвертому розділі** з використанням розроблених моделей досліджено вплив неоднорідностей поверхні каталізатора та температури T металевого підкладу на каталітичну оксидацію CO .

⁹ Imbihl R., Ertl G. Oscillatory kinetics in heterogeneous catalysis // Chemical Reviews. 1995. Vol. 95, no. 3. P. 697-733.

Досліджені в попередніх розділах дисертації моделі описували процес окиснення CO на поверхні Pt для ізотермічного випадку. Хоча температура T каталізатора виступала зовнішнім параметром цих моделей, оскільки входила в рівняння залежності (12), проте все ж вважалася постійною $T = const$.

Однак для тонкоплівкових каталізаторів тепло, яке генерується при хімічних процесах, може динамічно змінювати температуру каталізатора. Навіть незначні зміни можуть суттєво вплинути на динаміку окиснення CO. Тому, щоби врахувати такі впливи, систему рівнянь (7), (8), (11) доповнено рівнянням теплового балансу узагальненої моделі¹⁰, яке включає в себе теплопровідність та тепловиділення при реакції окиснення:

$$\begin{aligned}
 c_p \rho \frac{\partial T}{\partial t} = & \kappa_{cond} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right) - 2n_{sites} \Delta H_{u,ads} P_u \kappa_u s_u^0 \left(1 - \left(\frac{u}{u_{sat}} \right)^3 \right) - \\
 & - 2n_{sites} \Delta H_{v,ads} P_v \kappa_v \left(s_v^{1 \times 1} W + s_v^{1 \times 2} (1 - W) \right) \left(1 - \frac{u}{u_{sat}} - \frac{v}{v_{sat}} \right)^2 - \\
 & - 2n_{sites} \Delta H_r k_{1uv} - 2n_{sites} \Delta H_{des} k_2 u,
 \end{aligned} \tag{14}$$

де c_p – теплоємність, ρ – густина, κ_{cond} – теплопровідність Pt-каталізатора; ΔH_j – теплоти, які виділяються під час кожного елементарного процесу, $j = \{(u, ads); (v, ads); des; r\}$. Величина $n_{sites} = \frac{1}{\sqrt{2} d^2 L N_A}$ описує число активних вузлів на одиницю поверхні платини (d – період кристалічної ґратки, L – товщина активної поверхні, N_A – стала Авогадро).

На рис. 5 подано результати числового аналізу моделі (7), (8), (11), (14) при заданому співвідношенні дифузійних коефіцієнтів $D_x/D_y = 10$. Результати числового аналізу показують, що динаміка залежностей поверхневих покриттів адсорбованих речовин та частки поверхні неперебудованої структури (1×1) зберігає яскраву осциляційну поведінку. При цьому $T(x, y, t)$ має коливний характер з періодом, який співпадає з періодом зміни для покриттів $u(x, y, t)$ і $v(x, y, t)$. Проте залежність $T(x, y, t)$ від координат є слабкою і незначно змінюється зі зміною співвідношення D_x/D_y . Порівнюючи отримані результати з відповідними результатами для ізотермічного випадку (див. рис. 2), встановлено, що амплітудні значення покриттів u_{min} , u_{max} , v_{min} , v_{max} та період осциляцій τ відрізняються не більше, ніж на 2%, що не перевищує точності моделі. Отже, при моделюванні окиснення чадного газу на поверхні Pt-каталізатора температуру підкладу T 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 (12).

¹⁰ Cisternas Y., Holmes P., Kevrekidis I. G., X. Li. 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.

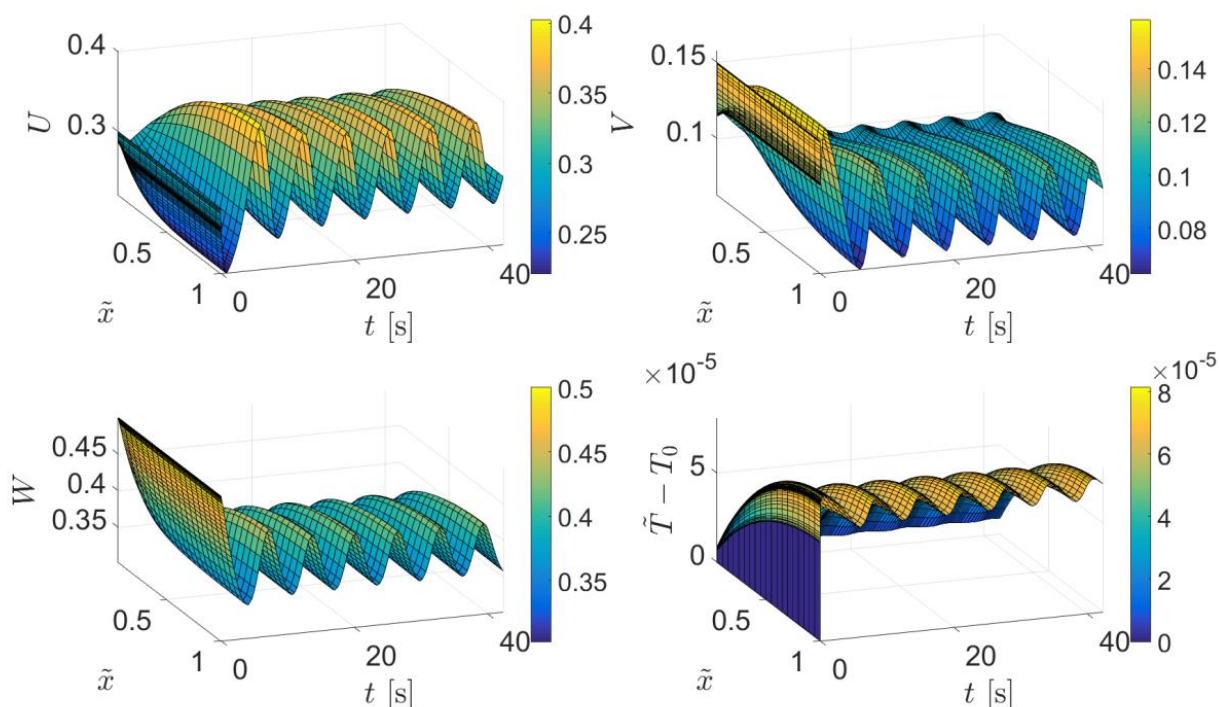


Рис. 5. Результати числового дослідження двовимірної моделі (7)-(8), (11), (14) при $D_x/D_y = 10$,

$$p_u = 2,25 \cdot 10^{-5} \text{ тор}, p_v = 5,08 \cdot 10^{-5} \text{ тор}, y = 0,4$$

Далі у цьому ж розділі відображені результати моделювання впливу неоднорідностей поверхні каталізатора на процес окиснення CO. Відомо¹¹, що частково плоскі грані поверхні Pt(110) під час реакції можуть перебудовуватися до нових орієнтацій, утворюючи уступи з орієнтацією (100), а за певних умов – нові кристалічні грані. Такі структурні зміни поверхні каталізатора суттєво впливають на його характеристики і супроводжуються зростанням каталітичної активності, особливо відносно кисню.

Часову залежність ступеня огранювання поверхні Z змодельовано рівнянням¹¹, узагальненим на двовимірний випадок:

$$\frac{\partial Z}{\partial t} = k_5 uvW(1-Z) - k_3 Z(1-u), \quad (15)$$

де k_5 – швидкість формування нових кристалічних граней (не залежить від температури T), k_6 – коефіцієнт швидкості термічного відпалу, який змінюється зі зміною T згідно рівняння Арреніуса (12). Коефіцієнт налипання кисню значно збільшується на ограненій поверхні, тому залежність (13) зміниться, а саме:

$$s_v^0 = s_v^{1 \times 1} W + s_v^{1 \times 2} (1-W) + s_v^{(3)} Z, \quad (16)$$

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

¹¹ 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.

Рівняння (7), (8), (11), (15) складають двовимірну математичну модель окиснення CO на Pt-катализаторі, яка враховує як фазову перебудову наноструктури поверхні катализатора, так і зміни в її структурі.

На рис. 6 зображено відповідні результати числового дослідження отриманої моделі при $D_x/D_y = 10$.

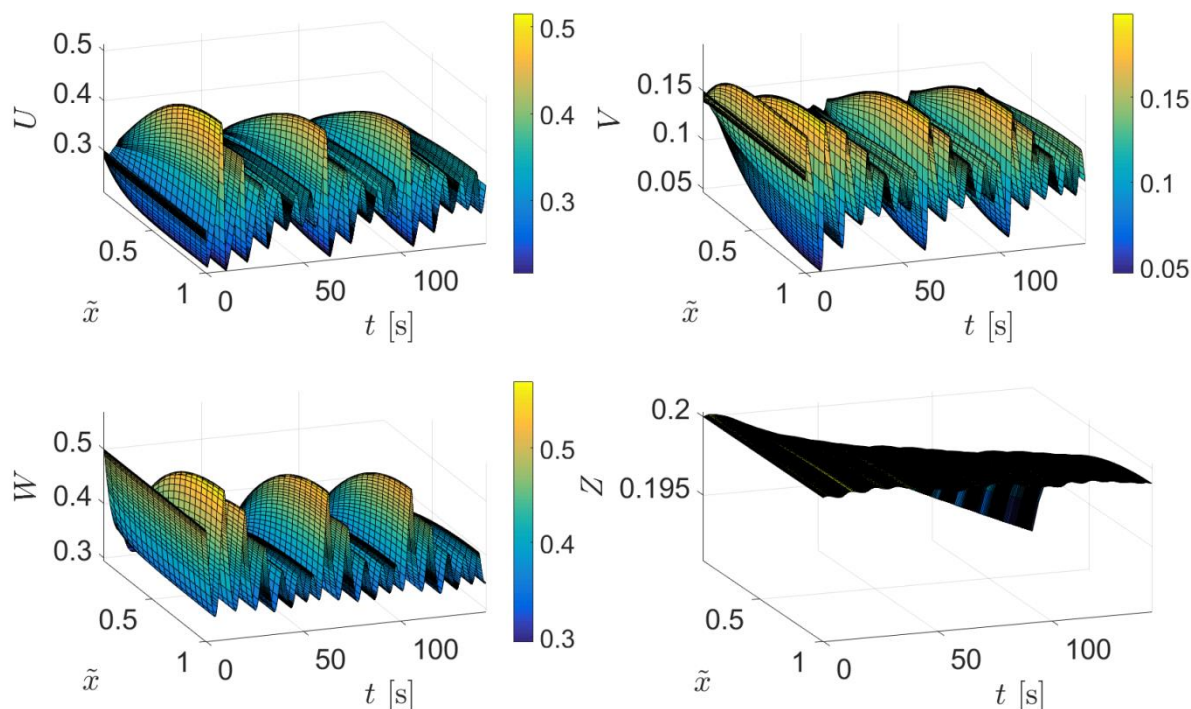


Рис. 6. Результати числового дослідження двовимірної моделі (7)-(8), (11), (15) при $D_x/D_y = 10$,

$$p_u = 2,65 \cdot 10^{-5} \text{ тор}, p_v = 6,4 \cdot 10^{-5} \text{ тор}, y = 0,1$$

Результати числового аналізу показують, що осциляційна поведінка поверхневих покриттів $u(x, y, t)$ і $v(x, y, t)$ якісно змінює свій характер. Незважаючи на те, що ступінь огранювання $Z(x, y, t)$ слабо залежить від часу і координат, все ж урахування утворення неоднорідностей на поверхні катализатора, веде до появи тонкої структури коливної реакції. Подібне чергування коливань різних великих і малих амплітуд (коливання змішаного режиму) спостерігається експериментально на Pt(110)¹² і знайшло своє пояснення у зміні кількості адсорбційних центрів на поверхні катализатора та збільшенні коефіцієнту налипання кисню на ограненій поверхні.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА 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.

¹² Eiswirth 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.

При цьому отримано наступні наукові та практичні результати:

1. 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 (LH) на поверхні металевого каталізатора, яка враховує особливості протікання хімічних реакцій типу окиснення на поверхні платини.

2. Уперше на основі побудованої моделі розроблено 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.

3. 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.

4. 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 CO на поверхні Pt-каталізатора.

5. Із застосуванням зазначеного програмного продукту проведено числовий аналіз розробленої 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 неперебудованої структури (1×1). Встановлено, що скінченність швидкості десорбції CO₂ (для випадку $k_3/k_2 \sim 10^2$) незначно впливає як на область стійкості реакції, так і на характер коливної поведінки. Тому при моделюванні окиснення CO на поверхні Pt-каталізатора десорбцію CO₂ можна вважати миттєвою.

6. Проведено математичне моделювання процесу окиснення CO 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 CO на Pt(111).

7. 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 CO на поверхні Pt-каталізатора температуру підкладу можна вважати сталою і враховувати її вплив лише через відповідні залежності для параметрів моделі.

8. У рамках розробленої математичної моделі проведено числове дослідження впливу нанонеоднорідностей поверхні каталізатора на процес окиснення CO. 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 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.

Тези доповідей та матеріали конференцій:

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. Gdańsk: 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 Kostovski, 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 / Petro Kostrobij, Iryna Ryzha // 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 платинового каталізатора // 13-а 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 // Сучасні проблеми механіки та математики: збірник наукових праць у 3-х т. / за заг. ред. А.М. Самойленка та Р.М. Кушніра [Електронний ресурс]. 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 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.
18. Костробій П., Рижа І. Окиснення чадного газу на поверхні платинового каталізатора: вплив десорбції вуглекислого газу // 15-а 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.

АНОТАЦІЇ

Рижа І. А. Математичне моделювання процесів оксидації чадного газу на неоднорідних катализаторах. – 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, 2019.

Дисертаційна робота присвячена побудові та дослідженню математичних моделей реакційно-дифузійних процесів оксидації чадного газу на наноструктурованих платинових катализаторах. Обґрунтовано та побудовано математичну модель реакційно-дифузійних процесів для механізму Ленгмюра-Гіншелвуда (LH) на поверхні металевого катализатора, 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 (Pt) катализатора. На основі отриманих при такому підході узагальнених рівнянь реакційно-дифузійної динаміки побудовано нову континуальну математичну модель реакційно-дифузійних процесів окиснення чадного газу (CO) на плоскій поверхні платинового катализатора, яка враховує скінченність швидкості десорбції продукту окиснення вуглекислого газу (CO₂) з поверхні катализатора. 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. Досліджено вплив наноструктури поверхні катализатора на кінетику окиснення чадного газу та показано, що врахування неоднорідності каталітичної поверхні спричиняє появу тонкої структури коливного протікання реакції (змішаного режиму), яка спостерігається експериментально, але яку не вдавалось передбачити іншими моделями.

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

Рыжа И. А. Математическое моделирование процессов окисления угарного газа на неоднородных катализаторах. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности 01.05.02 – “математическое моделирование и вычислительные методы”. Национальный университет “Львівська політехніка” Министерства образования и науки Украины, Львов, 2019.

Диссертационная работа посвящена построению и исследованию математических моделей реакционно-диффузионных процессов окисления угарного газа на наноструктурированных платиновых катализаторах. Обоснованна и построена математическая модель реакционно-диффузионных процессов для механизма Ленгмюра-Гиншелвуда (LH) на поверхности металлического катализатора, основанная на описании неравновесных процессов методом неравновесного статистического оператора Д. Зубарева, что позволило учесть особенности протекания химических

реакций типа окисления на поверхности платинового (Pt) катализатора. На основе полученных при таком подходе обобщенных уравнений реакционно-диффузионной динамики построена новая континуальная математическая модель реакционно-диффузионных процессов окисления угарного газа (CO) на плоской поверхности платинового катализатора, которая учитывает конечность скорости десорбции продукта окисления углекислого газа (CO₂) с поверхности катализатора. Исследованы области устойчивости стационарных решений полученной системы кинетических уравнений, проанализировано влияние параметров модели (парциальных давлений, констант реакций, коэффициентов диффузии) на область колеблющегося характера реакции. Исследовано влияние наноструктуры поверхности катализатора на кинетику окисления угарного газа и показано, что учет неоднородности поверхности катализатора вызывает появление тонкой структуры колеблющегося протекания реакции (смешанного режима), которая наблюдается экспериментально, но которую не удавалось предсказать другими моделями.

Ключевые слова: каталитическая реакция окисления, угарный газ, неоднородный (наноструктурированный) катализатор, реакционно-диффузная модель, математическое моделирование реакционно-диффузионных процессов, неустойчивость Хопфа, бифуркация Тьюринга.

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, 2019.

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 non-equilibrium 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 CO₂ 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.

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

Підписано до друку 26.02.2019 р.
Формат 60×84/16. Папір офсетний.
Друк цифровий. Умовн. друк. арк. 0,9.
Наклад 100 прим. Зам. № 27

ТзОВ «Растр-7»
79005, м. Львів, вул. Кн.Романа, 9/1
тел./факс: (032) 235-52-05, e-mail: rastr.sim@gmail.com
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи:
ЛВ №22 від 19.11.2002 р.