

П.П. Костробій¹, М.В. Токарчук^{1,2}, В.І. Алексєєв¹

Кінетика часового покриття адсорбованими частинками в каталітичних процесах оксидації СО

¹Національний університет "Львівська політехніка" (вул. Ст. Бандери 12, Львів)

²Інститут фізики конденсованих систем НАН України (вул. Свенцицького 1, Львів)

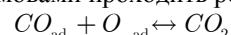
Досліджується кінетика процесів оксидації СО. Запропоновано рівняння для опису кінетики на поверхні каталізатора та наведено результати чисельного моделювання при використанні спрощеної моделі, в якій нехтуємо дифузійними процесами та приймаємо коефіцієнти реакцій сталими. Температура $T=520^{\circ}\text{C}$, парціальні тиски СО та О відповідно $P_{\text{CO}} = 2.13 \cdot 10^{-3}$ та $P_{\text{O}_2} = 2.66 \cdot 10^{-2}$. Особливістю запропонованої системи є спроба врахувати приповерхневі взаємодії у вказаній реакції через розгляд приповерхневих концентрацій СО та О₂. Оцінка виходу продукту здійснюється також через розгляд його при поверхневої концентрації. Отримані розв'язки дали очікувані результати, зокрема, залежність від початкових умов: оптимальне співвідношення вхідної суміші газів (СО та О₂) становить 2:1. Вихід продукту за таких умов є максимальним. Час виходу реакції на стаціонарний режим є порядку до 2 секунд. В якості показника оптимальності реакції пропонується використати взаємну залежність між частками поверхневого покриття СО та О. Характерною ознакою оптимального співвідношення є замкненість петлі утвореного графіка.

Стаття постуила до редакції 23.12.2005; прийнята до друку 15.01.2006.

Вступ

Дослідженням кінетики процесів оксидації СО на поверхні платини, паладію, рутенію та ін. присвячена велика кількість робіт [1]–[39], тим не менше вони залишаються актуальними як з точки зору експериментальних досліджень на рівні нанокаталітичних процесів [39], так і теоретичних, оскільки квантова теорія цих реакційно-дифузійних процесів ще не достатньо розроблена. З точки зору математичного моделювання виникають проблеми пов'язані як з знаходженням чисельних розв'язків відповідних нелінійних реакційно-дифузійних рівнянь переносу, так і врахуванням початкових та граничних умов задачі моделювання. Очевидно, без розуміння механізмів каталітичного окислення СО побудувати модель для кількісного опису цих процесів не можливо. Механізми каталітичного окислення СО на Pt досліджувались Бакстером та ін. [31], де зокрема аналізувались механізми Лангмюра-Гіншелвуда (LH) і Елея-Ріделя (ER). За першим механізмом обидві реагуючі речовини СО, О спочатку хемосорбуються на поверхні каталізатора, а далі між адсорбованими СО_{ad}, О_{ad} за термодинамічно

вигідними умовами проходить реакція синтезу



із швидким процесом десорбції з поверхні каталізатора продукту реакції СО₂. Процес окислення СО через механізм ER відбувається, коли атоми кисню хемосорбовані на поверхні Pt, а молекули СО знаходяться у газовій фазі. Бар'єр реакції за таким механізмом становить 0,72 eV, а за механізмом LH він є більший і становить 0,8-1,05 eV. Тим не менше експериментальні дослідження показують, що для процесів оксидації СО на Pt механізм LH прийнятніший. Хоча мінімальна енергія бар'єру механізму ER є нижчою ніж LH, такі фактори як орієнтація СО біля поверхні, активація вузла адсорбції О_{ad} відіграють важливу роль. Детальний мікроскопічний аналіз механізмів оксидації СО на поверхні Ru(0001) і Pt(111) був проведений у роботах [19], [20], [23]. Зокрема, розрахунки теорії функціоналу густини показують, що атоми кисню зв'язуються з поверхнею Ru(111) за рахунок 2p(O) – d(Ru) гібридизації, а процеси оксидації відбуваються внаслідок виникнення сильних зв'язаних станів між СО 5σ – О 2p_y і СО 1π – О 2p_y орбіталями, що вказує на важливу роль 2p орбіталей кисню. Механізми

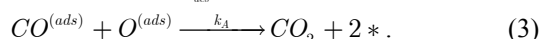
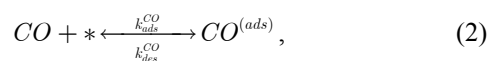
високої каталітичної реактивності RuO_2 при окисації CO досліджувались в роботі [23], де теж відзначались особливості $2p$ орбіталей кисню.

Предметом даної роботи є опис кінетичних параметрів каталітичної реакції окисації CO без врахування дифузійних процесів. Особливістю цих процесів є їх осциляційний характер. Вивчення кінетики хімічних осциляцій у гетерогенному каталізі активно проводяться в останні роки [5], зокрема в процесах окисації CO [27], [6], [11], [12], [21], [24], [25], [38]. В основі теоретичних досліджень кінетики хімічних осциляційних реакцій окисації CO лежить модель ZGB [2], [7] та її узагальнення [38] з врахуванням термохімічних аспектів. Значна увага приділяється проблемам впливу промоторів на кінетику процесів окисації CO на поверхні платини [40], [16], [41]. Експериментальні та теоретичні дослідження макроскопічних і мезоскопічних характеристик окисації CO на поверхні $Pt(111)$ проводились в роботі [17]. Зокрема, вивчався вплив дефектів (неоднорідності) поверхні на протікання реакційно-дифузійного фронту окисації.

У даній роботі ми узагальнимо використаний у згаданих роботах підхід [27], [7] 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 атомів кисню відбувається в результаті розпаду молекул кисню біля поверхні каталізатора на два атоми, кожен з яких самостійно адсорбується на окреме вільне активне місце; молекули вуглекислого газу адсорбуються на поверхню і перебувають на ній. 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. 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.

I. 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. 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 часинки реагентів на поверхні каталізатора; 2) реакції, які приводять до утворення кінцевого продукту (CO_2) не мають зворотного ходу; 3) молекули продукту досить швидко залишають поверхневий 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 вуглецю, а атом кисню спрямований вгору від поверхні каталізатора.

Константи реакцій, що використані нами при розрахунках, взято спираючись на дані подані у [1], [5], [27]. Запишемо їх значення у вигляді наступної таблиці 1.

Таблиця 1

Константи реакцій

| Реакція | Позначення | Значення | Одиниці виміру |
|---------|-----------------|--|------------------------------------|
| (1.1)→ | k_{O_2} | $3.589 \cdot 10^3$ | $(\text{кПа} \cdot \text{с})^{-1}$ |
| | s_{O_2} | 0.06 | |
| | $k_{ads}^{O_2}$ | $k_{O_2} \cdot s_{O_2}$ | $(\text{кПа} \cdot \text{с})^{-1}$ |
| (1.2)→ | k_{CO} | $1.919 \cdot 10^3$ | $(\text{кПа} \cdot \text{с})^{-1}$ |
| | s_{CO} | 0.84 | |
| | k_{ads}^{CO} | $k_{CO} \cdot s_{CO}$ | $(\text{кПа} \cdot \text{с})^{-1}$ |
| (1.2)← | k_{CO}^0 | $1.25 \cdot 10^{15}$ | с^{-1} |
| | E_{CO} | $1.4611932 \cdot 10^5$ | Дж |
| | k_{des}^{CO} | $k_{CO}^0 \cdot \exp\left(-\frac{E_{CO}}{RT}\right)$ | с^{-1} |
| (1.3)→ | k_p^0 | $1.645 \cdot 10^{14}$ | с^{-1} |
| | E_p | $1.0090188 \cdot 10^5$ | Дж |
| | k_r | $k_p^0 \cdot \exp\left(-\frac{E_p}{RT}\right)$ | с^{-1} |

Для опису кінетики процесів окисації запишемо відповідну систему рівнянь хімічної кінетики, що описувала б зміну часток відповідних речовин на поверхні каталізатора та у приповерхневому шарі.

Тут використаємо такі позначення:

$$\frac{d\theta_*}{dt} = -2k_{ads}^{O_2} p_{O_2} \theta_*^2 Q_1 - k_{ads}^{CO} p_{CO} \theta_* Q_2 + k_{des}^{CO} \theta_2 + 2k_r \theta_1 \theta_2 \quad (4)$$

$$\frac{d\theta_1}{dt} = 2k_{ads}^{O_2} p_{O_2} \theta_*^2 Q_1 - k_r \theta_1 \theta_2, \quad (5)$$

$$\frac{d\theta_2}{dt} = k_{ads}^{CO} p_{CO} \theta_* Q_2 - k_{des}^{CO} \theta_2 - k_r \theta_1 \theta_2, \quad (6)$$

$$\frac{dQ_1}{dt} = -k_{ads}^{O_2} p_{O_2} \theta_*^2 Q_1, \quad (7)$$

$$\frac{dQ_2}{dt} = -k_{ads}^{CO} p_{CO} \theta_* Q_2 + k_{des}^{CO} \theta_2, \quad (8)$$

$$\frac{dQ_p}{dt} = k_r \theta_1 \theta_2. \quad (9)$$

Індекси: * – вільні активні місця, 1 – частинки кисню, 2 – окису вуглецю, р – продукту CO_2 ;

θ_i , $i \in \{1, 2, *\}$, – поверхневі частки відповідних речовин чи активних порожніх місць;

Q_j , $j \in \{1, 2, p\}$, – приповерхневі частки відповідних речовин.

Система (2) із заданим підбором параметрів є жорсткою, тому її розв'язок знайдемо чисельно з допомогою методів Гіра, що допускають зміну кроку.

II. Результати моделювання. Обговорення

Результати чисельного розв'язування наведені у графіках на рисунках 1–5. На кожному із наведених далі рисунків представлено три характерних для опису ходу реакції графіки:

(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 (у(6));
- суцільна лінія з жирними крапками – газ CO

(у(5));

- суцільна лінія з хрестиками – кисень O_2 (у(4));
- штрихова лінія – адсорбований газ CO^* (у(3));
- пунктирна лінія – адсорбований кисень O^* (у(2));
- штрих-пунктирна лінія – вільні активні місця * (у(1)).

Моделювання проводилося при умовах, коли температура рівна $T=520^\circ C$, парціальні тиски вхідних компонент $P_{CO} = 2.13 \cdot 10^{-3}$ та $P_{O_2} = 2.66 \cdot 10^{-2}$ для газу CO 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 (4)-(9) від них. Відповідно до цього початкові умови, що будуть далі описані в якості характерних випадків подамо у таблиці 2.

Очевидно, що оптимальне співвідношення концентрацій вхідних компонент газової суміші (CO та O_2), слід шукати в області 2:1, як на це вказує

Таблиця 2

Початкові умови для різних експериментів

| № | * | O_{ads} | CO_{ads} | O_2^{gas} | CO^{gas} | CO_2^{gas} |
|-----------|---------------|---------------|---------------|-------------|------------|--------------|
| | $\theta_*(0)$ | $\theta_1(0)$ | $\theta_2(0)$ | $Q_1(0)$ | $Q_2(0)$ | $Q_p(0)$ |
| 1 (Рис.1) | 1,00 | 0,00 | 0,00 | 0,20 | 0,80 | 0,00 |
| 2 (Рис.2) | | | | 0,32 | 0,68 | |
| 3 (Рис.3) | | | | 0,3333 | 0,6667 | |
| 4 (Рис.4) | | | | 0,35 | 0,65 | |
| 5 (Рис.5) | | | | 0,45 | 0,55 | |

формула (1)-(3). 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.1. Як бачимо, початкова стадія реакції (Рис.1.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 CO , місце якого у приповерхневому шарі так само стрімко займає утворений продукт. Як видно із результату (Рис.1.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 газу CO та кисню (Рис.1.В). За даних початкових умов вона являє собою перехід від прямо пропорційної до оберненої.

Продовжимо аналіз результатів випадком зображеним на Рис.2, 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 над іншою до зворотної переваги. Як видно з графіка (Рис.2.А) значне домінування адсорбованого кисню поступово зникає, його кількість на поверхні спадає до нуля, водночас з цим починає наростати кількість адсорбованого газу CO . 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 CO на утворення продукту (CO_2). Проте на завершальному етапі перед переходом у стаціонарний режим ще залишається надлишок молекул CO , які адсорбуються і залишаються на поверхні каталізатора. Такий самий характер має і крива вільних активних місць (Рис.2.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.

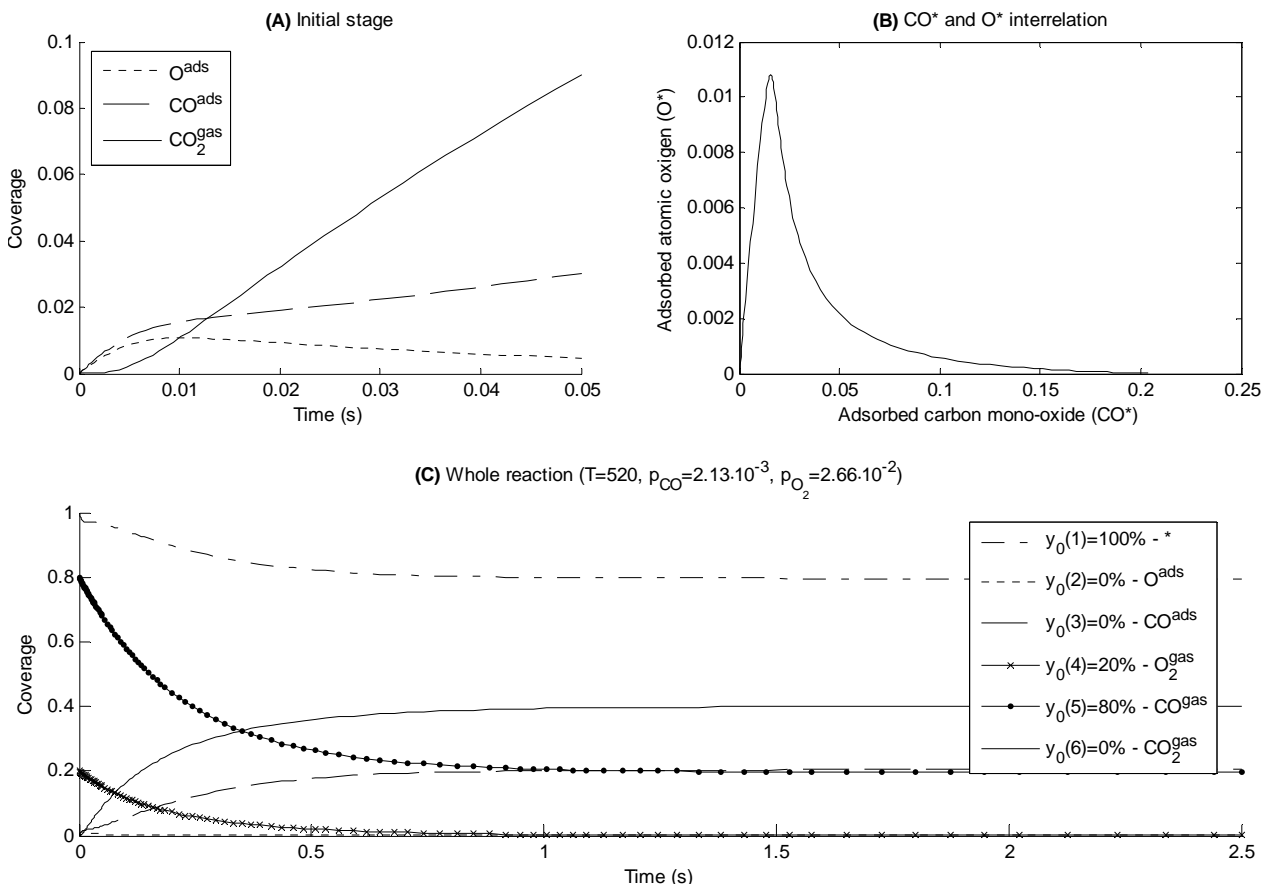


Рис. 1. Схема каталітичного синтезу оксиду вуглецю (IV) з кисню та оксиду вуглецю (II) при початкових умовах: $Q_1(0) = 0,20$, $Q_2(0) = 0,80$.

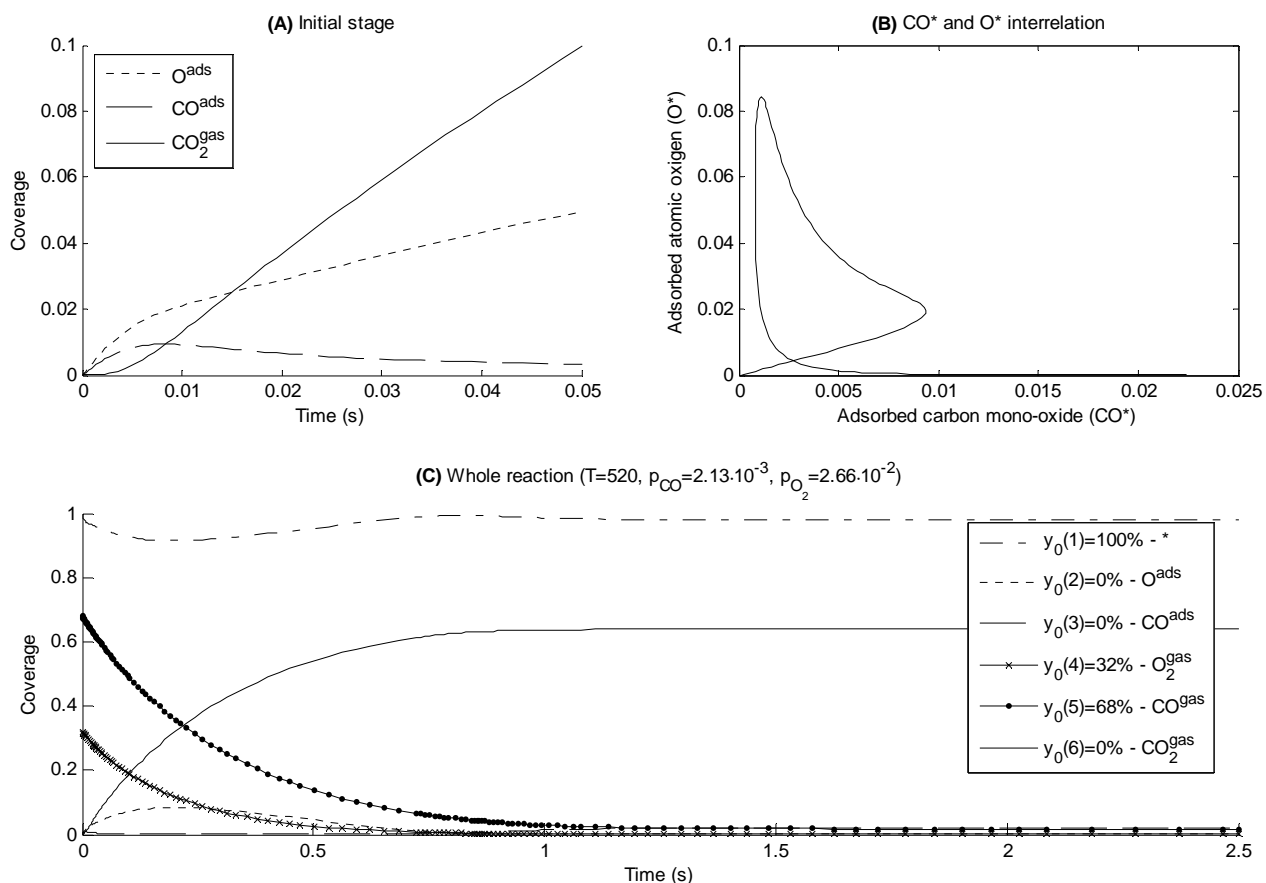


Рис. 2. Схема каталітичного синтезу оксиду вуглецю (IV) з кисню та оксиду вуглецю (II) при початкових умовах: $Q_1(0)=0,32$, $Q_2(0)=0,68$.

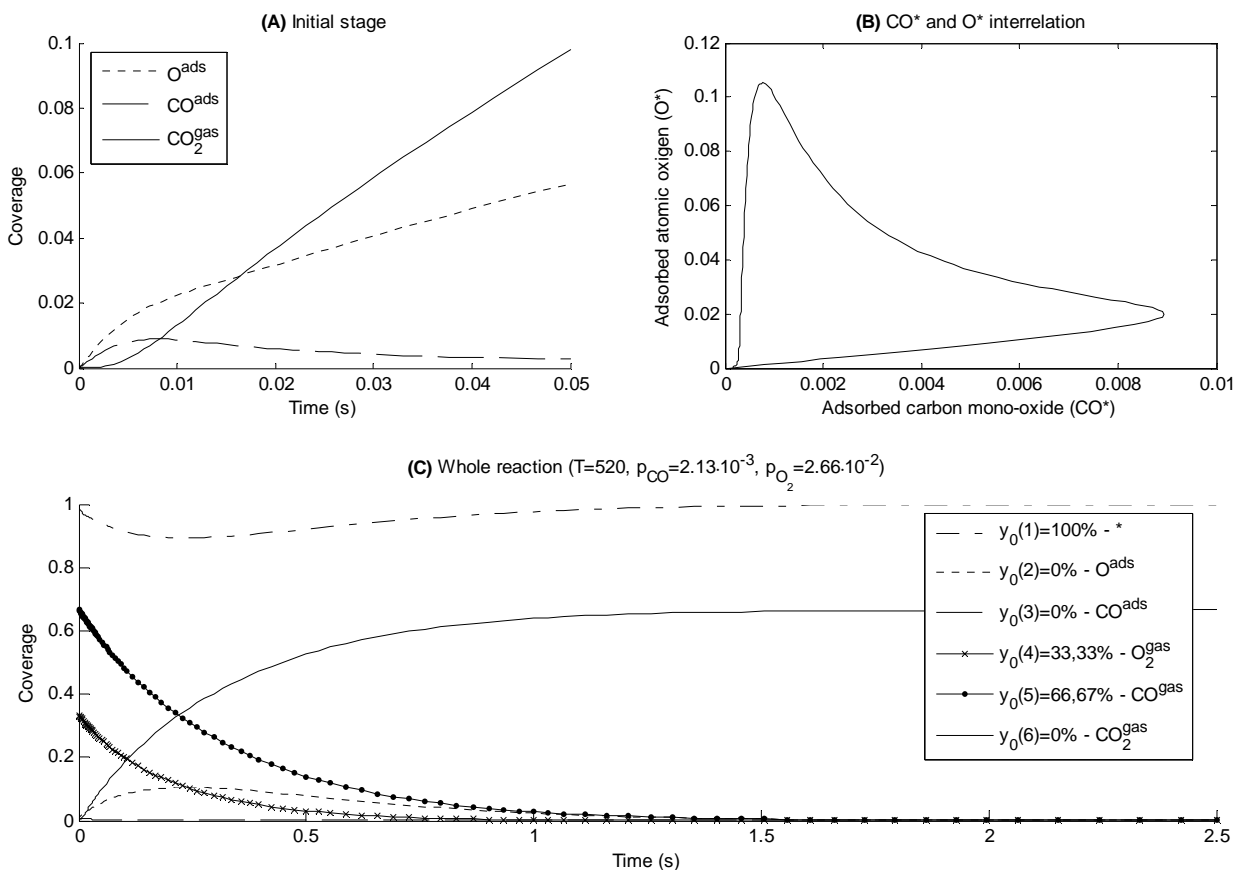


Рис. 3. Схема каталітичного синтезу оксиду вуглецю (IV) з кисню та оксиду вуглецю (II) при початкових умовах: $Q_1(0)=0,3333$, $Q_2(0)=0,6667$.

Що стосується кривої взаємної залежності між

адсорбованими CO та киснем (Рис. 2.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.

Звернемо тепер увагу на взаємозалежність між частками адсорбованого газу CO та кисню (Рис. 1.В). За даних початкових умов вона являє собою перехід від прямо пропорційної до оберненої.

Продовжимо аналіз результатів випадком зображеним на Рис. 2, 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 над іншою до зворотної переваги. Як видно з графіка (Рис.2.А) значне домінування адсорбованого кисню поступово зникає, його кількість на поверхні спадає до нуля, водночас з цим починає наростати кількість адсорбованого газу CO . 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 CO на утворення продукту (CO_2). Проте на завершальному етапі перед переходом у стаціонарний режим ще залишається надлишок молекул CO , які адсорбуються і залишаються на поверхні каталізатора. Такий самий характер має і крива вільних активних місць (Рис. 2.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 CO та киснем (Рис. 2.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.

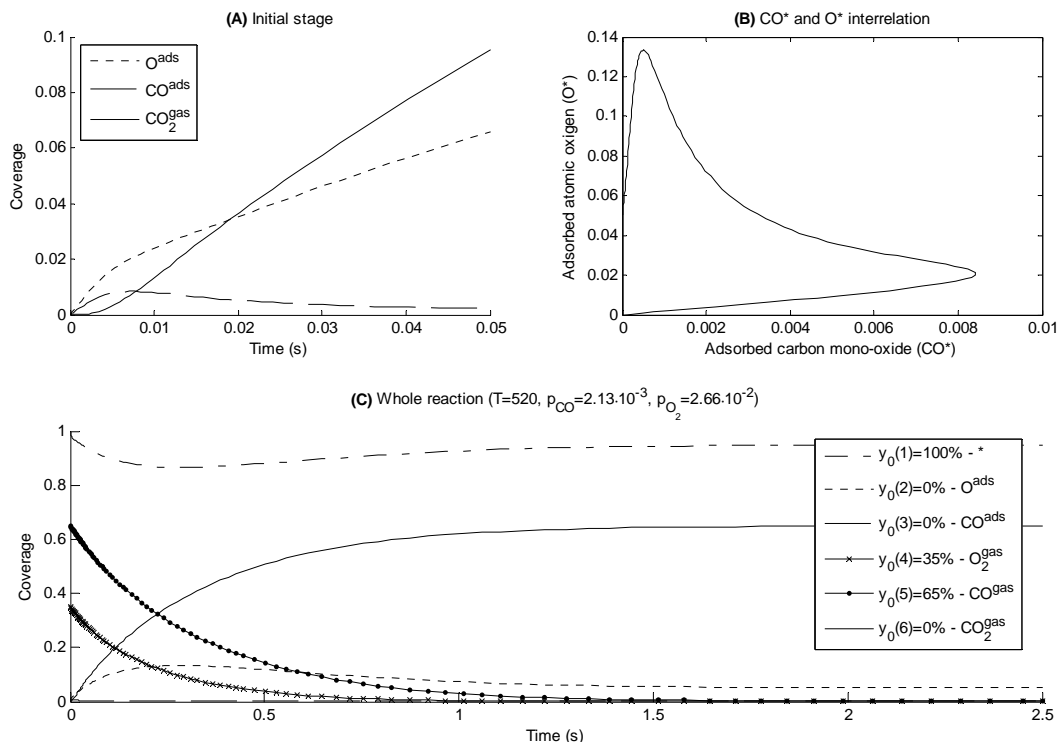


Рис. 4. Схема каталітичного синтезу оксиду вуглецю (IV) з кисню та оксиду вуглецю (II) при початкових умовах: $Q_1(0)=0,35$, $Q_2(0)=0,65$.

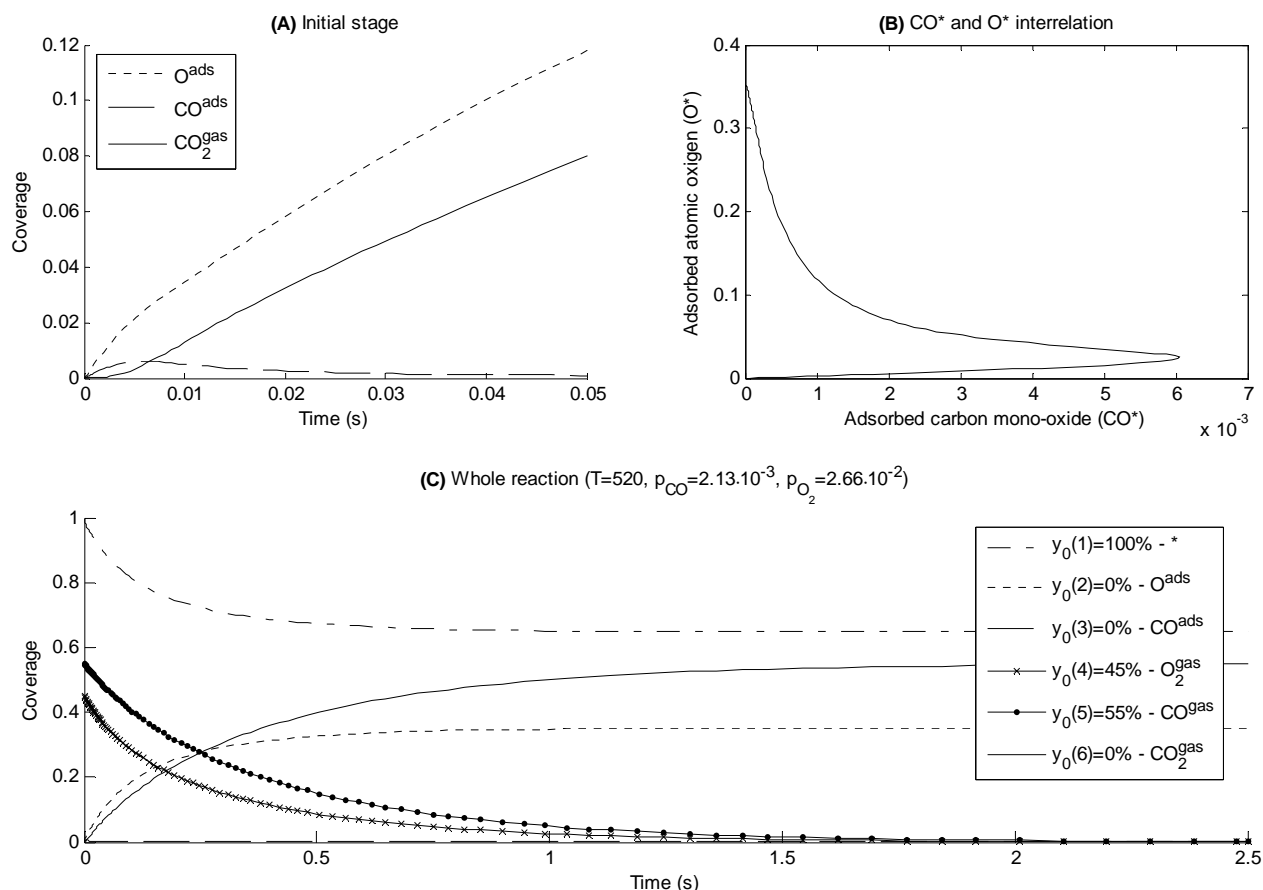


Рис. 5. Схема каталітичного синтезу оксиду вуглецю (IV) з кисню та оксиду вуглецю (II) при початкових умовах: $Q_1(0)=0,45$, $Q_2(0)=0,55$.

Перехід через оптимальні початкові умови означає, що тепер максимальна кількість продукту, який може утворитися, буде визначатися вже не кількістю кисню, а кількістю СО, оскільки буде відчуватися його нестача.

Почнемо розгляд таких випадків із зображеного на Рис. 4 близького до оптимального початкового вмісту 65% СО та 35% O_2 . У цьому випадку знову спостерігаємо переважання частки адсорбованого кисню над часткою СО, внаслідок чого кількість останнього на початку реакції (Рис. 4.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. 4.В) виявляється тенденція до “розкриття” петлі.

У наступному випадку (Рис. 5) збільшення початкової концентрації кисню до 45% призводить до його стабільно наростаючої адсорбції, на яку адсорбція СО газу практично не впливає (Рис. 5.А). Тут розвиваються ті самі тенденції, що були вже помітні й у попередньому випадку. Перехід до стаціонарного режиму визначається вичерпанням запасів СО газу у приповерхневому шарі та повною адсорбцією наявного кисню (Рис. 5.С). Частку СО газу повністю заповнює утворений вуглекислий газ. Крива, що описує зв'язок між адсорбованими CO^* та

O^* повністю “розкривається” (Рис. 5.В): повністю зникає петлеподібність. Слід відзначити, що зникнення адсорбованого СО газу та накопичення на поверхні каталізатора кисню відбувається набагато швидше по цей бік оптимальних початкових концентрацій (при більшому за оптимальний вміст кисню).

Висновки

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. Мініміально допустимі початкові концентрації кисню, при яких доцільно

починати процес синтезу, слід визначати моментом утворення петлі на кривій взаємної 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 CO газом. Іншим аргументом на користь саме такого варіанту може бути дипольна структура молекул адсорбованого CO газу, при якій молекули

спрямовуються атомом вуглецю 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.

- [1] M.M. Slinko, N.I. Jaeger. *Oscillatory Heterogeneous Catalytic Systems*. Elsevier, Amsterdam, (1994).
- [2] R.M. Ziff, E. Gulari, Y. Barshad. Kinetic phase transitions in irreversible surface-reaction model // *Phys. Rev. Lett.*, **56**, pp. 2553 (1986).
- [3] H.-P. Kaukonen and R.M. Nieminen. Computer simulations studies of the catalytic oxidation of carbon monoxide on platinum metals // *J. Chem. Phys.*, **91**(7), pp. 4380-4386 (1989).
- [4] P. Meakin. Simple models for heterogeneous catalysis with a poisoning transition // *J. Chem. Phys.*, **96**(11), pp. 8595-8604 (1992).
- [5] M. Bar, M.Eiswirth, and G.Ertl. Theoretical modelling of spatiotemporal self-organization in a surface catalyzed reaction exhibiting bistable kinetics // *J. Chem. Phys.*, **96**(11), pp. 8595-8604 (1992).
- [6] H. Levine and X. Zou. Catalysis at single-crystal Pt(110) surface: Global coupling and standing waves // *Phys. Rev. E*, **48**(1), pp. 50-64 (1993).
- [7] V.P. Zhdanov, D. Kulginov, B. Kasemo. Oscillatory kinetics of reactions on solid surfaces resulting from bistability and diffusion limitations // *Phys. Rev. E*, 1996, **53**(4), pp. R3013-3016 (1993).
- [8] V.P. Zhdanov, B. Kasemo. Kinetics of rapid reactions on nanometer catalyst particles // *Phys. Rev. B*, **55**(7), pp. 4105-4108 (1997).
- [9] C.A. Voigt, R.M. Ziff. Dynamic behavior of the monomer-monomer surface reaction model with adsorbate interactions // *J. Chem. Phys.*, **107**(18), pp. 7397-7401 (1997).
- [10] C. Stampfl and M. Scheffler. Anomalous Behavior of Ru for Catalytic Oxidation: A theoreticfly Study of the Catalytic Reaction $\text{CO} + 1/2 \text{O}_2 \leftrightarrow \text{CO}_2$ // *Phys. Rev. Lett.*, **78**(8), pp. 1500-1503 (1997).
- [11] F. Chavez and L. Vicente, A. Perera and M. Moreau. Effect of inert sites on the kinetic oscillations in the catalytic CO oxidation on Pt(100) // *J. Chem. Phys.*, **109**(19), pp. 8617-8625 (1998).
- [12] C.D. Lund, C.M. Surko, M.B. Maple and S.Y. Yamamoto. Effects of local reactant concentration perturbations in oscillatory catalysis // *J. Chem. Phys.*, **108**(13), pp. 5565-5570 (1998).
- [13] E.V. Albano. On the influence of reactant's induced surface transformations in the behavior of a heterogeneously catalyzed dimer-monomer reaction model // *J. Chem. Phys.*, **109**(17), pp. 7498-7505 (1998).
- [14] Eriksson M., Ekedahl L.-G. The catalytic oxidation of CO on polycrystalline Pd: experiments and kinetic modeling // *Surf. Sci.*, **412/413**, pp. 430-440 (1998).
- [15] H. Persson and P. Thormahler, V.P. Zhdanov, B. Kasemo. Monte Carlo simulations of the kinetics of catalytic reactions on nanometer-sized particles, with diffusion over fecet boudaries // *J. Vac. Sci. Thechnol. A*, **17**(4), pp. 1721-1726 (1999).
- [16] I.N. Yakovkin, V.I. Chernyi, A.G. Naumovets. Oxidation of CO on Li-precovered Pt // *Surf. Sci.*, **442**(1), pp. 81-89 (1999).
- [17] M. Berdan, G.G. Yelenin, A. Karpowicz, M. Ehsasi, K. Christmann, and J.K. Block. Macroscopic and mesoscopic characterization of a bistable reaction system: CO oxidation on Pt(111) surface // *J. Chem. Phys.*, **110**(23), pp. 11551-11573 (1999).
- [18] V.V. Gorodetskii, W. Drachsel. Kinetic oscillations and surface waves in catalytic $\text{CO} + \text{O}_2$ on the Pt surface. Field electron microscope, field ion micriscope and high resolution electron energy loss studies // *App. Catal. A: General*, **188**, pp. 267-275 (1999).
- [19] C. Zhang, P. Hu and A. Alavi. A General Mechanism for CO Oxidation on Close-Packed Transition Metal Surfaces // *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, pp. 7931-7932 (1999).
- [20] C. Zhang, P. Hu. Why Oxygen Atoms Be Activated from Hollow Sites to Bridge Sites in Catalytic CO Oxidation // *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, pp. 2134-2135 (2000).
- [21] F. Chavez and L. Vicente, A. Perera. Kinetic oscillations in the catalytic CO oxidation on Pt(100) with adsorbed impurities // *J. Chem. Phys.*, **113**(22), pp. 10353-10360 (2000).
- [22] Bustos V., Uñ ac R.O., Zgrablich G. Kinetic phase transitions in a contaminated monomer-dimer reaction model // *Phys. Rev. B*, **62**(6), pp. 8768-8776 (2000).
- [23] Z.-P. Liu and P. Hu. Mechanism for the high reactivity of CO oxidation on a ruthenium-oxide // *J. Chem. Phys.*, **114**(13), pp. 5956-5957 (2001).

- [24] Yu. Suchorski, J. Beben, R. Imbihl, E.W. James, Lin Da-Jiang and J.W. Evans. Fluctuations and critical phenomena in catalytic CO oxidation on nanoscale Pt facets // *Phys. Rev. B*, **63**(16), pp. 165417-165417 (2001).
- [25] N. Pavlenko, P. Kostrobij, Yu. Suchorski, R. Imbihl. Alkali metal effect on catalytic CO oxidation on a transition metal surface: a lattice-gas model // *Surf. Scien.*, **489**, pp. 29-36 (2001).
- [26] V.P. Zhdanov, B. Kasemo. Simulation of CO adsorption and oxidation on Pt(110) // *J. Chem. Phys.*, **114**(12), pp. 5351-5357 (2001).
- [27] V.P. Zhdanov. Impact of surface science on the understanding of kinetics of heterogeneous catalytic reactions // *Surf. Scien.*, **500**, pp. 966-985 (2002).
- [28] H.S. Kato, H. Okuyama, J. Yoshinobu., M. Kawai. Estimation of direct and indirect interactions between CO molecules on Pd(110) // *Surf. Scien.*, **3513**, pp. 239-248 (2002).
- [29] Ho W. Single-molecule chemistry // *J. Chem. Phys.*, **117**(24), pp. 11033-11061 (2002).
- [30] Hua D. and Ma Y. Hysteresis phenomena in CO catalytic oxidation system in the presence of inhomogeneities of the catalyst surface // *Phys. Rev. E*, **66**, pp. 066103-066123 (2002).
- [31] R.J. Baxter and P. Hu. Insight into why the Langmuir-Hinshelwood mechanism is generally preferred // *J. Chem. Phys.*, **116**(11), pp. 4379-4381 (2002).
- [32] C.D. Lorenz, R. Haghighoie, C. Kennebrew, R.M. Ziff. The effects of surface defects in a catalysis model // *Surf. Scien.*, **517**, pp. 75-86 (2002).
- [33] H.S. Kato, H. Okuyama, J. Yoshinobu, M. Kawai. Estimation of direct and indirect interactions between CO molecules on Pd(110) // *Surf. Scien.*, **513**, pp. 239-248 (2002).
- [34] B.L.M. Hendriksen and J.W.M. Frenken. CO Oxidation on Pt(110): Scanning Tunneling Microscopy Inside a High-Pressure Flow Reactor // *Phys. Rev. Lett.*, **89**(4), pp. 046101-1 - 046101-5 (2002).
- [35] B.C.S. Grandi and W. Figueiredo. Effect of the subsurface oxygen diffusion on the Ziff-Gulari-Barshad catalytic reaction model // *Phys. Rev. E*, **65**(3), pp. 036135-1 - 036135-7 (2002).
- [36] Nekhamkina O., Digilov R. and Sheintuch M. Modeling of temporally complex breathing patterns Pd-catalyzed CO oxidation. // *J. Chem. Phys.*, **119**(4), pp. 2322-2332 (2003).
- [37] J. Cisternas, I. Keverkidis, Li X. CO oxidation on thin Pt crystals: Temperature slaving and derivation of lumped models // *J. Chem. Phys.*, **118**(7), pp. 3312-3328 (2003).
- [38] K. Reuter, D. Frenkel, M. Scheffler. The steady-state of heterogeneous catalysis, studied by first-principles statistical mechanics // *Phys. Rev. Lett.* arXiv:cond-mat/0408080 **4p**. (2004).
- [39] V. Johaneck, M. Laurin, A.W. Grant, B. Kasemo, C.R. Henry, J. Libuda. Fluctuations and Bistabilities on Catalyst Nanoparticles // *Science*, **304**, pp. 1639-1644 (2004).
- [40] H.P. Bonzel. Alkali-promoted gas adsorption and surface reactions on metals // *J. Vac. Sci. Technol. A*, **2**(2), pp. 866-872 (1984).
- [41] I.N. Yakovkin, G.A. Katrich, A.T. Loburets, Yu.S. Vedula, A.G. Naumovets. Alkaline-earth overlayers on furrowed transition metal surfaces: an example of tailoring the surface properties // *Progr. Surf. Sci.*, **59**(1-4), pp. 355-365 (1998).

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

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

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 $P_{\text{CO}} = 2.13 \cdot 10^{-3}$ and $P_{\text{O}_2} = 2.66 \cdot 10^{-2}$ 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 O₂. Results were, as it would be expected: best incoming concentration CO and O₂ is 2:1. Reaction product occupies space in surface close area instead of CO. Reaction time is about 2 seconds for best initial conditions. We also suggest using dependence curve between adsorbed CO and O coverage as qualitative index of best initial conditions. Best conditions achieved when the curve becomes a loop.