

Особенности моделирования колебаний скорости реакции $\text{CO}+\text{O}_2$ в слое зернистого катализатора

Введение

Настоящая работа посвящена моделированию реакции $\text{CO}+\text{O}_2$, протекающей в слое зернистого катализатора. Реакция окисления CO является одной из наиболее широко изучаемых реакций гетерогенного катализа, демонстрирующих колебательную кинетику. Экспериментальное изучение этой реакции проводится как на гранях монокристаллов при очень низких давлениях, так и на поликристаллических катализаторах при атмосферных давлениях.

Ряд экспериментов по изучению колебаний скорости реакции окисления CO проводился на Pd -цеолитном катализаторе. Палладиевый цеолитный катализатор состоит из отдельных зерен цеолита, тонким слоем насыпанных на подложку. Зерна содержат внутри множество микро-кристаллитов (кластеров) палладия размером в несколько нанометров. Реагенты диффундируют внутрь зерен по порам и вступают в реакцию на поверхности кластеров. В зависимости от условий, в экспериментах наблюдались различные типы колебаний, в том числе почти гармонические и сильно релаксационные, хаотические и сложные mixed-mode режимы [1,2,3].

В попытках объяснить природу наблюдаемого сложного динамического поведения были созданы некоторые математические модели реакции окисления CO на Pd -цеолитных катализаторах. В [4] была построена модель этой реакции в отдельном зерне катализатора, учитывающая реакцию на поверхности кластеров палладия и конечную скорость диффузии CO в порах зерна. При этом предполагалось, что появление хаоса и сложных колебаний связано с лимитирующим влиянием внутренней диффузии в порах цеолита. Влияние скорости потока реагентов не учитывалось.

Другой подход основывался на предположении, что возникновение сложных колебаний может быть связано с неоднородностью слоя катализатора, вариациями плотности, толщины и др. В работе [5] была построена и изучена математическая модель, которая описывала слой катализатора как совокупность участков, обладающих разными свойствами и находящихся в реакторе идеального смешения. При этом учитывалась конечная скорость потока реагентов, а влиянием внутренней диффузии, наоборот, пренебрегалось. Сложные и хаотические колебания были получены как в той, так и в другой моделях, однако при нереальных значениях параметров.

В работе [6] нами была разработана новая, более полная распределенная математическая модель реакции окисления CO , протекающей в слое зернистого катализатора. Модель учитывает все основные физико-химические процессы и представляет собой иерархическую систему «вложенных» друг в друга моделей разного уровня описания. Каждый уровень соответствует определенному пространственно-временному масштабу. 1) На самом нижнем уровне моделируется механизм реакции на поверхности одного кластера палладия. 2) На уровне зерна катализатора, содержащего огромное количество кластеров, рассматриваются процессы реакции и диффузии CO в порах зерна. И, наконец, 3) на макро-уровне рассматривается весь слой катализатора, состоящий из большого числа отдельных зерен, и учитываются процессы тепло- и массопереноса CO между зернами и прохождение потока реагентов через слой. При соответствующих допущениях на условия эксперимента, новая модель сводится к построенным ранее моделям.

В работе [6] также предложен эффективный численный алгоритм, позволяющий производить расчеты полной модели, включающей трехмерную диффузию в слое и диффузию в порах зерен.

Исследование новой распределенной модели сначала проводилось на основе разработанной ранее трехкомпонентной точечной модели реакции на поверхности Pd [4]. Расчеты показали, что при значениях параметров, соответствующих условиям проведения экспериментов, модель допускает существование *только регулярных колебаний* скорости реакции. Поэтому следующим шагом в моделировании было уточнение модели реакции на поверхности кластера Pd.

В настоящей работе предложена новая модель реакции окисления CO на одном кластере палладия. Она представляет собой расширенный вариант прежней модели. Внесенные уточнения основываются на современных экспериментальных данных. Исследования распределенной модели на основе новой точечной модели позволили получить различные типы колебаний скорости реакции, в том числе хаотические, при значениях параметров, соответствующих условиям проведения экспериментов.

1. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СО В СЛОЕ КАТАЛИЗАТОРА

1.1. Физические процессы

Катализатор состоит из отдельных зерен цеолита, размером около $10^{-4} \div 10^{-3}$ см, тонким слоем насыпанных на подложку. Зерна имеют пористую структуру и содержат внутри множество кластеров палладия, размер которых, в свою очередь, не превышает нескольких нанометров. Перпендикулярно слою проходит поток реагентов и инертного газа, скорость которого составляет $0.5 \div 5$ см³/с. Газы CO и O₂ проникают между зёрнами, диффундируют внутрь зерен по порам, адсорбируются на поверхности кластеров палладия и вступают в реакцию. Характерный диаметр пор в зёрнах составляет всего $5 \div 8$ Å, что сравнимо по величине с размерами самих молекул CO и кислорода. Поэтому диффузия в порах зерен достаточно медленная и составляет около $10^{-4} \div 10^{-5}$ см²/с. Характер движения газа в слое определяется величиной критерия Рейнольдса [7]. Для рассматриваемой серии экспериментов $Re \approx 0.001 \div 0.1$. Это говорит о том, что поток газов, обтекающий зёрна, имеет ламинарный характер. Поэтому поперечный перенос реагирующих веществ по слою определяется в основном молекулярной диффузией, скорость которой приблизительно на порядок меньше, чем скорость диффузии в газе: 0.03 см²/с.

Эксперименты проводились при давлениях, близких к атмосферному, при температуре около 500 К. При этом, парциальное давление кислорода почти на два порядка превышало давление CO ($P_{O_2} = 160$ Тор, $0.05 \leq P_{CO} \leq 5$ Тор).

Поскольку реакция окисления CO на поверхности палладия является экзотермической, в общем случае учитывалось влияние тепловых эффектов на динамику системы.

В соответствии с приведенным выше описанием физических процессов в работе [6] была построена распределенная математическая модель реакции. Она включает в себя три основных уровня описания, соответствующих разным пространственным масштабам: 1) уровень одного кластера палладия, 2) уровень отдельного зерна катализатора, 3) уровень всего слоя катализатора.

1.2. Модель реакции на поверхности одного кластера

На первом, самом нижнем уровне описания моделируется механизм реакции окисления СО на поверхности кластера Pd. Он описывается точечной моделью, представляющей собой систему обыкновенных дифференциальных уравнений (ОДУ) относительно концентраций реагирующих веществ:

$$\frac{d\vec{\theta}}{dt} = \vec{\Phi}(\vec{\theta}, p_{CO}, \tilde{T}) \quad (1)$$

где $\vec{\theta}$ - вектор динамических переменных реакции, $\vec{\Phi}$ - вектор правых частей

системы, зависящих от значений давления p_{CO} и температуры \tilde{T} вблизи поверхности кластера.

1.3. Модель реакции в одном зерне катализатора

На этом уровне рассматриваются процессы, протекающие в отдельном зерне катализатора. Зерно представляет собой пористую частицу с внедренными в нее кластерами Pd. Будем предполагать, что зерно имеет сферическую форму и содержит одинаковые кластеры палладия, равномерно распределенные по его объему. Давление кислорода во всем объеме зерна считается неизменным и равным внешнему давлению P_{O_2} . Давление СО является относительно небольшим и может существенно падать по мере проникновения СО вглубь зерна. Изменение давления СО в зерне описывается уравнением типа *реакция- диффузия*, которое сводится к системе обыкновенных дифференциальных уравнений следующего вида [6]:

Здесь p_k - давление СО в k -м сферическом слое зерна, p - давление вне зерна, \tilde{T} - температура зерна. Уравнение (2.1) представляет собой векторную запись точечной системы, отвечающей механизму реакции на поверхности кластеров палладия. Уравнение (2.2) описывает изменение давления СО за счет процессов диффузии и

$$\frac{d\vec{\theta}_k}{dt} = \vec{\Phi}(\vec{\theta}_k, p_k, \tilde{T}), \quad (2)$$

$$\frac{dp_k}{dt} = D_{k-1}(p_{k-1} - p_k) + D_k(p_{k+1} - p_k) - G(\vec{\theta}_k, p_k, \tilde{T}), \quad (3)$$

$$k = 1..N, \quad p_0 = p_1, \quad p_{N+1} = p$$

реакции на поверхности кластеров палладия. $D_k = \frac{D_{eff}^p}{R^2} \times d_k$ - безразмерный коэффициент диффузии СО через поверхность k -го сферического слоя, где D_{eff}^p - эффективный коэффициент диффузии СО в порах цеолита, R - радиус зерна;

множитель $d_k = \frac{6(kN)^{\frac{2}{3}}}{(k+1)^{\frac{1}{3}} - (k-1)^{\frac{1}{3}}}$ отражает сферическую геометрию модели. Функция

G учитывает расход СО на реакцию: $G(\vec{\theta}_k, p_k, \tilde{T}) = \sigma \times W_k$, где W_k - скорость реакции

на кластерах палладия, находящихся в k -м сферическом слое, $\sigma = \frac{S_{pd} N_c R_g \bar{T}}{V}$, S_{pd} – общая площадь поверхности палладия в зерне катализатора, N_c – адсорбционная емкость Pd, V – объем зерна.

1.4. Модель реакции в слое зернистого катализатора

На этом уровне модель описывает процессы, протекающие в слое зернистого катализатора. Модель, построенная в [6] учитывает: 1) прохождение потока реагентов через слой зерен; 2) диффузию CO внутрь зерен через поры и реакцию на поверхности кластеров Pd; 3) диффузию CO свободном объеме слоя; 4) теплоперенос между зёрнами катализатора. В самом общем случае она позволяет рассматривать *неоднородный слой* катализатора и изучать влияние на динамику системы, как статистических неоднородностей слоя, так и искусственно внесенных макро-неоднородностей. Некоторые результаты таких исследований приведены в работе [6].

1.5. Приближение однородного слоя

При проведении большинства экспериментов зернистый слой катализатора делают максимально однородным по своим характеристикам. При этом естественный разброс в размерах зерен, содержании палладия, и других свойствах бывает настолько незначительным, что им можно пренебречь. Это означает, что вместо полной модели достаточно рассматривать приближение *однородного слоя*, исключив из рассмотрения процессы тепло- и массопереноса по слою. Будем рассматривать ситуацию, когда зерна катализатора насыпаны в один слой. Расчеты показали, что небольшое увеличение числа слоев до 10 не приводит к качественным изменениям в динамическом поведении системы. Кроме того, поскольку колебания температуры в экспериментах не превышают $1^{\circ}\text{--}2^{\circ}$, то в первом приближении влияние тепловых эффектов на динамическое поведение системы также можно не учитывать.

В этом случае модель однородного слоя принимает следующий вид:

$$\begin{aligned} \frac{d\bar{\theta}_k}{dt} &= \bar{\Phi}(\bar{\theta}_k, p_k), \\ \frac{dp_k}{dt} &= D_{\text{eff}}^p \times \Delta_k p - G(\bar{\theta}_k, p_k), \\ k &= 1..N, \quad p_0 = p_1, \quad p_{N+1} = p \end{aligned} \quad (4)$$

$$\frac{dp}{dt} = \frac{F}{V_s \xi} \times (P_{CO}^0 - p) + D_p (p_{N+1} - p)$$

Модель (4) является своего рода минимальной моделью, которая учитывает все основные процессы, протекающие в ходе реакции. В рамках этой модели можно изучать влияние на динамическое поведение системы таких факторов как скорость потока F , скорость внутренней диффузии D^p , размер зерен R , доля свободного объема в слое ξ , содержание палладия в зёрнах γ , а также внешних условий - давления P_{CO}^0 и температуры T .

2. МОДЕЛЬ РЕАКЦИИ НА ПОВЕРХНОСТИ ОДНОГО КЛАСТЕРА ПАЛЛАДИЯ

Динамическое поведение полной распределенной системы существенно зависит от модели реакции на поверхности одного кластера палладия, находящейся на самом нижнем уровне описания.

Кластер представляет собой кристаллит палладия, имеющий грани с различной кристаллографической ориентацией (в основном Pd(110) и Pd(111)). Средний размер кластера составляет 7÷15 нм. Тот факт, что кинетика реакции на поверхности микрочастиц катализатора может отличаться от кинетики на макро-катализаторах, был установлен несколько десятилетий назад [8]. Однако только в последние годы появилось множество экспериментальных работ, в которых изучаются особенности протекания каталитических реакций на поверхности нано-кластеров. В частности, показано, что для многих реакций активность катализатора зависит от размера и формы микро-кристаллитов металла [9-12].

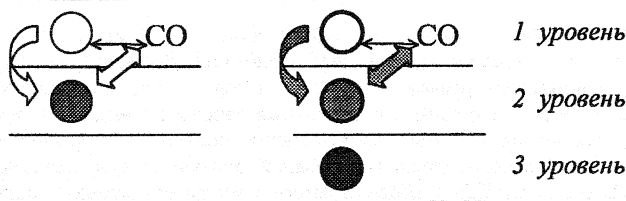
Важнейшей составляющей реакции $\text{CO} + \text{O}_2$ на Pd является характер взаимодействия кислорода с поверхностью палладия. В последнее время было проведено множество исследований, касающихся окисления поверхности различных граней монокристаллов палладия, в широком диапазоне температур и давлений [13-25]. При этом экспериментальные результаты, опубликованные в работах разных авторов, весьма противоречивы. Большинство исследователей признается тот факт, что атомы кислорода могут проникать во внутренние слои кристаллической решетки (так называемый "bulk") [13-19]. Кроме того, все авторы сходятся в том, что существует несколько различных состояний кислорода на палладии, в зависимости от условий окисления и от кристаллографической ориентации поверхности [19-25].

Экспериментальное исследование реакции окисления CO на Pd-цеолитных катализаторах показало, что кинетические автоколебания в этой системе могут быть обусловлены способностью Pd окисляться и восстанавливаться в ходе реакции. Высокореакционное состояние связывалось с восстановленным катализатором, тогда как окисленный катализатор имел низкую активность [1-3]. В [4] была разработана модель этой реакции на поверхности палладия, основанная на модели реакции на Pd(110) [26] и "STM"- модели [27]. При этом она была модифицирована таким образом, чтобы описать некоторые виды регулярных колебаний, наблюдаемых на Pd-цеолитном катализаторе [2]. Модель представляла собой систему трех обыкновенных дифференциальных уравнений, описывающих изменение концентраций адсорбированных на поверхности Pd веществ и приповерхностного кислорода.

Именно эта трехкомпонентная точечная модель использовалась ранее при построении распределенных моделей реакции окисления CO на Pd-цеолитных катализаторах [4, 5] и в нашей новой модели [6]. Однако, как отмечалось во введении, при значениях параметров, соответствующих экспериментальным, модель допускает существование *только регулярных колебаний* скорости реакции и не может претендовать на адекватное описание кинетики реакции окисления CO на одном кластере Pd.

В настоящей работе предлагается *новая модель реакции окисления CO на поверхности кластера палладия*. Предполагается, что взаимодействие кислорода с палладием включает в себя следующие стадии: 1) формирование на поверхности хемисорбированного кислорода; 2) внедрение кислорода в приповерхностный слой; 3) диффузия кислорода в "bulk" и формирование *глубоко растворенного* кислорода. Кроме того, мы предполагаем, что растворенный кислород может влиять на свойства адсорбционного слоя благодаря микро-размерам кластера.

Простейшей моделью, учитывающей влияние объемного кислорода является следующая. Модель записывается на трех подрешетках, или уровнях. На первой, самой верхней подрешетке рассматриваются процессы, происходящие непосредственно на поверхности катализатора, включая адсорбцию CO и кислорода, десорбцию CO и реакцию на поверхности. Атомы адсорбированного кислорода могут проникать в приповерхностный слой, который соответствует второй подрешетке. Приповерхностный кислород может напрямую реагировать с адсорбированным CO, а также проникать в более глубокие слои кристаллической решетки, формируя глубоко растворенный, или объемный, кислород (3-я подрешетка). Этот объемный кислород не реагирует напрямую с атомами адсорбированного CO и сравнительно медленно выходит в приповерхностные слои катализатора. Будем считать, что следующие две конфигурации взаимного расположения атомов растворенного кислорода различаются скоростями реакции приповерхностного кислорода с адсорбированным CO и по-разному влияют на скорость адсорбции кислорода:



Математическая модель представляет собой систему пяти ОДУ:

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= k_1^+ P_{CO}(1-x-\delta y) - k_1^- x - k_3 xy - k_5 xz - \tilde{k}_5 x \tilde{z}, \\ \frac{dy}{dt} &= k_2^+ P_{O_2} \varphi(z, \tilde{z})(1-x-y)^2 - k_3 xy - k_4 y(1-\omega-z) - \tilde{k}_4 y(\omega-\tilde{z}), \\ \frac{dz}{dt} &= k_4 y(1-\omega-z) - k_5 xz - \frac{k_6^+}{1-\omega} z(\omega-\tilde{z}) + \frac{k_6^-}{1-\omega} \tilde{z}(1-\omega-\tilde{z}) - \\ &\quad - k_7^+ z + k_7^- \omega(\omega-\tilde{z}), \\ \frac{d\tilde{z}}{dt} &= \tilde{k}_4 y(\omega-\tilde{z}) - \tilde{k}_5 x \tilde{z} + \frac{k_6^+}{1-\omega} z(\omega-\tilde{z}) - \frac{k_6^-}{1-\omega} \tilde{z}(1-\omega-\tilde{z}), \\ \frac{d\omega}{dt} &= k_7^+ z - k_7^- \omega(\omega-\tilde{z}) \end{aligned} \quad (6)$$

Здесь x и y – поверхностные концентрации [CO] и [O] соответственно, z и \tilde{z} – концентрации двух форм кислорода в приповерхностном слое, ω – концентрация объемного кислорода. P_{CO} и P_{O_2} – парциальные давления CO и O₂. Значения скоростей элементарных стадий вычисляются по формуле Аррениуса. Таким образом, в модель входят 4 различные формы кислорода. Заметим, что в работе [20] было экспериментально показано, что окисление поверхности Pd(111) происходит с образованием аналогичных четырех состояний кислорода: адсорбированного кислорода, двух промежуточных состояний и “bulk” PdO.

Значения скоростей адсорбции, десорбции и реакции на поверхности примерно равны используемым в трехкомпонентной модели (см. Табл.1).

Таблица 1

	k_a^0 (с ⁻¹)	E_a (кал/моль)	k_a (с ⁻¹)
k_1^+	80	0	80
k_1^-	2.2×10^{13}	$30000 - \eta x$	0.106 ($x = 0$)
k_2	250	1000	89.95
k_3	3.2×10^8	14000	195
k_4	1.155×10^{-1}	3000	5.379×10^{-3}
\tilde{k}_4	1.155×10^{-1}	206	9.355×10^{-2}
k_5	2.51×10^2	$15000 - \mu x$	5.509×10^{-5} ($x = 0$)
\tilde{k}_5	2.51×10^2	$11196 - \mu x$	2.69×10^{-3} ($x = 0$)
k_6^+	0	0	0
k_6^-	0.004	0	4×10^{-3}

Значения подгоночных параметров: $\{\alpha_k\} = \{\beta_{+k}\} = \{7.5, 3.75, 0\}$; $\delta = 0.65$; $\eta = 4402$ [кал/моль], $\mu = 7435$ [кал/моль]. Концентрация растворенного кислорода принималась равной $\omega = 0.25$. Скорости дополнительно введенных скоростей элементарных стадий и подгоночные параметры модели подбирались так, чтобы в условиях проведения экспериментов получить широкую по внешним параметрам область хаоса и сложных колебаний, близких по виду к экспериментально наблюдаемым режимам. При подборе параметров точечная система (6) подставлялась в распределенную модель (4), учитывающую как медленную диффузию в малых порах цеолитной матрицы, так и небольшую скорость потока реагентов, поскольку оба эти фактора сильно лимитируют скорость реакции, смещая область существования автоколебаний и существенно изменяя характер самих кинетических колебаний.

Новая модель реакции окисления СО на поверхности кластера палладия (6) учитывает влияние окружения на элементарные процессы, происходящие в каждом узле, в виде нелинейных зависимостей скоростей некоторых элементарных стадий от концентраций реагирующих веществ. Как и в трехкомпонентной модели, в ней вводится сильная зависимость скорости адсорбции кислорода от концентрации приповерхностного кислорода, выражаемая функцией $\varphi(z, \tilde{z}, \omega)$; объемный кислород также влияет на скорость адсорбции, но косвенным образом. Функция $\varphi(z, \tilde{z}, \omega)$ описывает уменьшение скорости адсорбции кислорода с увеличением концентрации приповерхностного кислорода, отражает основную часть механизма окисления-восстановления поверхностного слоя катализатора и имеет вид:

$$\varphi(z, \tilde{z}, \omega) = \sum_{k=1}^3 c_k(\omega) \times \exp \left\{ - \left(\alpha_k \frac{z}{1-\omega} + \beta_k \frac{\tilde{z}}{\omega} \right) \right\}$$

Кроме того, как и в [26,28,29], вводятся зависимости энергий активации стадий десорбции СО и реакции с приповерхностным кислородом от концентрации адсорбированного СО: $E_{-1} = E_{-1}^0 - \eta x$, $E_5 = E_5^0 - \mu x$, $\tilde{E}_5 = \tilde{E}_5^0 - \mu x$.

Введение дополнительных нелинейностей в предлагаемой модели позволило более адекватно описать форму наблюдаемых колебаний.

Предполагается, что процессы образования и выхода объемного кислорода в приповерхностный слой протекают очень медленно, то есть их скорости малы по сравнению со скоростями других стадий [13]. Поэтому в первом приближении будем считать, что $\omega \equiv \text{Const}$ и сведем модель (6) к *четырёхкомпонентной системе*

уравнений относительно концентраций $\{x, y, z, \tilde{z}\}$. Задавая различные значения ω , можно моделировать катализаторы с различной степенью окисления.

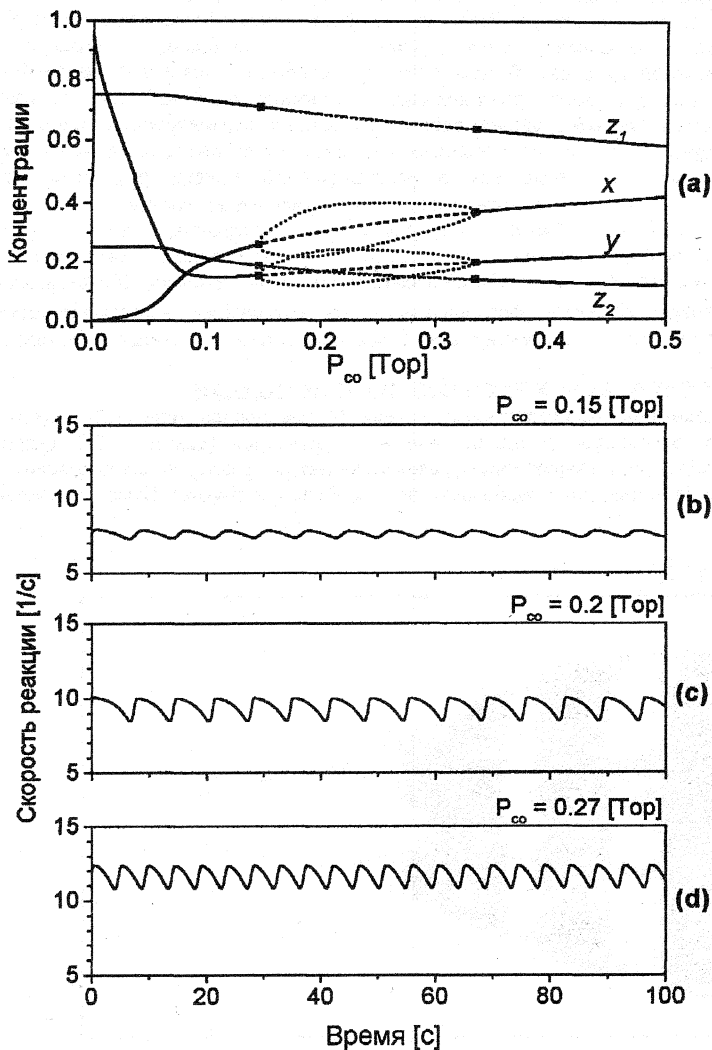


Рис.1 (а) Значения концентраций $\{x, y, z, \tilde{z}\}$ на стационарном решении системы (б) в зависимости от давления CO. ■ – точки бифуркации Андронова-Хопфа. Сплошные линии – устойчивое решение, пунктирные – неустойчивое. Мелким пунктиром показана амплитуда колебаний каждой из концентраций. (б) Вид колебаний скорости реакции при $P_{CO} = 0.15$ Торр, (с) $P_{CO} = 0.2$ Торр, (д) $P_{CO} = 0.27$ Торр.

Отметим, что прежняя трехкомпонентная модели является частным случаем модели (6), либо при $\omega \equiv 0$, либо в предположении, что наличие глубоко растворенного кислорода никак не влияет на протекающие на поверхности процессы.

Как показали расчеты, в общем случае новая модель обладает более широкими возможностями по моделированию различных типов колебаний по сравнению с трехкомпонентной моделью. В частности, при некоторых значениях подгоночных параметров она допускает существование хаотических колебаний уже на уровне одного кластера. Однако в данной работе при подборе параметров мы исходили из того, что сами кинетические колебания на поверхности палладия должны иметь регулярный характер, тогда как в распределенной модели при этом могут существовать, как сложные и хаотические, так и регулярные колебания.

На *Рис.1(a)* приведена бифуркационная диаграмма, соответствующая выбранному набору параметров, на которой отмечены значения концентраций на стационаре и амплитуды их колебаний в зависимости от давления P_{CO} . Для переменных z и \tilde{z} амплитуды колебаний настолько малы, что неразличимы в масштабе рисунка. Вид колебаний скорости реакции при различных значениях давления показан на *Рис.1(b)-(d)*.

3. ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕННОЙ МОДЕЛИ

Исследование распределенной модели (4) на основе точечной модели (6) проводилось в широком диапазоне внешних параметров (давления CO , скорости потока, температуры) и характеристик слоя катализатора (размеров зерен, процентного содержания палладия, доли свободного объема в слое, и других). Отметим основные результаты.

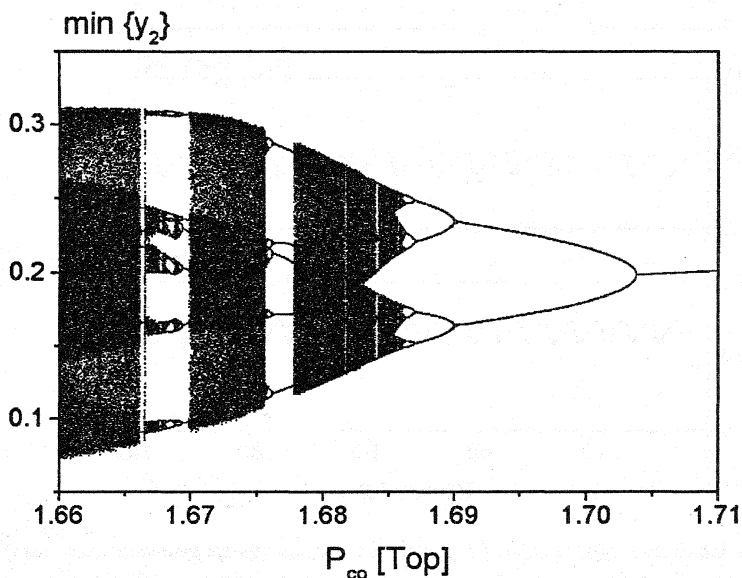


Рис.2 Фрагмент бифуркационной диаграммы, на которой показана зависимость $\min\{y_2\}$ от внешнего давления P_{CO}^0 .

При большой скорости потока, при которой модель (4) сводится к модели одного зерна (2)-(3), уже возможно получить различные типы колебаний, включая хаотические и сложные mixed-mode режимы, в широком диапазоне давлений при реальных значениях скорости диффузии в порах. На Рис.2 приведен пример бифуркационной диаграммы, рассчитанной для модели (2)-(3). На ней проиллюстрирован сценарий Фейгенбаума перехода к хаосу при изменении внешнего давления CO , вблизи правой бифуркации Хопфа. Существование хаотических режимов подтверждено расчетом характеристических показателей Ляпунова.

С уменьшением скорости потока происходит расширение области сложных колебаний и уменьшение области регулярных колебаний по давлению CO . При низких значениях скоростей потока, соответствующих экспериментальным наблюдаются как хаотические колебания, так и mixed-mode режимы. На Рис.3 приведен характерный вид колебаний скорости реакции, получаемых при разных значениях параметров.

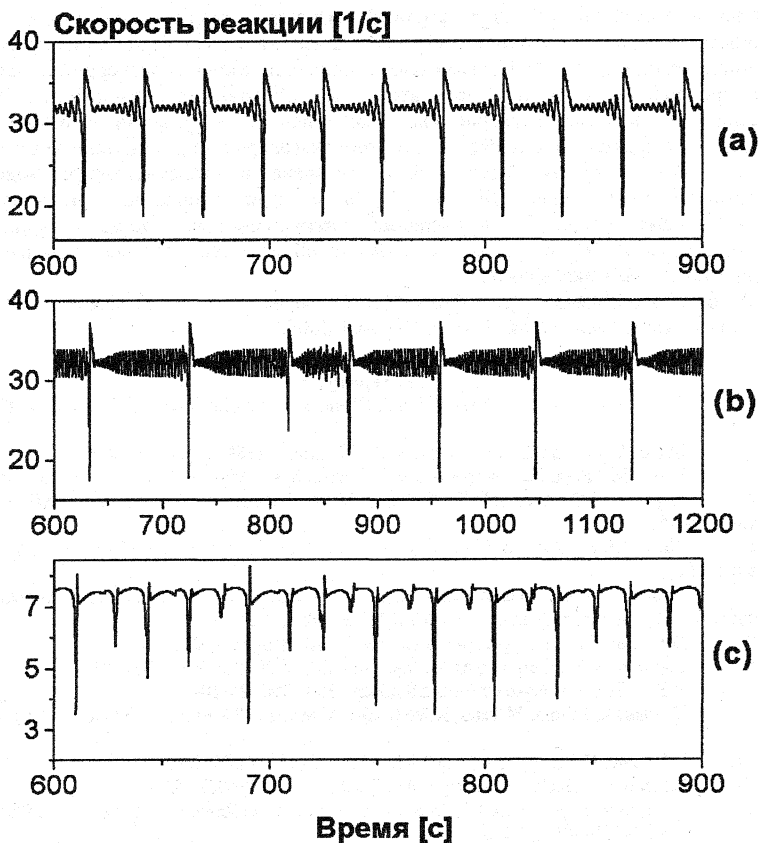


Рис.3 Вид колебаний скорости реакции в модели (4) при разных значениях параметров: (a) $F = 2.75 \text{ см}^3/\text{с}$, $P_{CO}^0 = 3.05 \text{ Тор}$, $R = 2.5 \times 10^{-4} \text{ см}$, $\gamma = 0.35\%$; (b) $F = 2 \text{ см}^3/\text{с}$, $P_{CO}^0 = 2.58 \text{ Тор}$, $R = 2.5 \times 10^{-4} \text{ см}$, $\gamma = 0.28\%$; (c) $F = 2.5 \text{ см}^3/\text{с}$, $P_{CO}^0 = 0.311 \text{ Тор}$, $R = 2.5 \times 10^{-4} \text{ см}$, $\gamma = 0.5\%$.

Меняя значение степени окисления катализатора ω и значения подгоночных коэффициентов α_k , β_k , η и μ , можно изменять свойства колебаний, подбирая вид, наиболее адекватный данной серии экспериментов. В этой работе мы опирались на эксперименты, в которых использовался катализатор, не обработанный предварительно кислородом [3]. Мы стремились получить колебания, для которых характерна затянутая стадия с высокой скоростью реакции (длинное «плато») и сравнительно короткие по времени стадии падения и роста скорости реакции (узкий «провал»). При этом, как показали расчеты, увеличение периода с изменением внешних параметров происходит именно за счет затягивания высокорекреационной стадии, что также соответствует экспериментам.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе предложена новая точечная модель реакции окисления СО на поверхности кластера Pd. Она отражает механизм окисления-восстановления поверхности палладия и включает в себя все стадии кинетической схемы из прежней трехкомпонентной модели [4]. Новым является основное на ряде экспериментальных фактов предположение о том, что атомы адсорбированного кислорода могут диффундировать в более глубокие слои кристаллической решетки и влиять на процессы, происходящие в адсорбционном слое, благодаря микро-размерам кластеров палладия. Новая точечная система была встроена в распределенную модель, разработанную нами ранее [6]. В результате, при значениях параметров, соответствующих условиям проведения экспериментов, впервые удалось получить широкую область хаоса и сложных mixed-mode режимов, близких по виду к наблюдаемым в экспериментах.

Работа выполнена при финансовом содействии Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 00-01-000587)

Литература

1. Jaeger N.I., Moller K., Plath P.J. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. Pt II, 1986, V. 82, p. 3315-3330.
2. Slinko M.M., Jaeger N.I., Svensson P. // J. Catal., 1989, V. 118, p. 349-359.
3. Liauw M., Plath P.J., Jaeger N.I. // J. Chem. Phys., 1996, V. 104 (16), p.6375-6386.
4. Куркина Е.С., Песков Н.В., Слинько М.М., Слинько М.Г. // Доклады РАН, 1996, Т.351, №4, с.497-501.
5. Slinko M.M., Kurkina E.S., Liauw M.A., Jaeger N.I. // J. Chem. Phys., 1999, V. 111 (17), p. 8105-8114.
6. Куркина Е.С., Толстунова Е.Д. //Сборник «Прикладная математика и информатика», №5 – М.: Изд. факультета ВМиК МГУ, 2000, с.23-47.
7. Боресков Г.К. “Гетерогенный катализ” – М.: Наука, 1982.
8. Боресков Г.К., Слинько М.Г., Чесалова В.С. // Ж.Физ.Хим. 30 (1956) 2787.
9. V.P.Zhdanov, B.Kasemo // Surf.Sci.Rep., 39 (2000) 25-104.
10. V.Johanek, I.Stara, N.Tsud, K.Veltruska, V.Matolin // Surf.Sci., 162-163 (2000) 679-684.
11. L.Piccolo, C.Henry // App.Surf.Sci., 162-163 (2000) 670-678.
12. L.Piccolo, C.Becker, C.Henry // App.Surf.Sci., 164 (2000) 156-162.
13. F.P.Leisenberger, G.Koller, M.Sock, S.Surnev, M.G.Ramsey, F.P.Netzer, B.Klotzer, K.Hayek // Surf.Sci., 445(2000) 380-393.
14. H.Conrad, G.Ertl, J.Kuppers, E.E.Latta // Surf.Sci., 65 (1977) 245.
15. D.L.Weissman, M.L.Shek, W.E.Spicer // Surf.Sci., 92 (1980) L59.
16. D.L.Weissman-Wenocur, M.L.Shek, P.M.Stefan, I.Lindau, W.E.Spicer // Surf.Sci., 127 (1983) 513.
17. L.Surnev, G.Bliznakov, M.Kiskinova // Surf.Sci., 140 (1989) 249.

18. B.A.Banse, B.E.Koel // Surf.Sci., 232 (1990) 275.
19. G.Veser, A.Wright, R.Carella // Catalyst Letters, 58 (1999) 199-206.
20. G.Zheng, E.I.Altman // Surf.Sci., 462 (2000) 151-168.
21. V.A.Bondzie, P.Kleban, D.J.Dwyer // Surf.Sci., 247 (1996) 319.
22. P.Legare, L.Hilaire, G.Maire, G.Krill, A.Amamou//Surf.Sci., 107 (1981) 533.
23. J.-W.He, P.R.Norton // Surf.Sci., 204 (1988) 26.
24. S.D.Bader, L.Richter, T.W.Orent //Surf.Sci., 115 (1982) 501.
25. T.W.Orent, S.D.Bader // Surf.Sci., 115 (1982) 323.
26. Bassett M.R., Imbihl R. // J. Chem. Phys., 1990, V. 93, p.811.
27. Sales B.C., Turner J.E., Maple M.B. // Surf. Sci., 1982, V. 114, p.381-394.
28. N.Hartmann, K.Krischer, R.Imbihl // J.Chem.Phys., Vol.101, No.8, 1994, p.6717-6727.
29. U.Burghaus, I.Z.Jones, M.Bowker // Surf.Sci., 454-456 (2000), 326-330.