

СПЛАЙН-ФУНКЦИИ И ИХ ПРИЛОЖЕНИЯ (Вычислительные системы)

1997 год

Выпуск 159

УДК 519.615:541.128.13:541.183.2

ИССЛЕДОВАНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СО НА НЕОДНОРОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ¹

С.И.Фадеев, В.И.Савченко, Е.А.Иванов,
А.Ю.Березин, И.А.Гайнова

В в е д е н и е

Поверхности реальных катализаторов неоднородны в структурном (разные грани металла) и химическом планах (металл на носителе, смесь окислов и др.). В связи с этим, можно предположить, что реакция протекает на центрах межфазной границы [1-3] и/или разные стадии одной реакции протекают на разных центрах (участках) поверхности (фазах), а кинетическое сопряжение стадий осуществляется за счет поверхностной диффузии (спилловера) промежуточных, адсорбированных частиц. Исследования последних лет показывают, что спилловер $\text{H}_2\text{адс}$, $\text{O}_2\text{адс}$, $\text{CO}_2\text{адс}$, $\text{N}_2\text{адс}$ довольно широко распространен в катализаторе [4-5]. По-видимому, пространственное разделение стадий одной реакции, как правило, реализуется в живой природе. Несколько утрируя, можно предположить, что для каждой стадии реакции нужен свой центр, свой участок поверхности. В таком случае, при

¹Работа частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований, грант №93-03-5096.

"конструировании" активных катализаторов важны не только энергетика адсорбции, диффузии по участкам и между участками (спилловер), но и топография поверхности катализатора. Возможно, хотя это далеко не всегда очевидно, что и на однородных, монокристаллических поверхностях реакцию ведет не исходная поверхность (один тип центров), а "смешанная" поверхность, состоящая из участков близких к исходной поверхности и участков, модифицированных под действием реакционной среды [6-7]. В рамках такой многоцентровой, распределенной модели не столь определенным становится само понятие "активных" центров в катализе.

Подобные представления лежат и в основе "remote control" механизма Дельмона и соавт. [8]. Наиболее активны катализаторы, составленные (даже просто механическим смешением) из пары окислов, один из которых — донор — выполняет функции адсорбции кислорода и передачи $O_{адс}$ (спилловер) другому окислу — акцептору, на котором собственно и идет окисление углеводородов.

Возникает целый ряд вопросов о возможности протекания реакции с участием разных типов центров [9,10]. В принципе необходимо оценить — какие эффекты в кинетике реакции можно ожидать при сопряжении участков поверхности за счет диффузии адсорбированных частиц и какими свойствами должны обладать разные фазы для создания новых активных катализаторов.

По-видимому, большинство реакций гетерогенного катализа протекает по адсорбционному механизму $A_{адс} + B_{адс} \rightarrow AB$ и имеет место конкурирующая адсорбция компонентов $A_{адс}$ и $B_{адс}$. Можно предположить, что если кинетические параметры и условия реакции таковы, что в стационарных условиях в изолированном состоянии одни участки поверхности катализатора покрыты $A_{адс}$, а другие $B_{адс}$, то "включение" реакции на межфазной границе и спилловера $A_{адс}$ и/или $B_{адс}$ должно привести к существенному возрастанию общей скорости реакции. Этот эффект может проявиться для многих

реакций — гидрирования, окисления, синтеза аммиака и др.

Здесь, в качестве примера и "полигона" для более сложных реакций, выбрана реакция окисления CO , детально изученная во многих работах [11–13]. Для реакции окисления CO на платиновых металлах известно, что при относительно небольшом изменении параметров в адсорбции, поверхность может быть покрыта или $O_{адс}$ или $CO_{адс}$. Положим [14], что реакция протекает по трехстадийному или пятистадийному механизму на неоднородной поверхности катализатора, составленной из двух типов участков M_1 и M_2 . На каждом из участков реакция протекает по одной и той же схеме, но с разными кинетическими параметрами. Участки M_i , $i = 1, 2$, кинетически сопряжены между собой спилловером $CO_{адс}$.

Для определения концентраций адсорбированных веществ на i -ом участке, $i = 1, 2$, используется математическая модель, состоящая из системы обыкновенных дифференциальных уравнений

$$\frac{d\nu}{dt} = f(\nu, p), \quad (1)$$

где ν — вектор концентраций веществ на поверхности катализатора, p — вектор параметров модели. Применение пакета программ STEP [15] позволяет численно строить диаграммы стационарных решений системы (1) в зависимости от различных параметров модели методом гомотопии. Отметим, что используемый здесь вариант продолжения по параметру позволяет регулярным образом проходить особые точки типа "поворот" и тем самым изучать множественность стационарных решений [16–18]. Одновременно определяется устойчивость найденных стационарных решений по критерию Годунова-Булгакова на основе эффективного вычисления нормы решения матричного уравнения Ляпунова [19]. Если, кроме того, вычисляется определитель матрицы Якоби, то полученная информация дает возможность выявить те значения параметра, при которых возникают автоколебания.

Численное интегрирование системы (1) с использованием варианта метода Розенброка позволяет изучать переходные процессы, в том числе выход на устойчивый предельный цикл. Добавлением к системе уравнений

$$f(\nu, p) = 0, \quad (2)$$

описывающей стационарные решения, условия равенства нулю последнего и предпоследнего минора в матрице Гурвица [20], численно строятся линии кратности и нейтральности, т.е. множества точек ветвления типа поворота и точек, где возможна бифуркация Хопфа [21].

Численное исследование системы (1) показало существование областей параметров модели, в которых имеет место множественность стационаров при одной и той же совокупности параметров модели (3-5 и более решений). Для пятистадийной схемы реакции найдены области температур, в которых все стационары теряют устойчивость. Следовательно, учитывая принадлежность решения системы (1) к положительно инвариантному множеству [22]

$$\left. \begin{aligned} 0 \leq \nu_j \leq 1, \quad 0 \leq z_i \leq 1, \\ z_1 = 1 - \sum_{j=1}^{n/2} \nu_j, \\ z_2 = 1 - \sum_{j=n/2+1}^n \nu_j, \quad i = 1, 2; \quad j = 1, n, \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

можно утверждать, что при этих температурах и любых начальных состояниях, удовлетворяющих условиям (3), происходит самовозбуждение автоколебаний.

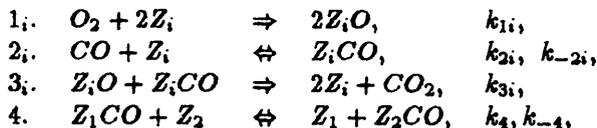
1. Трехстадийная схема реакций

Для наиболее плотно упакованных граней, например, Pt(111) кинетика реакции окисления CO, в основном, описывается "простой" трехстадийной схемой [13, 23, 24]. В области не очень высоких температур стадию адсорбции кислорода можно считать необратимой, а стадию адсорбции CO — обратимой. Схема отражает для платины

блокировку поверхности $CO_{адс}$ при низких температурах и резкое возрастание скорости реакции при увеличении температуры, связанное с десорбцией $CO_{адс}$ и освобождением мест для адсорбции O_2 . Если поверхность целиком покрыта кислородом, то при варьировании температуры это состояние остается неизменным, хотя и неустойчивым.

На каждом из участков поверхности реакция протекает по одной и той же трехстадийной схеме, но с разными кинетическими параметрами. Участки M_i , $i = 1, 2$, кинетически сопряжены между собой спилловером $CO_{адс}$ (стадия 4):

С х е м а 1



где $[Z_iO]$, $[Z_iCO]$ — доли покрытий участка M_i атомами O и молекулами CO соответственно, $[Z_i]$ — доля свободных центров, $[Z_i] = 1 - [Z_iO] - [Z_iCO]$, m_i — доля участков i -го типа, $m_1 + m_2 = 1$, M/m — доля граничных атомов. Скорость реакции на участках M_i есть $R_i = m_i N_0 k_{3i} [Z_iO][Z_iCO]$, N_0 — число активных центров на 1 см^2 , $N_0 = 10^{15} \text{ см}^{-2}$, $R_S = R_1 + R_2$ — общая скорость реакции. Константы скоростей стадии имеют следующий вид: $k_{1i} = \frac{s_1(O_2)A(O_2)}{N_0}$,

$$k_{2i} = \frac{s_2(CO)A(CO)}{N_0}, \quad k_{ji} = k_0 \exp \frac{-E_{ji}}{RT} \quad \text{для } i = 1, 2 \text{ и}$$

$$j = -2, 3, 4, -4, \quad \text{где } A(O_2) = 3.67 \times 10^{20}, \quad A(CO) = 3.93 \times 10^{20}, \quad k_0 = 10^{13} \text{ с}^{-1}.$$

Для участков M_1 константы принимались примерно такие же, как для Pt , т.е. $E_{1i} = E_{2i} = 0$, $E_{-2i} = 125 \text{ кДж/моль}$, $E_{3i} = 80 \text{ кДж/моль}$, коэффициенты прилипания для кислорода $s_1(O_2) = 0.3$, для оксида углерода $s_1(CO) = 1$. Для участков M_2 принимались константы

$E_{1i} = E_{2i} = 0$, $E_{-2i} = 125$ кДж/моль, $E_{3i} = 80$ кДж/моль, коэффициенты прилипания для кислорода $s_2(O_2) = 0.5$, для оксида углерода $s_2(CO) = 0.1$. Энергии активации спилловера полагались следующими: $E_4 = 75$ кДж/моль и $E_{-4} = E_4 - (E_{-21} - E_{-22})$. Доля граничных атомов предполагалась равной $M/m = 10^{-4}$.

Введем обозначения $\nu_1 = [Z_1O]$, $\nu_2 = [Z_1CO]$, $\nu_3 = [Z_2O]$, $\nu_4 = [Z_2CO]$, при этом уравнения для концентраций адсорбированных веществ имеют вид

$$\left. \begin{aligned} \frac{d\nu_1}{dt} &= 2P(O_2)k_{11}(1 - \nu_1 - \nu_2)^2 - k_{31}\nu_1\nu_2, \\ \frac{d\nu_2}{dt} &= P(CO)k_{21}(1 - \nu_1 - \nu_2) - k_{-21}\nu_2 - k_{31}\nu_1\nu_2 + \\ &\quad + [k_4\nu_2(1 - \nu_3 - \nu_4) - k_{-4}(1 - \nu_1 - \nu_2)\nu_4] \frac{M/m}{m_1}, \\ \frac{d\nu_3}{dt} &= 2P(O_2)k_{12}(1 - \nu_3 - \nu_4)^2 - k_{32}\nu_3\nu_4, \\ \frac{d\nu_4}{dt} &= P(CO)k_{22}(1 - \nu_3 - \nu_4) - k_{-22}\nu_4 - k_{32}\nu_3\nu_4 - \\ &\quad - [k_4\nu_2(1 - \nu_3 - \nu_4) - k_{-4}(1 - \nu_1 - \nu_2)\nu_4] \frac{M/m}{m_2}. \end{aligned} \right\} (4)$$

Для системы (4) существуют стационарные режимы, когда один либо оба участка поверхности целиком покрыты кислородом ($\nu_1, \nu_3 = 1$). В этом случае между участками обмен $CO_{адс}$ не происходит и они работают как изолированные участки поверхности. При этом на изолированном участке может быть до четырех стационарных состояний, в то время как соседние участки целиком покрыты кислородом. Соответствующая система нелинейных уравнений с параметром, например, температурой, имеет две непересекающихся ветви решений: первая непрерывная ветвь может давать до трех стационарных решений с чередованием числа решений 1-3-1 (исключая точки поворота), а вторая, целиком неустойчивая — одно стационарное решение ($\nu_1 = 1$, $\nu_2 = \nu_3 = 0$), что соответствует полному покрытию поверхности кислородом. Таким образом, эта система уравнений может иметь либо два,

либо четыре стационарных решения. Смена устойчивости решений, принадлежащих первой ветви, происходит в точках поворота на диаграмме стационарных решений от параметра. Периодические решения отсутствуют. Исследование этой системы для однородной поверхности проведено, например, в [13, 23,24].

В работе [4] зависимость стационарных состояний от температуры изучалась методом установления решений во времени t путем интегрирования исходной нестационарной системы для последовательных значений температуры. При этом находились только устойчивые стационарные состояния. Было показано, что включение спилловера между участками может приводить к исчезновению гистерезиса, который наблюдался до этого на одном из изолированных участков, а также, при определенных условиях, к появлению низкотемпературной высокой активности. В работах [25-27] кратко изложены результаты исследований системы (4) методом гомотопии.

Численное исследование автономной системы (4) включало бифуркационный анализ стационарных решений с одновременным определением их устойчивости.

Для построения стартового решения в используемом нами методе продолжения решения по параметру (в данном случае в качестве параметра выбрана температура T) в широком диапазоне других параметров системы может быть использовано следующее начальное приближение: $\nu_1 = \nu_3 = 0$, $\nu_2 = \nu_4 = 1$ при $T = 250$ К.

В координатах $P(CO)$ - T области неединственности покрытий для двух изолированных участков поверхности M_1 и M_2 приведены на рис.1,а. Для участков M_1 коэффициенты прилипания: для кислорода $s_1(O_2) = 0.3$, для оксида углерода $s_1(CO) = 1$; для участков M_2 принимались следующие коэффициенты прилипания: для кислорода $s_2(O_2) = 0.5$, для окиси углерода $s_2(CO) = 0.1$. Давление кислорода $P(O_2) = 10^{-6}$ торр, давление оксида углерода менялось в пределах $P(CO) = 10^{-7} \div 10^{-5}$ торр.

При кинетическом сопряжении разных участков поверхности за счет спилловера $CO_{адс}$ на рис.1,б в коорди-

натах $P(CO)$ - T построены области существования одного, трех и пяти стационарных состояний системы (1) при равных долях участков поверхности $m_1 = m_2 = 0.5$. Отметим, что область пяти состояний на рис.1,б накладывается на область перекрытия областей на рис.1,а.

На рис.2 в зависимости от температуры приведены стационарные скорости реакций R_1 , R_2 , R_5 системы (1) при отсутствии спилловера (рис.2,а) и при наличии спилловера (рис.2,б) в параметрах, определенных выше. При этом были выбраны следующие давления $P(O_2) = 10^{-6}$ торр и $P(CO) = 2 \times 10^{-6}$ торр. При отсутствии спилловера из графиков на рис.2,а видно, что на участке M_1 состояние единственно на всем температурном интервале, в то время как для участка M_2 в низкотемпературной части интервала имеется область трех состояний.

Сравнение графиков на рис.2 показывает, что при наличии спилловера $CO_{адс}$ между участками M_1 и M_2 значительно возрастает скорость R_2 , в то время как скорость R_1 лишь немного увеличивается в интервале температур 300-400 К. То есть, в основном, "работает" участок M_2 , что объясняется дополнительным притоком $CO_{адс}$ на M_2 с участка M_1 за счет спилловера. На приведенном температурном интервале (рис.2,б) число стационарных состояний характеризуется следующей последовательностью: 1-3-1 (исключая точки поворота). Если в газовой фазе изменить отношение давлений и принять $P(O_2) = 2 \times 10^{-6}$ торр и $P(CO) = 10^{-6}$ торр, то, как следует из графиков рис.2, в этом случае в основном будет "работать" участок M_1 [14]. На всем температурном интервале стационарное состояние единственное.

Если оставить неизменными кинетические параметры на M_1 , а на M_2 коэффициенты прилипания положить $s_2(O_2) = 0.5$, $s_2(CO) = 0.9$, в газовой фазе взять $P(O_2) = 2 \times 10^{-6}$ торр и $P(CO) = 10^{-6}$ торр, увеличить долю участка M_1 до $m_1 = 0.783$ (при $m_2 = 0.217$), то зависимость стационарной суммарной скорости от температуры имеет вид, приведенный на рис.3,а для изолированных участков и на рис.3,б для сопряженных спилловером

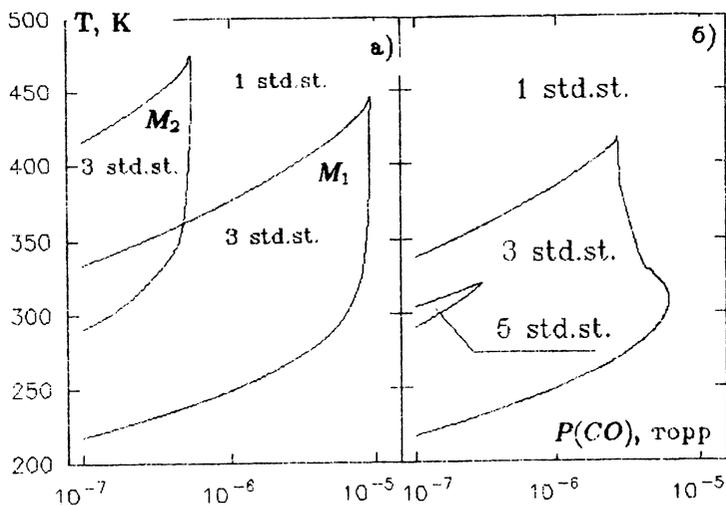


Рис.1. Области множественности стационарных состояний.

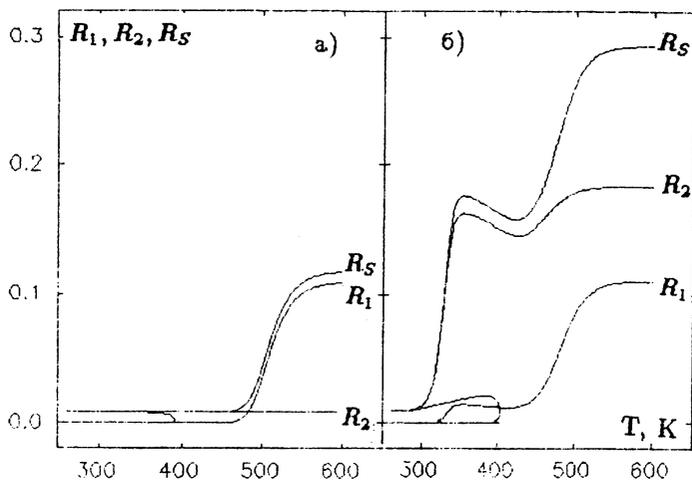


Рис.2. Зависимость от температуры скоростей реакции.

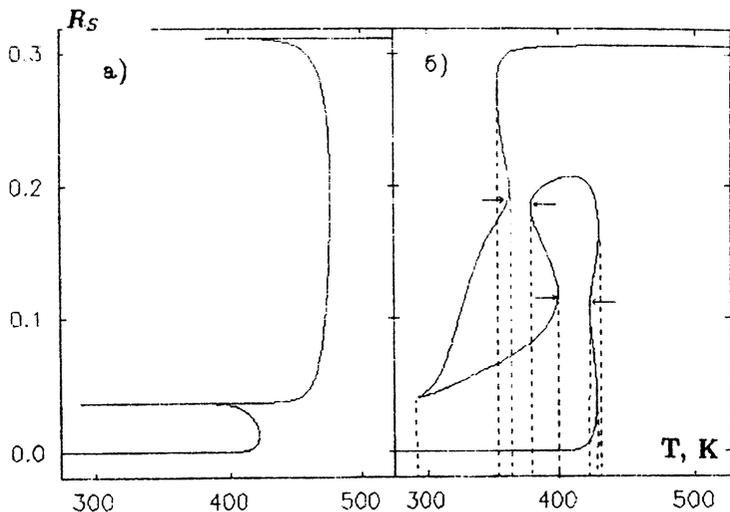


Рис. 3

$CO_{адс}$ участков M_1 и M_2 . На приведенном температурном интервале рис.3,б число стационарных состояний характеризуется при возрастании T следующей последовательностью: 1-3-5-3-5-3-5-3-1 (исключая точки поворота). Пунктирными вертикальными прямыми обозначены на оси T точки поворота. В этих точках происходит смена устойчивости соответствующих стационарных состояний.

Из интересных и важных кинетических явлений в данной системе при наличии спилловера $CO_{адс}$ между участками M_1 и M_2 следует отметить существование в низкотемпературной области изолированных областей протекания реакции (изол). За процессом появления изол можно проследить, увеличивая параметры либо τ_1 , либо $P(CO)$. В местах, обозначенных стрелками, происходит "схлопывание" перетяжек и образуются замкнутые кривые, представляющие собой отдельные ветви решений —

изолю. При дальнейшем увеличении, например, давления $P(CO)$ области существования изолированных ветвей уменьшаются и исчезают. Следует отметить, что попасть на ветвь изолированных решений невозможно только уменьшая или увеличивая температуру при неизменных остальных параметрах. Для достижения цели необходима тактика выхода на ветвь изолю с привлечением изменения еще хотя бы одного параметра.

При движении по параметру чередование числа стационарных режимов может быть следующим: 1-1, 1-3-1, 1-3-1-3-1, 1-3-5-3-1, 1-3-5-3-5-3-5-3-1. Устойчивость стационарных состояний меняется в точках поворота диаграммы стационарных решений при изменении параметра.

Важнейшим вопросом конструирования смешанных, двухкомпонентных катализаторов является вопрос о том, какое соотношение участков M_1 и M_2 (фаз) должно присутствовать на общей поверхности катализатора для проявления максимальной активности, т.е. максимального проявления синергетического эффекта. Для решения этого вопроса были проведены расчеты скоростей реакции в зависимости от доли m_1 (m_1 — как параметр) участков M_1 на поверхности. Для расчетов методом продолжения решения по параметру m_1 стартовые значения при $m_1 = 0$ и различных температурах вычислялись с помощью программы, где в качестве параметра использовалась температура, как это описано выше.

На рис.4 приведены зависимости суммарной скорости R_S от m_1 , рассчитанные при $P(O_2) = 1 \times 10^{-6}$ торр и $P(CO) = 2 \times 10^{-6}$ торр (давление кислорода в два раза ниже давления CO) и температурах от $T = 320$ К до $T = 500$ К (кривая 1 — 320 К, 2 — 330 К, 3 — 350 К, 4 — 380 К, 5 — 400 К, 6 — 415 К, 7 — 420 К, 8 — 450 К, 9 — 500 К). Заметим, что при $T > 420$ К решение един-

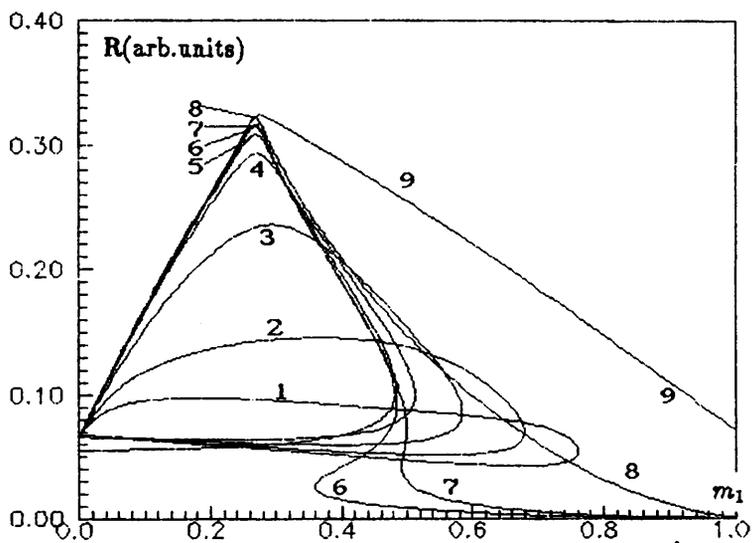


Рис. 4. Зависимости суммарной скорости R_S от m_1 .

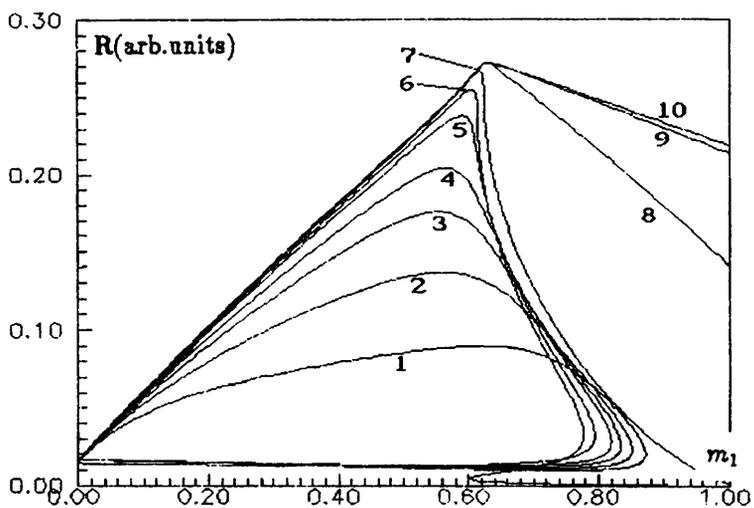


Рис. 5. Зависимости суммарной скорости R_S от m_1 .

ственно для всей ветви решений при $0 < m_1 < 1$, в то время, как для меньших значений температуры для каждой из приведенных температур имеется область на m_1 с тремя решениями, нижнее из которых соответствует почти нулевой скорости реакции, поскольку поверхность почти полностью покрыта $CO_{адс}$, среднее — неустойчивое и устойчивое верхнее. Максимальная скорость достигается внутри интервала изменения m_1 и при больших температурах наблюдается при $m_1 = 0.23$. Наибольший вклад в суммарную скорость реакции вносит реакция, протекающая на участках поверхности M_2 .

Аналогичные зависимости для R_S при равных давлениях $P(O_2) = P(CO) = 1 \times 10^{-6}$ торр приведены на рис.5. Как видно, с ростом температуры от 320 К до 420 К (кривая 1 — 330 К, 2 — 340 К, 3 — 350 К, 4 — 360 К, 5 — 380 К, 6 — 400 К, 7 — 450 К, 8 — 500 К, 9 — 550 К, 10 — 600 К) кривые от плавных становятся все более "острыми" и максимум скорости находится в интервале 0.56 — 0.64. Расчеты показывают, что вклад в суммарную скорость с участков M_1 и M_2 приблизительно одинаков. При $T > 450$ К диаграммы скоростей от m_1 однозначны и, следовательно, имеется лишь одно решение.

При давлении кислорода большем в два раза чем давление CO , $P(O_2) = 2 \times 10^{-6}$ торр и $P(CO) = 1 \times 10^{-6}$ торр, графики скоростей приведены на рис.6. С увеличением температуры точка максимума суммарной скорости реакции сдвигается вначале влево до значения $m_1 = 0.76$ при $T = 340$ К (кривая 1 — 330 К, 2 — 340 К, 3 — 350 К, 4 — 360 К, 5 — 380 К, 6 — 390 К, 7 — 450 К), а затем вправо до значения $m_1 = 1$, так что и основном работают участки типа M_1 . Число стационарных состояний в некотором интервале значений m_1 может достигать пяти.

На рис.7 для $P(O_2) = 3 \times 10^{-6}$ торр и $P(CO) = 1 \times 10^{-6}$ торр приведены аналогичные зависимости

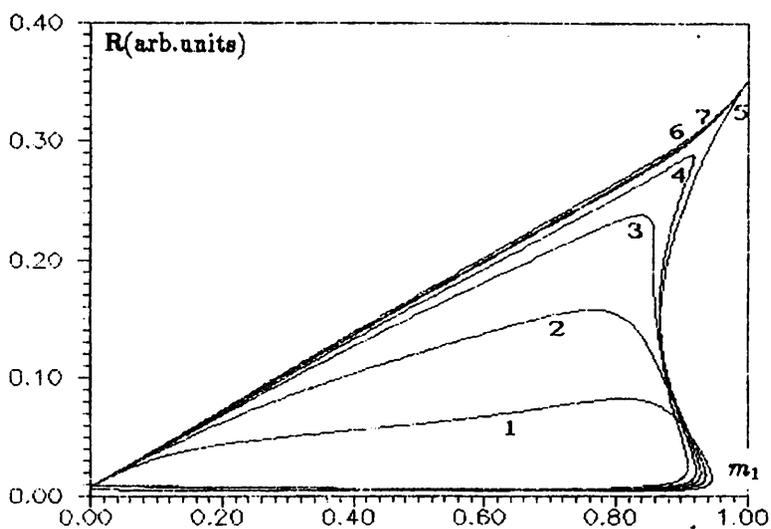


Рис. 6. Зависимости суммарной скорости R_S от m_1 .

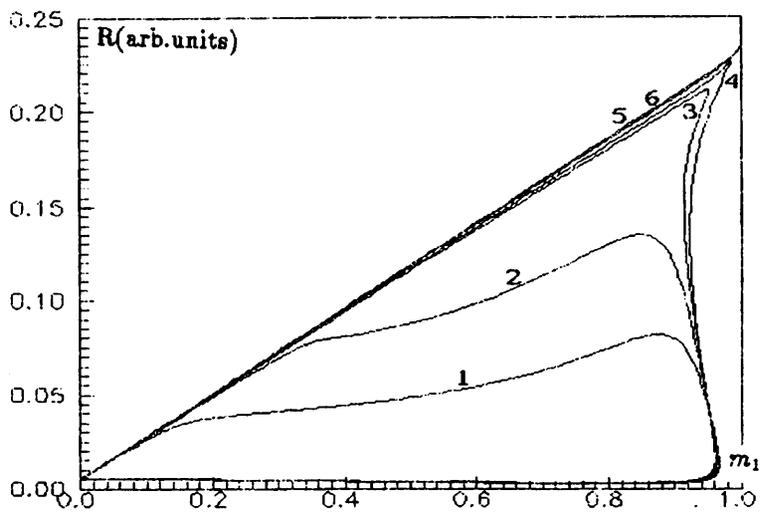


Рис. 7. Зависимости суммарной скорости R_S от m_1 .

R_S , показывающие, что увеличение давления кислорода ведет к тому, что вклад скорости реакции на участках типа M_1 в суммарную скорость реакции становится определяющим. При повышении температуры точка максимума скорости R_S от значения $m_1 = 0.88$ при $T = 330$ К сдвигается влево до значения $m_1 = 0.85$ при $T = 335$ К, а затем при увеличении температуры — вправо до значения $m_1 = 1$, (кривая 1 — 330 К, 2 — 335 К, 3 — 338 К, 4 — 340 К, 5 — 350 К, 6 — 380 К).

На рис.8 приведены зависимости R_S при температуре $T = 380$ К и различных соотношениях парциального давления $\frac{P(O_2)}{P(CO)}$. Как видно из рис.5-8, положение точек максимума скорости R_S определяется соотношением $\frac{P(O_2)}{P(CO)}$ в газовой фазе. В "избытке" CO в реакционной смеси наиболее активна смешанная поверхность при $m_1 = 0.2 - 0.36$, как на рис.4, при этом в основном работают участки M_1 . В "избытке" O_2 максимальную активность обеспечивает поверхность с небольшой долей участков M_2 ($m_1 = 0.85 - 1$) и работают в основном участки M_1 . При соотношении $\frac{P(O_2)}{P(CO)} = 1$ максимум активности реализуется при примерно равном соотношении участков M_1 и M_2 на поверхности ($m_1 = 0.56 - 0.64$). Заметим, что при низких температурах максимумы скорости пологие и не критичны к величине m_1 .

Далее построены диаграммы стационарных состояний в зависимости от давления $P(CO)$ при различных значениях температуры. Здесь мы рассматриваем случай, когда энергии активации стадий на обоих участках одинаковы $E_{2i} = 125$ кДж/моль; $E_{3i} = 90$ кДж/моль. Различаются лишь коэффициенты прилипания: на первом участке — для кислорода $s_1(O_2) = 0.3$, для оксида углерода $s_1(CO) = 1$; на втором участке — для кислорода $s_2(O_2) = 0.7$, для оксида углерода $s_2(CO) = 0.1$. Энергии

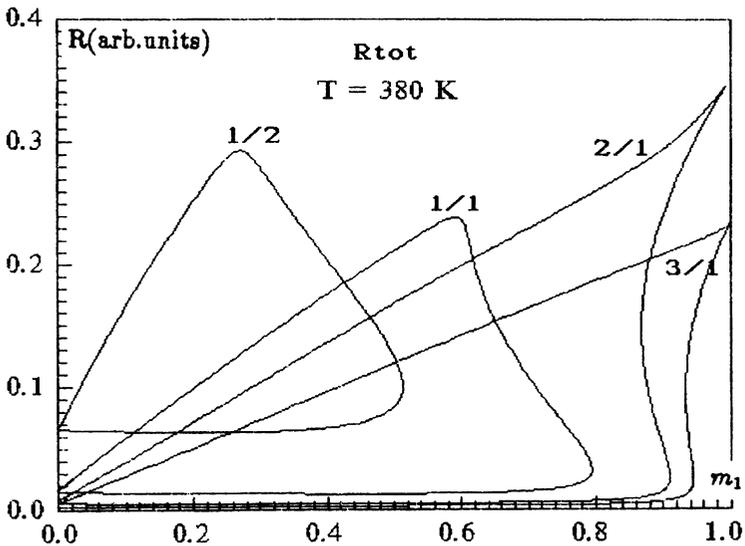


Рис. 8. Зависимости суммарной скорости R_S от m_1 при $T = 380 \text{ K}$.

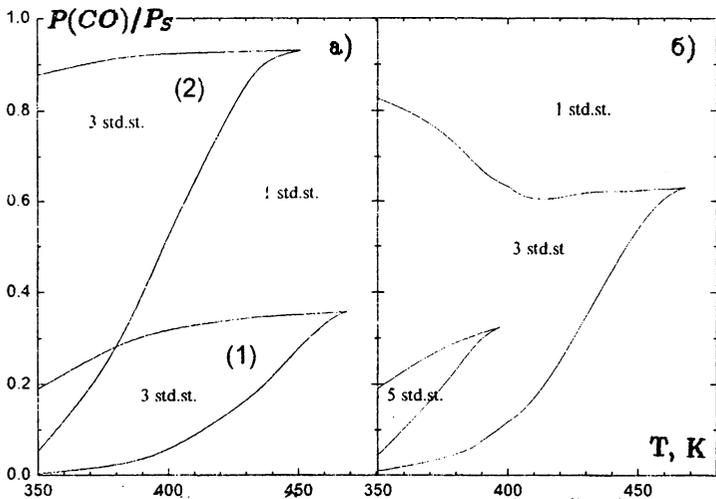


Рис. 9. Области неединственности стационарных состояний.

активации спилловера полагались следующими: $E_4 = E_{-4} = 75$ кДж/моль. Доля граничных атомов предполагалась равной $M/m = 10^{-4}$. Доля участков первого и второго типа одинаковы: $m_1 = m_2 = 0.5$. Предполагается, что суммарное давление кислорода и окиси углерода остается постоянным $P_S = P(O_2) + P(CO) = 10^{-6}$ торр при варьировании давления $P(CO)$ от 0 до 10^{-6} торр.

В качестве параметра использовалось следующее отношение $Q = \frac{P(CO)}{P_S}$, где Q меняется от 0 до 1.

На рис.9 приведены границы областей существования одного, трех и пяти стационарных состояний системы в плоскости параметров (T, Q) . На рис.9,а представлены границы областей существования трех стационарных состояний для изолированных (без спилловера $CO_{адс}$) участков первого (1) и второго (2) типов. При наличии спилловера $CO_{адс}$ области неединственности трансформируются в области, приведенные на рис. 9,б. Здесь появляется область с пятью стационарными состояниями.

На рис.10-11 приведены зависимости R_S, R_1, R_2 от Q , рассчитанные для участков M_1, M_2 изолированных и связанных между собой спилловером $CO_{адс}$ при $T = 380$ К (рис. 10,а,б), $T = 400$ К (рис.10,в,г), $T = 450$ К (рис.11,а,б) и $T = 500$ К (рис.11,в,г). Для изолированного состояния кривые скоростей на участках M_1 и M_2 (R_1 и R_2) проходят в виде далеко отстоящих друг от друга острых пиков (рис.10 а,б; 11,а,б) в разных областях изменения параметра Q : для M_1 примерно в области $Q = 0.1 - 0.4$, а для M_2 в области $Q = 0.08 - 0.9$.

Суммарная скорость R_S именно в силу большого разнесения пиков совпадает или с R_1 или с R_2 . На рис.10,а,в зависимости R_1 и R_2 выглядят как одна линия, так как кривые устойчивых и неустойчивых стационарных состояний практически совпадают. "Включение" спилловера $CO_{адс}$, как видно из рис. 10,а,б, 11.б,г, приводит к резкому изменению всех зависимостей: R_S, R_1, R_2 от Q . В силу кинетического сопряжения реакций на участках M_1 и M_2 скорости реакции R_S, R_1, R_2 становят-

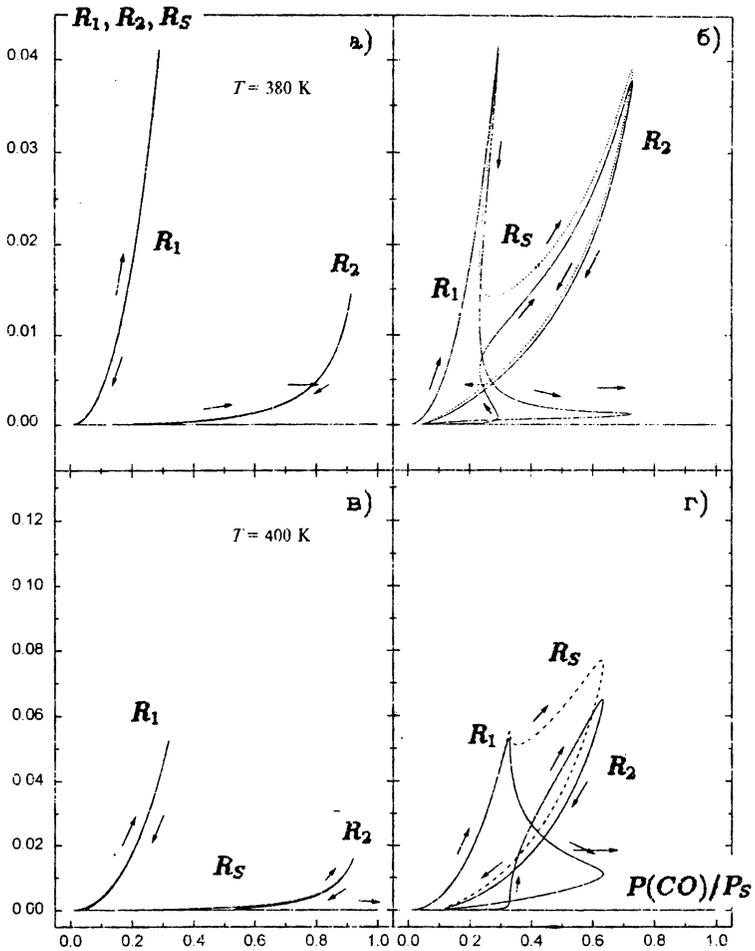


Рис.10. Зависимость скоростей R_1 , R_2 и R_S от Q при $T = 380 \text{ K}$ и $T = 400 \text{ K}$.

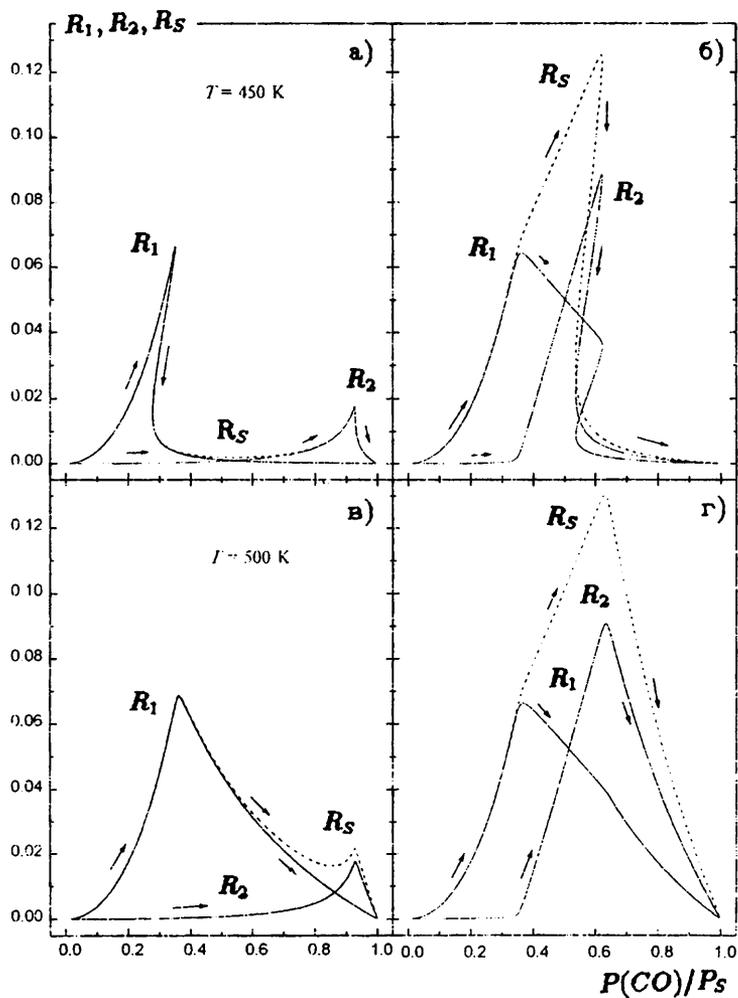


Рис.11. Зависимость скоростей R_1 , R_2 и R_S от Q при $T = 450 \text{ K}$ и $T = 500 \text{ K}$.

ся значительными в широком интервале Q , например, на рис.10,6, 11,6, в интервале $Q = 0.05-0.75$, причем расширяются области протекания реакции не только для R_S но и для каждого из участков: R_1 и R_2 . Кроме того, сами величины скоростей становятся на много большими, чем для изолированных участков. При большом избытке CO в смеси, окись углерода, легко адсорбируясь на участках M_1 , заполняет поверхность, $CO_{адс}$ мигрирует на участки M_2 , где вначале увеличивает скорость R_2 , а затем подавляет ее, заполняя свободные места, кислорода же поступает на M_2 мало ввиду малости давления его в газовой смеси.

2. Пятистадийная схема реакции

Экспериментальное изучение автоколебаний скорости реакции окисления CO на "открытых" гранях, например, $Pt(110)$, выявили некоторые сложные кинетические зависимости. Так в [6] показано, что автоколебания возникают после индукционного периода, далее период колебаний возрастает, а после 20 часов работы наблюдаются одиночные импульсы (в работе [28] наблюдались "пакеты" импульсов), разделенные большим временным интервалом. Другое важное явление было обнаружено Эртлом с соавт. [29-31]. При изучении реакции окисления CO на $Pt(110)$ при уменьшении давления $P(CO)$ в реакционной смеси наблюдалось удвоение, учетверение периода автоколебаний и переход к квазихаосу, т.е. переход порядок - хаос по сценарию Фейгенбаума.

Методами дифракции медленных электронов, термодесорбции и рентгенофотоэлектронной спектроскопии [6, 32-33] показано, что во времени (часы) в процессе автоколебаний структура поверхности изменяется от (1×1) к фасетированной [32-33] и, наконец, к полностью разупорядоченной структуре, изменяется и состояние кислорода: уменьшается количество поверхностного α_1 -кислорода, возрастает количество внедренного в первый слой

α_2 -кислорода и появляется новая форма — приповерхностный β -кислород. Полученные в [6] данные позволяют считать, что основой механизма автоколебаний является модель окисления — восстановления Сейлса, Тернера, Мэпла (STM) [34], при условии, что под "окисным" кислородом понимается внедренный в поверхностный слой α_2 -кислород. Модель STM (пятистадийная схема реакции) исследовалась во многих работах, например, [34, 40-44], где методами математического моделирования было показано наличие в системе нескольких стационарных решений, а также возможность возникновения периодических решений в зависимости от параметров модели.

В работе [35] рассмотрена модель, в которой предполагается, что поверхность Pt(110) в процессе реакции состоит из двух частей: исходной (SN), на которой реакция протекает по трехстадийной схеме, и модифицированной (SM), на которой реакция идет по пятистадийной схеме с участием двух форм α_1 - и α_2 -адсорбированного кислорода (модель STM). Кроме того, в модели учитывается образование приповерхностного β -кислорода на модифицированной поверхности (SM) (сначала на дефектах Pt(110)) и его реакция с CO, а также диффузия CO_{адс} между поверхностями (SN) и (SM). Модель позволила описать динамику развития автоколебаний: начальный индукционный период, возникновение и увеличение периода колебаний, а также колебания с очень большим периодом (десятки минут) и "пакеты" импульсов.

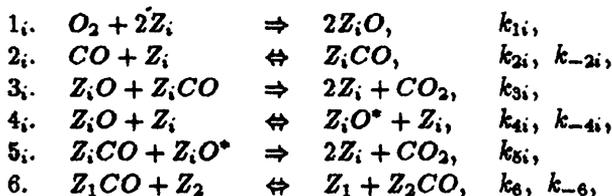
Следуя изложенной логике развития процессов на поверхности, нетрудно прийти к модели, в рамках которой в данной работе предпринята попытка описать данные Эртла с соавторами [29-31].

По мере протекания реакции и образования приповерхностного β -кислорода ($\alpha_2\text{-O} \rightarrow \beta\text{-O}$) растет доля поверхности (SM) так, что почти вся поверхность может перейти в модифицированную. Однако участки, от которых первоначально развивался процесс (дефекты), все время продолжали работать в реакции и их "степень модифицирования" конечно была больше, чем вновь образо-

ванной модифицированной поверхности. Логично предположить, что поверхность неоднородна и для простоты можно считать, что она состоит из участков двух типов: M_1 и M_2 , на каждом из которых реакция идет по пятистадийному механизму (STM) с близкими, но не равными константами. Предстояло выяснить, будет ли эта модель в состоянии описать изменение периода колебаний [29-31]. В работах [36-37] была рассмотрена модель поверхностных процессов в реакции окисления CO на платине, в которой предполагается, что поверхность неоднородна и состоит из двух типов участков. На обоих участках реакция идет по пятистадийному механизму (STM) с близкими, но не равными константами. Участки связаны между собой диффузией $CO_{адс}$. Модель позволила описать синхронизацию автоколебаний, а также удвоение, учетверение и т.д. периода колебаний с равными амплитудами и переход к хаосу, наблюдавшиеся в работах Эртла с соавторами в реакции окисления CO на $Pt(110)$. В работах [38-39] показано, что и синхронизация колебаний, и переход к сложным квазихаотическим колебаниям может быть получен и для "цепочки", состоящей из четырех типов участков, не сильно различающихся по своим свойствам. Однако в работах [36-39] данные получены в узком диапазоне кинетических параметров реакции окисления CO на разных участках поверхности.

В данной работе было проведено исследование этой системы методом гомотопии в более широкой области изменения параметров. Приведем формулировку математической модели, описывающей взаимодействие участков поверхности 2-х типов, сопряженных диффузией $CO_{адс}$. На каждом из участков M_i реакция протекает по одной и той же пятистадийной схеме, но с разными кинетическими параметрами, участки M_i , $i = 1, 2$, кинетически сопряжены между собой спилловером $CO_{адс}$ (стадия 6):

С х е м а 2



где $[Z_iO]$, $[Z_iO^*]$, $[Z_iCO]$ — доли покрытий участка M_i атомами O в двух формах и молекулами CO соответственно, $[Z_i]$ — доля свободных центров, $[Z_i] = 1 - [Z_iO] - [Z_iCO] - [Z_iO^*]$. Скорость реакции на участках M_i есть $R_i = m_i N_0 \{k_{3i} [Z_iO][Z_iCO] + k_{5i} [Z_iCO][Z_iO^*]\}$, $R_S = R_1 + R_2$ — общая скорость реакции. Константы скоростей стадий имеют следующий вид:

$$k_{1i} = \frac{s_1(O_2)A(O_2)}{N_0},$$

$$k_{2i} = \frac{s_2(CO)A(CO)}{N_0},$$

$$k_{ji} = k_0 \exp\left(\frac{-E_{ji}}{RT}\right)$$

для $i = 1, 2$ и $j = -2, 3, 4, -4, 5$, где $A(O_2) = 3.67 \times 10^{20}$, $A(CO) = 3.93 \times 10^{20}$, $k_0 = 10^{13} s^{-1}$. Для участков M_i принимались следующие значения энергий активации стадий (кДж/моль): $E_{1i} = E_{2i} = 0$, $E_{-2i} = 105 - 115$, $E_{3i} = 93$, $E_{4i} = 117.5$, $E_{-4i} = 126$, $E_{5i} = 125$; энергии активации диффузии (спилловера) $E_6 = 50 - 91$, $E_{-6} = E_6 - (E_{-21} - E_{-22})$. Коэффициенты прилипания для O_2 и CO соответственно полагались: $s_i(O_2) = 0.3$, $s_i(CO) = 1$. Доля граничных атомов принималась равной $Mlm = 10^{-4}$.

Введя обозначения $\nu_1 = [Z_1O]$, $\nu_2 = [Z_1CO]$, $\nu_3 = [Z_1O^*]$, $\nu_4 = [Z_2O]$, $\nu_5 = [Z_2CO]$, $\nu_6 = [Z_2O^*]$, запишем систему из шести обыкновенных дифференциальных

уравнений вида (1)

$$\left. \begin{aligned}
 \frac{d\nu_1}{dt} &= 2P(O_2)k_{11}(1 - \nu_1 - \nu_2 - \nu_3)^2 - k_{31}\nu_1\nu_2 - \\
 &\quad - k_{41}\nu_1(1 - \nu_1 - \nu_2 - \nu_3) + \\
 &\quad + k_{-41}\nu_3(1 - \nu_1 - \nu_2 - \nu_3), \\
 \frac{d\nu_2}{dt} &= P(CO)k_{21}(1 - \nu_1 - \nu_2 - \nu_3) - k_{-21}\nu_2 - k_{31}\nu_1\nu_2 + \\
 &\quad + k_{51}\nu_2\nu_3 + [k_8\nu_2(1 - \nu_4 - \nu_5 - \nu_6) - \\
 &\quad - k_{-6}(1 - \nu_1 - \nu_2 - \nu_3)\nu_5] \frac{Mim}{m_1}, \\
 \frac{d\nu_3}{dt} &= k_{41}\nu_1(1 - \nu_1 - \nu_2 - \nu_3) - \\
 &\quad - k_{-41}\nu_3(1 - \nu_1 - \nu_2 - \nu_3) - k_{51}\nu_2\nu_3, \\
 \frac{d\nu_4}{dt} &= 2P(O_2)k_{12}(1 - \nu_4 - \nu_5 - \nu_6)^2 - k_{32}\nu_4\nu_5 - \\
 &\quad - k_{42}\nu_4(1 - \nu_4 - \nu_5 - \nu_6) + \\
 &\quad + k_{-42}\nu_6(1 - \nu_4 - \nu_5 - \nu_6), \\
 \frac{d\nu_5}{dt} &= P(CO)k_{22}(1 - \nu_4 - \nu_5 - \nu_6) - k_{-22}\nu_5 - \\
 &\quad - k_{32}\nu_4\nu_5 + k_{52}\nu_5\nu_6 - [k_8\nu_2(1 - \nu_4 - \nu_5 - \nu_6) - \\
 &\quad - k_{-6}(1 - \nu_1 - \nu_2 - \nu_3)\nu_5] \frac{Mim}{m_2}, \\
 \frac{d\nu_6}{dt} &= k_{42}\nu_4(1 - \nu_4 - \nu_5 - \nu_6) - \\
 &\quad - k_{-42}\nu_6(1 - \nu_4 - \nu_5 - \nu_6) - k_{52}\nu_5\nu_6.
 \end{aligned} \right\} (5)$$

Покажем, что множество $\bar{D} = \bar{D}_1 \times \bar{D}_2$, где

$$\bar{D}_1 : 0 \leq \nu_1, \nu_2, \nu_3 \leq 1, \quad 0 \leq z_1 = 1 - \sum_{i=1}^3 \nu_i,$$

$$\bar{D}_2 : 0 \leq \nu_4, \nu_5, \nu_6 \leq 1, \quad 0 \leq z_2 = 1 - \sum_{i=4}^6 \nu_i,$$

является положительно инвариантным множеством для системы (5). Для этого достаточно показать, что ни одна

точка границы $\partial \bar{D}$ области \bar{D} не является точкой выхода. Напомним, что точка $\nu^0 \in \partial \bar{D}$ называется точкой выхода, если найдется $t_0 > 0$ такое, что решение задачи Коши с начальным условием $\nu(0) = \nu^0$ не принадлежит \bar{D} при $0 < t < t_0$.

Непосредственно проверяется, что векторное поле (f_1, f_2, f_3) направлено строго внутрь \bar{D}_1 для всех ν_0 таких, что $(\nu_1^0, \nu_2^0, \nu_3^0) \in \partial \bar{D}_1$, $(\nu_4^0, \nu_5^0, \nu_6^0) \in \bar{D}_2$, за исключением случаев, когда выполнено одно из следующих условий:

- 1) $\nu_1^0 = 0$, $\nu_2^0 + \nu_3^0 = 1$,
- 2) $\nu_{21}^0 = 0$, $\nu_1^0 + \nu_3^0 = 1$,
- 3) $\nu_{31}^0 = 0$, $\nu_1^0 + \nu_2^0 = 1$,
- 4) $\nu_1^0 = \nu_3^0 = 0$, $0 \leq \nu_2^0 \leq 1$.

Вычисляя производные решения $\nu(t)$ при $t = 0$, получим, что в случае, если выполняется условие 1, то $\nu_1'(0) = 0$, $\nu_1''(0) < 0$, $\nu_2'(0) < 0$, $\nu_2''(0) < 0$, $\nu_3'(0) < 0$; в случае условия 2 имеем $f_1 = f_2 = f_3 = 0$; в случае выполнения условия 3: $\nu_1'(0) < 0$, $\nu_2'(0) < 0$, $\nu_3'(0) = 0$, $\nu_3''(0) > 0$, $\nu_1'(0) > 0$ и, наконец, в случае условия 4, если $\nu_2^0 \neq 1$, то $\nu_1'(0) > 0$, $\nu_2'(0) = 0$, $\nu_2''(0) > 0$ и $f_2 > 0$ вблизи $\nu_2 = 0$. Отсюда следует, что во всех рассмотренных случаях точка ν^0 не является точкой выхода. Аналогичный вывод можно сделать для точек ν^0 таких, что

$$(\nu_1^0, \nu_2^0, \nu_3^0) \in \bar{D}_1, \quad (\nu_4^0, \nu_5^0, \nu_6^0) \in \partial \bar{D}_2.$$

Рассмотрим теперь случай, когда, например,

$$(\nu_1^0, \nu_2^0, \nu_3^0) = (0, 1, 0), \quad (\nu_4^0, \nu_5^0, \nu_6^0) \in \bar{D}_2.$$

Непосредственными вычислениями убеждаемся в том, что $\nu_1'(0) = \nu_1''(0) = \nu_3'(0) = \nu_3''(0) = 0$, $\nu_3'''(0) > 0$, $\nu_1'(0) > 0$, а $f_2 < 0$ вблизи $\nu_2 = 1$. Теперь достаточно проверить, что $\nu_3(t) > 0$, при малых $t > 0$. Если это не так, то, поскольку $\nu_1(t)$, $\nu_2(t)$, $\nu_3(t) > 0$, то получим, что $f_3 > 0$, и, следовательно, придем к противоречию, что и доказывает наше утверждение.

Проведенные численные исследования системы (5) позволяют утверждать, что она обладает более богатыми свойствами, чем система (3). Наряду с множественностью решений на диаграммах стационарных состояний были обнаружены точки зарождения автоколебаний. В дальнейшем это дало возможность численно исследовать зависимость кривых нейтральности в плоскости (температура, давление $P(\text{CO})$) от скорости диффузии. В качестве примера на рис. 12 приведена кривая нейтральности, полученная методом гомотопии при следующих значениях энергий активации (кДж/моль): $E_{-21} = 115$, $E_{-22} = 112$, $E_0 = 76$.

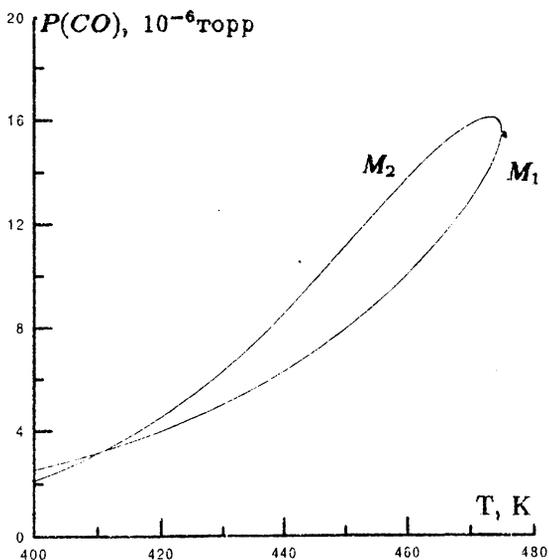


Рис. 12

Изучение диаграмм стационарных решений, отвечающих слабому взаимодействию поверхностей, позволило выявить интересное явление, связанное с влиянием диффузии на характер устойчивости. При слабом взаимодействии поверхностей диаграмма стационарных

решений системы (5) практически не отличались от диаграммы, соответствующей изолированными участками. На рис. 13 представлены диаграммы решений в виде зависимости доли покрытия CO на поверхности одного изолированного участка в зависимости от температуры при различных значениях энергии активации E_{-2} ; десорбции CO (кривая 1 — 115 кДж/моль, 2 — 112, 3 — 110, 4 — 108, 5 — 105). Тонкие линии соответствуют неустойчивым стационарам. Из рис. 13 следует, что с увеличением энергии активации возникает температурный интервал, на котором единственное стационарное решение неустойчиво, что порождает самовозбуждение автоколебаний. Даже небольшая диффузия CO с одного участка на другой приводит к появлению на диаграмме стационаров участка с неустойчивыми стационарами, в области, где для случая изолированных поверхностей существуют только устойчивые стационары. Это можно наблюдать на рис. 14, где вид зависимости $CO_{адс}$ от температуры практически совпадает с соответствующими кривыми 1,3 рис. 13. Обратим внимание, что на интервалах температур 435–447 К и 453–462 К существуют только неустойчивые стационарные решения. Следовательно, учитывая принадлежность решения системы (5) к положительно инвариантному множеству, можно утверждать, что в этом случае при любых начальных условиях возникают автоколебания.

С уменьшением энергии активации E_6 , т.е. увеличением скорости диффузии, исчезает множественность решений (см. рис. 14–16, на которых даны диаграммы стационарных состояний покрытия CO от температуры на различных участках, случай слабого взаимодействия: $E_{-21} = 115$ кДж/моль, $E_{-22} = 110$ кДж/моль, $E_6 = 91$ кДж/моль (рис.14), $E_6 = 79$ кДж/моль (рис.15), $E_6 = 60$ кДж/моль (рис.16)). При этом сохраняется интервал температур, на котором единственный стационар неустойчив. Возникающие в этом случае автоколебания могут иметь сложную форму, что подтверждается численным решением задачи Коши для системы (5).

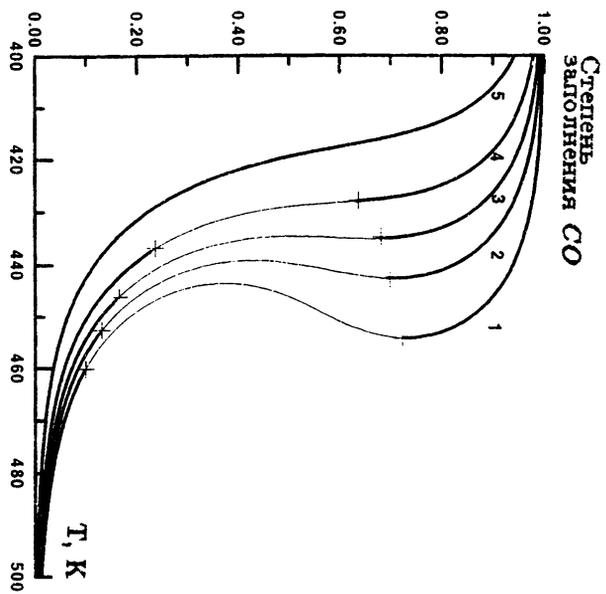


Рис. 13.
 Диаграммы стационарных состояний покрытия CO

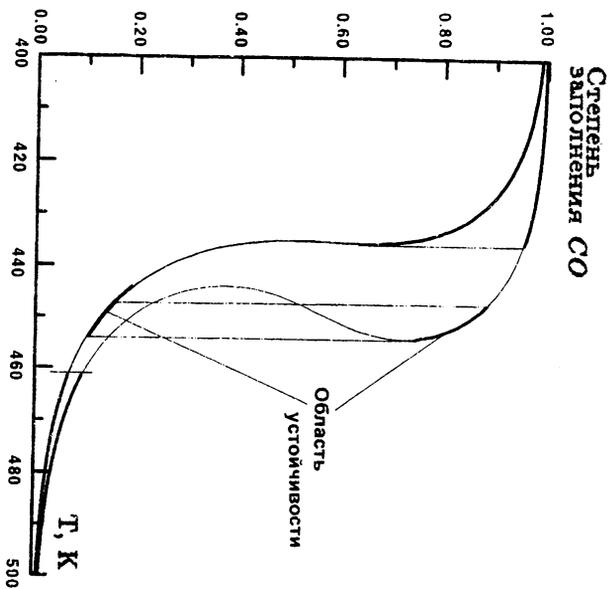


Рис. 14.

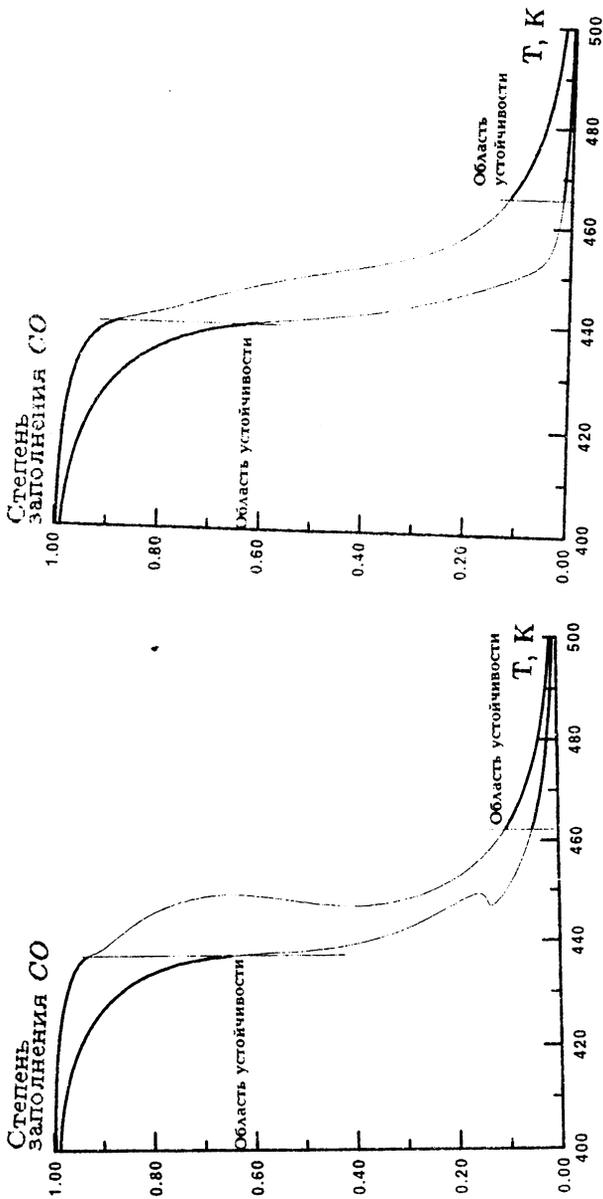


Рис. 15.
 Диаграммы стационарных состояний покрытия CO

Рис. 16.

Л и т е р а т у р а

1. КРЫЛОВ О.В., МАРГОЛИС Л.Я. Селективность парциального окисления углеводородов //Парциальное окисление органических соединений. — 1985. (Проблемы кинетики и катализа; Т.19. — С. 5-28).
2. ГОЛОДЕЦ Г.И. О некоторых проблемах теории парциального гетерогенно-каталитического окисления //Там же. С. 28-58.
3. САДОВСКИЙ А.С., ГЕЛЬБШТЕЙН А.И. Окислительный аммонолиз пропилена (вопросы механизма и кинетики) //Там же. — С. 119-131.
4. BOND G.C. A short history of hydrogen spillover //Stud. Surf. Sci. Catal. — 1983. — Vol. 17. — P. 1-16.
5. TEICHNER S.J. New aspects of spillover effect in catalysis. For development of highly active catalyst //Stud.Surf. Sci. Catal. — 1983. — Vol. 77. — P. 27-43.
6. ВИШНЕВСКИЙ А.Л., САВЧЕНКО В.И. Автоколебания скорости реакции окисления окиси углерода на Pt(110) //Кинетика и катализ. — 1989. — Т. 30, № 6. С. 1444-1454; 1990. — Т.31, № 1. — С. 119-126.
7. Stages in the modification of a silver surface for catalysis of the partial oxidation of ethylene /V.I.Bukhtyarov, A.I.Boronin, I.P.Prosvirin, V.I.Savchenko //J.Catalysis. — 1994. — Vol. 150, № 2. — P. 268-273.
8. DELMON B. New Aspekts of Spillover Effect in Catalysis /Inui T. et al. Editors. Elsevier Science Publ. — 1993. — P. 1-8.
9. БОРЕСКОВ Г.К. Катализ. — Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние, 1971. — 267 с.
10. SAVCHENKO V.I., DADAJAN K.A. On the possible role of adparticles spillover on a heterophase surface in CO using superadditive activity //React. Kinet. Cat. Lett. — 1995. — Vol. 55, № 1. — P. 33-40.
11. ENGEL T., ERTL G. Elementary steps in the catalytic oxidation of carbon monoxide on platinum metals //Adv. Catal. — 1979. — Vol. 22. — P. 2.
12. САВЧЕНКО В.И. Исследование хемосорбции кислорода и реакции окисления окиси углерода на металлах //Успехи химии. — 1986. — Т. 155. — С. 462-476.

13. ЯВЛОНСКИЙ Г.С., ВЫКОВ В.И., ЕЛОХИН В.И. Кинетика модельных реакций гетерогенного катализа. — Новосибирск: Наука, Сиб.отд-ние, 1984. — 224 с.

14. SAVCHENKO V.I. CO_{ads} spillover and low-temperature activity of heterophase catalysts in CO oxidation // *Reac.Kinet.Catal. Lett.* — 1995. — Vol. 55, № 1. — P. 143-151.

15. ФАДЕЕВ С.И., ГАЙНОВА И.А., ВЕРЕЗИН А.Ю. Применение пакета "СТЕР" для численного исследования систем нелинейных уравнений и автономных систем общего вида. — Новосибирск, 1995. — 52 с. — (Препринт СО РАН. Институт математики; № 14).

16. ХОЛОДНИК М., КЛИЧ А., КУВИЧЕК М., МАРЕК М. Методы анализа нелинейных динамических моделей. — М: Мир, 1991. — 368 с.

17. DOEDEL E.J. AUTO-Software for Continuation and Bifurcation Problems in Ordinary Differential Equations. — Pasadena: Cal. Inst. Tech. — 1986. — 220 с.

18. Пленочная электромеханика /В.Л.Дятлов, В.В.Коряшкин, Б.С.Потапов, С.И.Фадеев. — Новосибирск, 1991. — 248 с.

19. ГОДУНОВ С.К. Обыкновенные дифференциальные уравнения с постоянными коэффициентами. Т.1. — Новосибирск, 1994. — 264 с. (Изд. НГУ).

20. ГАНТМАХЕР Ф.Р. Теория матриц. — М.: Наука, 1967. — 601 с.

21. МАРСЛЕН Дж., МАК-КРАКЕН М. Бифуркация рождения цикла и ее приложения. — М.: Мир, 1980. — 368 с.

22. ВОЛЬПЕРТ А.И., ИВАНОВА А.Н. Математические модели в химической кинетике // *Математическое моделирование. Нелинейные дифференциальные уравнения математической физики.* М.: Наука, 1987. — С. 280.

23. IVANOV E.A., CHUMAKOV G.A., SLINKO M.G., BRUNS D.D., LUSS D. Isothermal sustained oscillations due to the influence of adsorbed species on the catalytic reaction rate // *Chem. Eng.Sci.* — 1980. — Vol. 35, № 5. — P. 795-803.

24. HAROLD M.P., GARSKE M.E. Kinetics and multiple rate states of CO oxidation on Pt // *J.Catal.* — 1991. — Vol. 127, № 2. — P. 524-575.

25. SAVCHENKO V.I., IVANOV E.A., FADEEV S.I. Kinetic model of CO oxidation on heterophase surface analyzed regarding

CO_{ads} spillover. I. Homotopic method. Effect on temperature and CO pressure// *React.Kinet.Catal.Lett.* — 1995. — Vol.57, № 1. — P.55-60.

26. IVANOV E.A., SAVCHENKO V.I., FADEEV S.I. Kinetic model of CO oxidation on nonuniform surface analyzed regarding CO_{ads} spillover. II. Homotopic method. Effect on m_1 surface portion// *React.Kinet.Catal.Lett.* — 1996. — Vol.58, № 1. — P.79-84.

27. IVANOV E.A., SAVCHENKO V.I., FADEEV S.I. Kinetic model of CO oxidation on a nonuniform surface analyzed with regard to CO_{ads} spillover. III. Homotopic method. Effect of the reaction mixture composition// *React.Kinet.Catal.Lett.* — 1996. — Vol.59, № 1. — P.67-73.

28. SLIN'KO M.M., JAEGER N.I., SVENSSON P. Mechanism of the kinetic oscillations in oxidation of CO on palladium dispersed within a zeolite matrix// *J.Catalysis.* — 1989. — Vol.118. — P.349-359.

29. EISWIRTH M., ERTL G. Kinetic oscillations in the catalytic CO oxidation on a Pt(110) surface // *Surface Sci.* — 1986. — Vol.177. — P.90-100.

30. EISWIRTH M., KRISCHER K., ERTL G. Transition to chaos in an oscillating surface reaction// *Surface Sci.* — 1988. — Vol.202. — P.565-591.

31. EISWIRTH M., MOLLER P., ERTL G. Periodic perturbations of the oscillatory CO oxidation on Pt(110)// *Surface Sci.* — 1989. — Vol.208. — P.13-33.

32. LADAS S., IMBIHL R., ERTL G. Microfacetting of a Pt(110) surface during catalytic CO oxidation // *Surface Sci.* — 1988. — Vol. 197. — P.153-182.

33. LADAS S., IMBIHL R., ERTL G. Kinetic oscillations and facetting during the catalytic CO oxidation on Pt(110)// *Surface Sci.* — 1988. — Vol.198. — P.42-68.

34. SALES B.C., TURNER J.B., MAPLE M.B. Oscillatory oxidation of CO over Pt, Pd and Ir catalysts: theory// *Surface Sci.* — 1982. — Vol.114, № 2/3. — P.381-394.

35. САВЧЕНКО В.И., САЛАНОВ А.Н., ВИБИН В.Н. Моделирование динамики развития автоколебаний скорости реакции окисления СО на платине // *Кинетика и катализ.* — 1993. — Т.34, № 1. — С.166-170.

36. SAVCHENKO V.I. Computer simulation of the transition to chaotic behaviour of oscillations in the rate of CO oxidation on Pt(110)// *Mendelevov Communications.* — 1991. — № 4. — P.139-141.

37. САВЧЕНКО В.И. Моделирование сложных изменений периода автоколебаний скорости реакции окисления СО на Pt(110)// Кинетика и катализ. - 1993. - Т.34, № 2. - С.374-379.

38. SAVCHENKO V.I., EFREMOVA N.I. Modelling of CO oxidation rate oscillations on a chain of surface patches// React.Kinet.Catal.Lett. - 1996. - Vol.59, № 1. - P.87-94.

39. САВЧЕНКО В.И., ЕФРЕМОВА Н.И. Моделирование автоколебаний скорости реакции окисления СО на кинетически сопряженных участках поверхности// Кинетика и катализ. - 1996. - Т.37, № 5. - С.786-793.

40. SLIN'KO M.M., JAEGER N.I. Oscillating heterogeneous catalytic systems. - 1994. (Studies in surface science and catalysis; vol.86.) Netherlands: Elsevier science B.V. - 394 p.

41. SUHL H. Two-oxidation-state theory of catalysed carbon dioxide generation // Surf.Sci. - 1981. - Vol.107, № 1. - P.88-100.

42. ВОЛОКИТИН Е.П., ТРЕСКОВ С.А., ЯВЛОНСКИЙ Г.С. Химическая кинетика в катализе. — М.: Наука, 1987. - С.40-48.

43. ШОБУХОВ А.В., СЛИНЬКО М.М. Изучение математической модели автоколебаний скорости реакции окисления СО с учетом окисления и восстановления поверхности платины // Кинетика и катализ. - 1989. - Т.30, № 6. - С.1474-1480.

44. KURTANEK Z., FROMENT G.F. An investigation of surface phenomena associated with oscillating oxidation of CO on Pt//Chem.Eng.Sci. - 1991. - Vol.46, № 12. - P.3189-3201.

Поступила в редакцию
10 июля 1997 года