

УДК 541.124/128

АВТОКОЛЕБАНИЯ В МОДЕЛИ АДсорбЦИОННОГО КАТАЛИТИЧЕСКОГО МЕХАНИЗМА

В.И. Быков*, Е. А. Мамаш**

В модели каталитического механизма Ленгмюра-Хиншельвуда, построенной с учетом неидеальности адсорбционного слоя, обнаружены автоколебания. Проведен параметрический анализ модели, построены бифуркационные кривые и фазовые портреты системы. Показано, что в системе может существовать не только три, но и пять стационарных состояний.

Поверхностные каталитические реакции нередко проявляют сложное кинетическое поведение, например множественность стационарных состояний (с.с.) или автоколебания. Для описания критических явлений часто прибегают к введению в механизм реакций стадий, включающих взаимодействие различных промежуточных веществ [1,2], и гораздо реже отказываются от предположения об идеальности адсорбционного слоя катализатора. Однако в многочисленных экспериментальных работах последних десятилетий было показано, что адсорбционный слой существенно неидеален [3,4], т.е. обычно принимаемая модель поверхности, не учитывающая латеральные взаимодействия адсорбированных частиц, недостаточно корректна для ряда реальных систем. В частности, в работах [5-8] учет неидеальности привел к возникновению множественности с.с. даже в достаточно простых механизмах с одним промежуточным веществом.

Простейшей схемой каталитической реакции с двумя промежуточными веществами, допускающей три с.с., является следующая:



Механизм (1) представляет собой давно известный адсорбционный механизм Ленгмюра-Хиншельвуда. В данной работе этот механизм исследуется при условии неидеальности адсорбционного слоя, когда константы скоростей элементарных процессов зависят от степеней покрытия поверхности адсорбированными веществами. Эти константы вычисляются методом трансфер-матрицы [9,10]. В отличие от широко используемых кластерных методов (приближение среднего поля, квазихимический подход [3,11]), он применим во всей области параметров модели и не приводит к результатам, не имеющим физического смысла.

За модель адсорбционного слоя принимается простейшая однородная модель решеточного газа (МРГ) на линейной цепочке с взаимодействием только ближайших соседних частиц. Как будет показано ниже, для такой модели возможно возникновение автоколебаний, отсутствующих в случае идеального адсорбционного слоя [2], а также не только трех, но и пяти с.с.

Схеме (1) отвечает кинетическая модель

$$\begin{aligned} \dot{\theta}_A &= 2k_a^A(1-\theta_A-\theta_B)^2 - k_d^A\theta_A^2 - k_r\theta_A\theta_B, \\ \dot{\theta}_B &= k_a^B(1-\theta_A-\theta_B) - k_d^B\theta_B - k_r\theta_A\theta_B, \end{aligned} \quad (2)$$

где θ_A, θ_B – степени покрытия поверхности катализатора веществами A и B соответственно, $k_a^A, k_d^A, k_a^B, k_d^B$ – константы скоростей адсорбции и десорбции для веществ A и B соответственно, k_r – константа скорости реакции. В рамках теории переходного состояния и МРГ без учета латеральных взаимодействий активированных комплексов были получены следующие выражения для этих констант [3]:

$$\begin{aligned} k_a^A &= k_{a,0}^A P_{00} / (1-\theta_A-\theta_B)^2, \\ k_d^A &= k_{d,0}^A \exp(2\mu_A / RT) P_{00} / \theta_A^2, \end{aligned}$$

* © В.И. Быков, 2004; Красноярский государственный технический университет (Россия), Институт вычислительного моделирования СО РАН, г.Красноярск (Россия); E-mail: bykov@fivt.krasn.ru

** © Е.А. Мамаш, 2004; Тувинский институт комплексного освоения природных ресурсов СО РАН; E-mail: m_elena@rambler.ru

$$\begin{aligned} k_a^B &= k_{a,0}^B, \\ k_d^B &= k_{d,0}^B \exp(\mu_B / RT)(1 - \theta_A - \theta_B) / \theta_B, \\ k_r &= k_{r,0} \exp((\mu_A + \mu_B) / RT) P_{00} / \theta_A \theta_B, \end{aligned} \quad (3)$$

где $k_{a,0}^A, k_{d,0}^A, k_{a,0}^B, k_{d,0}^B, k_{r,0}$ - константы элементарных процессов при малых степенях покрытия, μ_A и μ_B - химические потенциалы веществ A и B соответственно, P_{00} - вероятность того, что пара ближайших соседних мест пуста, R - универсальная газовая постоянная, T - абсолютная температура.

Подставляя выражения (3) в систему (2), получаем математическую модель, соответствующую механизму (1):

$$\begin{aligned} \dot{\theta}_A &= 2k_{a,0}^A P_{00} - 2k_{d,0}^A P_{00} \exp(2\mu_A / RT) - k_{r,0} P_{00} \exp((\mu_A + \mu_B) / RT), \\ \dot{\theta}_B &= (1 - \theta_A - \theta_B)(k_{a,0}^B - k_{d,0}^B \exp(\mu_B / RT)) - k_{r,0} P_{00} \exp((\mu_A + \mu_B) / RT). \end{aligned} \quad (4)$$

При решении этой системы применялся метод Мерсона четвертого порядка точности, позволяющий контролировать устойчивость и точность вычислений. Рациональным приемом здесь будет переход от совокупности переменных θ_A, θ_B к совокупности переменных μ_A, μ_B , при том, что определитель матрицы перехода отличен от нуля при всех значениях μ_A и μ_B т.е.

$$\Delta = \begin{vmatrix} \frac{\partial \theta_A}{\partial \mu_A} & \frac{\partial \theta_A}{\partial \mu_B} \\ \frac{\partial \theta_B}{\partial \mu_A} & \frac{\partial \theta_B}{\partial \mu_B} \end{vmatrix} \neq 0. \quad (5)$$

Зависимости степеней покрытия от химических потенциалов веществ, т.е. изотермы $\theta_A = \theta_A(\mu_A, \mu_B)$ и $\theta_B = \theta_B(\mu_A, \mu_B)$, вычислялись методом трансфер-матрицы, и были построены двумерные модели изотерм при различных значениях энергий латеральных взаимодействий $\varepsilon_{AA}, \varepsilon_{BB}, \varepsilon_{AB}$. Здесь $\varepsilon_{AA}, \varepsilon_{BB}$ - энергии латеральных взаимодействий двух частиц одного типа (A или B соответственно), ε_{AB} - энергия латеральных взаимодействий частиц двух типов - A и B . График изотермы $\theta_A = \theta_A(\mu_A, \mu_B)$ изображен на рис. 1.

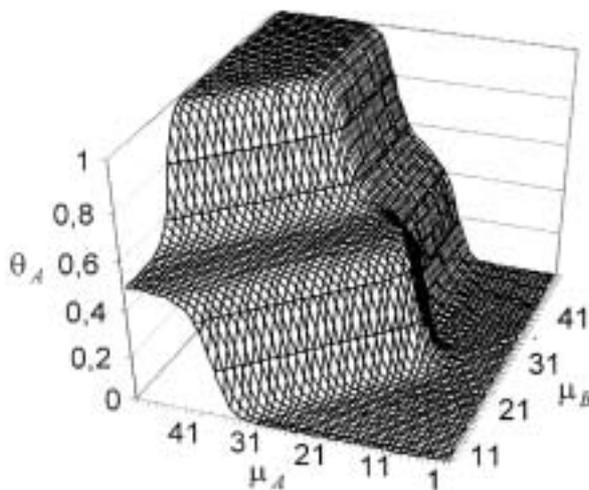


Рис.1. Изотерма $\theta_A = \theta_A(\mu_A, \mu_B)$ при $\varepsilon_{AA} = 5, \varepsilon_{BB} = 3, \varepsilon_{AB} = -3$

Приравняв правые части системы (4) к нулю, получим уравнение стационарности, например, относительно μ_A :

$$\begin{aligned} (1 - \theta_A(\mu_A, RT \ln \varphi(\bar{\mu}_A)) - \theta_B(\mu_A, RT \ln \varphi(\bar{\mu}_A)))(k_{a,0}^B - k_{d,0}^B \varphi(\bar{\mu}_A)) \\ - k_{r,0} P_{00}(\mu_A, RT \ln \varphi(\bar{\mu}_A)) \exp(\bar{\mu}_A) \varphi(\bar{\mu}_A) = 0, \end{aligned} \quad (6)$$

где

$$\varphi(\bar{\mu}_A) = \frac{2(k_{a,0}^A - k_{d,0}^A \exp(2\bar{\mu}_A))}{k_{r,0} \exp(\bar{\mu}_A)}, \quad \mu / RT = \bar{\mu}. \quad (7)$$

При построении зависимостей с.с. от параметров системы следует учесть, что функция $\varphi(\bar{\mu}_A) = \varphi(\bar{\mu}_A, k_{a,0}^A, k_{d,0}^A, k_{r,0})$. Поэтому удобно выписать обратные к искомым параметрическим зависимостям для параметров $k_{a,0}^B$ и $k_{d,0}^B$:

$$k_{a,0}^B = 2U_A \left[\frac{P_{00}}{1 - \theta_A - \theta_B} + \frac{2k_{d,0}^B}{k_{r,0} \exp(\bar{\mu}_A)} \right], \quad (8)$$

$$k_{d,0}^B = k_{r,0} k_{a,0}^B \exp(\bar{\mu}_A) \left[\frac{k_{a,0}^B}{2U_A} - \frac{P_{00}}{1 - \theta_A - \theta_B} \right]. \quad (9)$$

Здесь $U_A = k_{a,0}^A - k_{d,0}^A \exp(2\bar{\mu}_A)$.

Уравнение стационарности можно записать относительно переменной μ_B и получить зависимости $k_{a,0}^B = k_{a,0}^B(\mu_B)$, $k_{d,0}^B = k_{d,0}^B(\mu_B)$.

Выражения для бифуркационных кривых системы – кривой кратности L_Δ (границы множественности с.с.) и кривой нейтральности L_σ (границы устойчивости с.с.) в плоскости параметров $k_{a,0}^B$ и $k_{d,0}^B$ имеют вид (здесь для краткости опустим, что функции $P_{00}, \theta_A, \theta_B$ и их производные вычисляются в с.с., т.е. в точке $(\mu_A, RT \ln \varphi(\mu_A))$):

$$L_\Delta(k_{a,0}^B, k_{d,0}^B): \left\{ \begin{array}{l} k_{d,0}^B = \frac{\left[RT \frac{\partial P_{00}}{\partial \mu_A} U_A - 2P_{00} k_{d,0}^A \exp(2\bar{\mu}_A) \right] k_{r,0} \exp(\bar{\mu}_A)}{(1 - \theta_A - \theta_B)(k_{a,0}^A + k_{d,0}^A \exp(2\bar{\mu}_A))} \\ P_{00} U_A \left(RT \frac{\partial \theta_A}{\partial \mu_A} + RT \frac{\partial \theta_B}{\partial \mu_A} \right) k_{r,0} \exp(\bar{\mu}_A) \\ + \frac{P_{00} U_A \left(RT \frac{\partial \theta_A}{\partial \mu_A} + RT \frac{\partial \theta_B}{\partial \mu_A} \right) k_{r,0} \exp(\bar{\mu}_A)}{(1 - \theta_A - \theta_B)^2 (k_{a,0}^A + k_{d,0}^A \exp(2\bar{\mu}_A))}, \\ k_{a,0}^B = k_{a,0}^B(k_{d,0}^B) \end{array} \right. \quad (10)$$

$$L_\sigma(k_{a,0}^B, k_{d,0}^B): \left\{ \begin{array}{l} k_{d,0}^B = -\frac{P}{Q}, \\ k_{a,0}^B = k_{a,0}^B(k_{d,0}^B), \end{array} \right. \quad (11)$$

где

$$P = \left[2 \frac{\partial P_{00}}{\partial \mu_A} U_A - \frac{4}{RT} k_{d,0}^A P_{00} \exp(2\bar{\mu}_A) - U_r^A \right] \frac{\partial \theta_B}{\partial \mu_B} - \frac{2U_A P_{00} \Delta}{1 - \theta_A - \theta_B} + U_r^A \frac{\partial \theta_A}{\partial \mu_B} - U_r^B \frac{\partial \theta_A}{\partial \mu_A} - \left[2 \frac{dP_{00}}{d\mu_B} U_A - U_r^B \right] \frac{\partial \theta_B}{\partial \mu_A}, \quad (12)$$

$$Q = -\Delta \left(\frac{2U_A}{k_r \exp(\bar{\mu}_A)} - \varphi(\bar{\mu}_A) \right) - \frac{1}{RT} \varphi(\bar{\mu}_A) (1 - \theta_A - \theta_B) \frac{\partial \theta_A}{\partial \mu_A}, \quad (13)$$

$$U_r^A = U_r \left(\frac{\partial P_{00}}{\partial \mu_A} + \frac{P_{00}}{RT} \right), \quad (14)$$

$$U_r^B = U_r \left(\frac{\partial P_{00}}{\partial \mu_B} + \frac{P_{00}}{RT} \right), \quad (15)$$

$$U_r = k_{r,0} \exp(\bar{\mu}_A) \varphi(\bar{\mu}_A). \quad (16)$$

При построении линии нейтральности L_σ можно подобрать параметры таким образом, чтобы $k_{a,0}^B$ и $k_{d,0}^B$ принимали положительные значения на некотором интервале (μ_{A_1}, μ_{A_2}) и кривая L_σ в плоскости этих параметров имела петлю. Это указывает на возможности возникновения в системе единственного неустойчивого стационарного состояния, а значит, на существование автоколебаний [12]. Исследована зависимость размеров области единственного неустойчивого с.с. от различных параметров. На рис. 2 приведено соответствующее построение для энергии ε_{AB} , где при возрастании ε_{AB} область существования автоколебаний резко сокращается, а потом и вовсе исчезает.

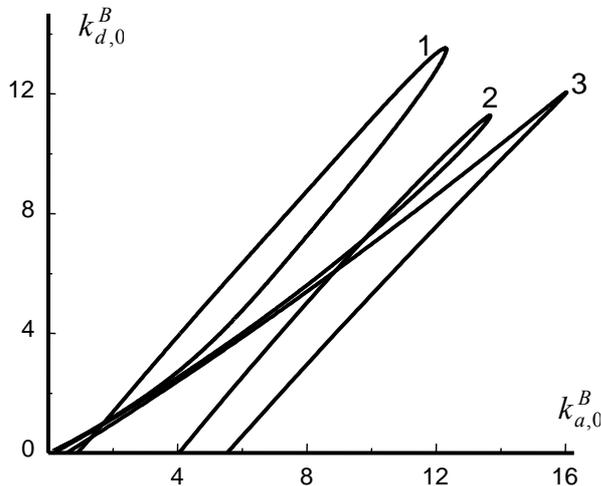


Рис. 2. Кривые нейтральности при различных значениях энергии ε_{AB} : 1 – (-4), 2 – (-3), 3 – (-2)

Численный анализ показал, что при определенных значениях параметров в системе возможно возникновение пяти стационарных состояний (в том числе и пяти неустойчивых). Соответствующая этому случаю кривая кратности изображена на рис.3, где область G – область пяти с.с. На рисунке видно, что на одной стороне большой клиновидной области ближе к вершине появляется «треугольник», который пересекается с другой ее стороной в двух точках. Возможен также случай, когда «треугольник» полностью содержится внутри большой области и ограничивает область с пятью с.с.

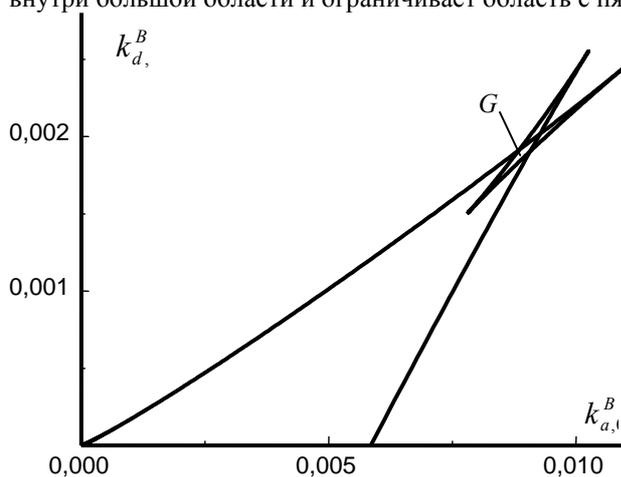


Рис.3. Кривая кратности системы (4) при $\varepsilon_{AA} = -4, \varepsilon_{BB} = 4, \varepsilon_{AB} = -4$, где G – область пяти с.с.

Наложение кривых L_Δ и L_σ образует параметрический портрет системы и разбивает плоскость параметров на части, соответствующие различному качественному поведению. Пример параметрического портрета приведен на рис. 4, где бифуркационные кривые разбивают плоскость параметров $k_{a,0}^B, k_{d,0}^B$ на 5 областей. Полный набор фазовых портретов, соответствующих этим областям, схематически изображен на

рис. 5, а на рис.6 представлен фазовый портрет в области единственного неустойчивого стационарного состояния, полученный при численном решении системы с различными начальными значениями переменных μ_A и μ_B .

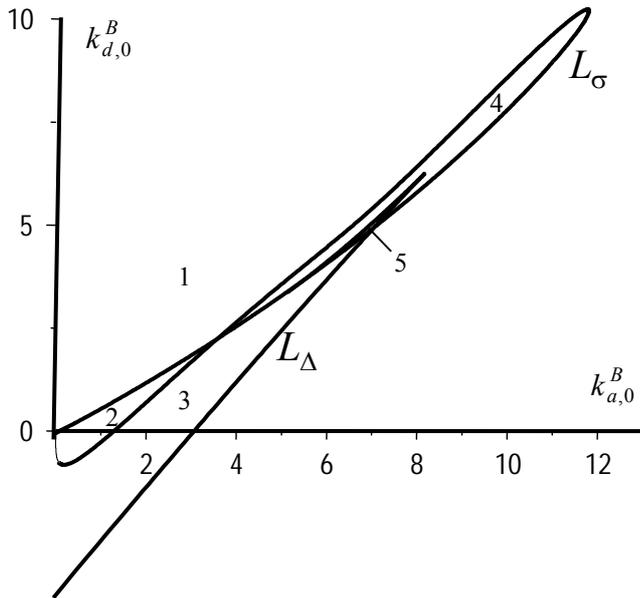


Рис. 4 Параметрический портрет модели (4), где 1-5 – области с различным качественным поведением при $\varepsilon_{AA} = -1, \varepsilon_{BB} = 3, \varepsilon_{AB} = -3, k_{a,0}^A = 5.3, k_{d,0}^a = 2, k_{r,0} = 10, RT = 15$

Таким образом, в модели механизма Ленгмюра-Хиншельвуда, учитывающей неидеальность адсорбционного слоя катализатора, обнаружены автоколебания, которые в случае идеального адсорбционного слоя отсутствуют. Параметрический анализ модели показал, что при определенных значениях параметров в системе может возникнуть не только три, но и пять стационарных состояний с различным типом устойчивости, т.е. учет неидеальности привел к возможности качественно нового поведения системы даже в случае одномерной МРГ. Это позволяет предположить существование аналогичных критических эффектов и для классической МРГ на квадратной решетке, более реалистичной с физической точки зрения.

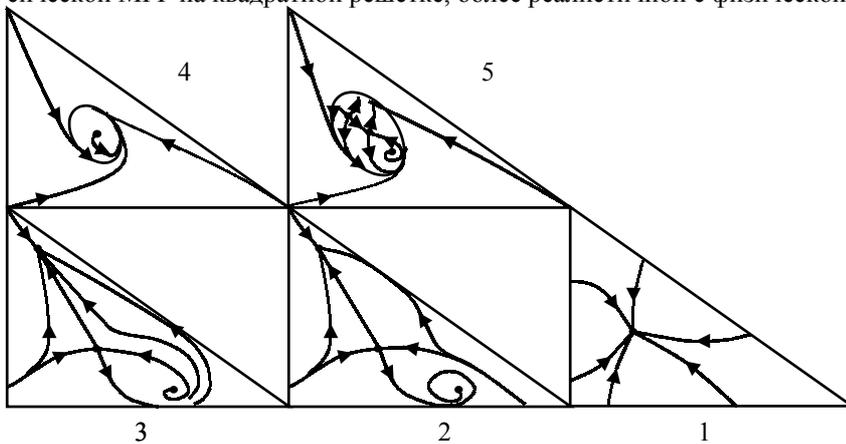


Рис. 5. Набор фазовых портретов, соответствующих различным областям бифуркационной диаграммы на рис.4

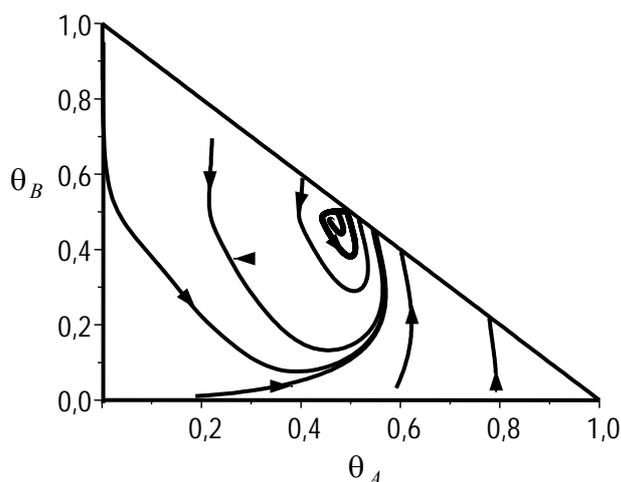


Рис. 6. Фазовый портрет системы (4) в случае существования предельного цикла (для области 4 на рис. 4)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Яблонский Г.С. Кинетика модельных реакций гетерогенного катализа / Г.С.Яблонский, В.И.Быков, В.И.Елохин. - Новосибирск: Наука, 1984. - С. 215.
2. Быков В.И. Моделирование критических явлений в химической кинетике / В.И.Быков. - М.: Наука, 1988. - С. 264.
3. Жданов В.П. Элементарные физико-химические процессы на поверхности / В.П. Жданов. - Новосибирск: Наука, 1988. - С. 317.
4. Somorjai G.A. Modern concepts in surface science and heterogeneous catalysis / G.A. Somorjai // J. Phys. Chem. - 1990. - V. 94. - № 3. - P. 1013-1023.
5. Мышлявцев А.В. Поверхностные фазовые переходы и множественность стационарных состояний в реакторе идеального смешения / А.В.Мышлявцев, Р.Т.Самданчап, Г.С.Яблонский // Кинетика и катализ. - 1992. - Т.33. - № 5-6. - С. 1215-1221.
6. Мышлявцев А.В. Критические явления в изотермическом реакторе идеального смешения с учетом фазовых переходов в адсорбционном слое: реакция каталитической изомеризации / А.В.Мышлявцев, Р.Т.Самданчап, У.Х.Топуран, Г.С.Яблонский // Кинетика и катализ. - 1993. - Т.34. - № 5. - С. 947-951.
7. Мамаш Е.А. Моделирование мономолекулярного механизма Или-Ридила в изотермическом реакторе идеального смешения: неидеальный адсорбционный слой / Е.А.Мамаш, А.В.Мышлявцев // Состояние и освоение природных ресурсов Тувы и сопредельных регионов Центральной Азии. Геоэкология природной среды и общества: Научные труды ТИКОПР СО РАН - Кызыл: ТувИКОПР СО РАН. - 2002. - С. 122-127.
8. Мамаш Е.А. Моделирование бимолекулярного механизма Или-Ридила в изотермическом реакторе идеального смешения: неидеальный адсорбционный слой / Е.А.Мамаш, А.В.Мышлявцев // Там же. - 2003. - С. 90-94.
9. Мышлявцев А.В. Вычислительные аспекты метода трансфер-матрицы / А.В.Мышлявцев, М.Д.Мышлявцева. - Кызыл: ТувИКОПР СО РАН, 2000. - С.102.
10. Быков В.И. Применение метода трансфер-матрицы для описания процессов на поверхности катализатора / В.И.Быков, А.В.Мышлявцев, М.Г.Слинько // Доклады Академии наук. - 2002. - Т.34. - № 5. - С. 650-654.
11. Смарт Дж. Эффективное поле в теории магнетизма / Дж. Смарт. - М.: Мир, 1968. - С. 271.
12. Вольтер Б.В. Устойчивость режимов работы химических реакторов / Б.В.Вольтер, И.Е.Сальников. - М.: Химия, 1981. - С. 200.

SELF-OSCILLATIONS IN THE MODEL OF THE ADSORBED CATALYTIC MECHANISM

V.I. Bykov, E.A. Mamash

In the model of the Langmuir-Hinshelwood mechanism for a non-ideal adsorbed overlayer self-oscillations have been found. The parametric analysis of the model has been done. The bifurcation curves and phase portraits were constructed. It was shown that five steady states can exist in the system.