

КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В СИСТЕМЕ
«АВТОКАТАЛИТИЧЕСКИЙ ОСЦИЛЛЯТОР + ДИФФУЗИЯ»

Н.В.Киселев*

Выполнен параметрический анализ системы уравнений, описывающих автокаталитический осциллятор с учетом диффузии. Получены параметрические зависимости однородных стационарных состояний, выведены уравнения и выполнены графические построения бифуркационных линий. Получены численные решения для ряда простых геометрий (пластина, цилиндр, шар), которые демонстрируют возникновение в рассмотренных каталитических системах критических явлений.

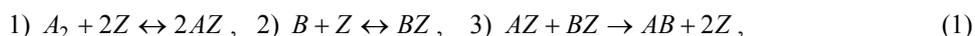
В настоящее время наблюдается повышенный интерес к изучению нестационарных и нелинейных явлений в химической кинетике. Эти явления, к которым относятся, прежде всего, множественность стационарных состояний и автоколебания, часто называют критическими [1]. Их изучение важно для оптимизации режимов работы химических реакторов, поскольку автоколебательные режимы неблагоприятны для функционирования технических систем. Следовательно, необходимо уметь предсказывать и подавлять их. С другой стороны, в химической промышленности и в энергетике разрабатываются новые технологии, которые требуют создания в реакторах существенно неравновесных режимов, в том числе и осцилляционных, что вызывает необходимость управления автоколебательными процессами.

В общем случае каталитические реакции представляют собой многостадийные процессы. Например, реакция окисления водорода на платине может включать в себя семь стадий, четыре из которых обратимые, а три – необратимые с образованием молекул воды [1]. Теоретические же и экспериментальные исследования в химической кинетике проводят, как правило, на сравнительно простых моделях, состоящих из двух, трёх, четырёх стадий. Однако получаемые при этом результаты, как отмечено в [2], имеют важное теоретическое и прикладное значение.

При реальном проявлении критических эффектов существенную роль могут играть макрокинетические факторы (неизотермичность, флуктуации, диффузия, непостоянство концентраций наблюдаемых веществ и т.п.), а также химическая неидеальность (отклонение от закона действия масс) и сложность системы. Из макрокинетических факторов диффузия является, пожалуй, одним из самых существенных. Совместное протекание диффузии и нелинейной реакции может привести к ряду качественно новых эффектов. Распределённость параметров, что вносит с собой диффузия, даёт дополнительную степень свободы, в условиях которой со всей полнотой могут проявиться богатые нелинейные и нестационарные свойства химически реагирующих систем [3–5].

Некоторые типовые модели критических явлений. Здесь и далее будем предполагать идеальность адсорбционного слоя и изотермичность каталитических реакций, что приводит к постоянству скоростей реакций и коэффициентов диффузии.

Простейшей схемой каталитической реакции, допускающей множественность стационарных состояний, служит схема реакции Ленгмюра–Хиншельвуда (каталитический триггер):



где A и B – вещества-реагенты, Z – вещество-катализатор, AZ , BZ – промежуточные вещества и AB – продукт катализа. Символы \leftrightarrow и \rightarrow обозначают соответственно обратимую и необратимую реакции. Строго говоря, реакцией Ленгмюра–Хиншельвуда называется реакция окисления вещества B на катализаторе Z (A в (1) это кислород) [1].

Схеме (1) отвечает кинетическая модель

$$\begin{aligned} \frac{\partial x_1}{\partial t} &= 2k_1 z^2 - 2k_{-1} x_1^2 - k_3 x_1 x_2, \\ \frac{\partial x_2}{\partial t} &= k_2 z - k_{-2} x_2 - k_3 x_1 x_2, \\ z &= 1 - x_1 - x_2, \end{aligned} \quad (2)$$

где z , x_1 , x_2 – концентрации соответственно Z , AZ и BZ ; k_i – константы скоростей реакций (плюс у нижнего индекса – прямая реакция, минус – обратная реакция). Предполагается, что концентрации веществ A и B постоянны. Область решений системы (2) инвариантна, что гарантирует существование в ней, по крайней

* © Н.В. Киселев, 2005; Красноярский государственный университет (Россия); E-mail: kiselevskii@rambler.ru

мере, одного стационарного состояния. В силу нелинейности (2) их может быть, вообще говоря, до четырёх (ситуация четырёх стационарных состояний реализуется при $k_{-1} = k_{-2} = 0$) [1].

Добавление к стадиям 1) – 3) из (1) дополнительной (так называемой буферной) стадии

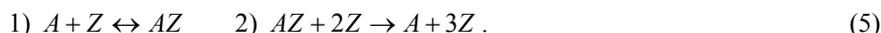


приводит к кинетической модели, имеющей автоколебания:

$$\begin{aligned} \frac{\partial x_1}{\partial t} &= 2k_1z^2 - 2k_{-1}x_1^2 - k_3x_1x_2, \\ \frac{\partial x_2}{\partial t} &= k_2z - k_{-2}x_2 - k_3x_1x_2, \\ \frac{\partial x_3}{\partial t} &= k_4z - k_{-4}x_3, \\ z &= 1 - x_1 - x_2 - x_3. \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь C – вещество-реагент, x_3 – его концентрация. Эта модель носит название «каталитический осциллятор». Буферная стадия (3) может быть интерпретирована, например, как обмен активными местами поверхности и объёма катализатора, как его обратимое отравление и т.п.

Предположение об автокатализе позволяет построить ещё более простые модели, описывающие критические явления. Пусть схема превращений имеет вид:



Вторая стадия автокаталитическая. Кинетическая модель для этой схемы выглядит следующим образом:

$$\frac{\partial x_1}{\partial t} = k_1z - k_{-1}x_1 - k_2x_1z^2, \quad z = 1 - x_1. \quad (6)$$

В определённой области параметров k_i уравнение (6) допускает три стационарных состояния (два устойчивых и одно неустойчивое). Данную модель называют «автокаталитический триггер».

Если механизм (5) дополнить буферной стадией



то приходим к кинетической модели

$$\begin{aligned} \frac{\partial x_1}{\partial t} &= k_1z - k_{-1}x_1 - k_2x_1z^2, \\ \frac{\partial x_2}{\partial t} &= k_3z - k_{-3}x_2, \\ z &= 1 - x_1 - x_2, \end{aligned} \quad (8)$$

которая получила название «автокаталитический осциллятор».

Модель каталитической системы «реакция + диффузия». В предположении, что диффузия адсорбированного вещества происходит за счёт его «перескока» на соседние свободные места, можно предложить следующую модель изменения степени покрытия веществ (для простоты рассмотрен одномерный случай):

$$D \left(z \frac{\partial^2 x}{\partial l^2} - x \frac{\partial^2 z}{\partial l^2} \right), \quad (9)$$

где D – коэффициент диффузии, l – координата вдоль нити катализатора.

Таким образом, модель каталитической реакции с учётом диффузии может быть записана в виде

$$\frac{\partial x_i}{\partial t} = f_i(\mathbf{x}, z) + D_i(z\Delta x_i - x_i\Delta z), \quad (10)$$

где $\mathbf{x} = (x_1, \dots, x_n)$ – вектор степеней покрытия «подвижных веществ» на поверхности катализатора; z – доля свободных мест; D_i – коэффициенты диффузии; $f_i(\mathbf{x}, z)$ – функции кинетических зависимостей, однозначно соответствующих механизму реакции; Δ – оператор Лапласа; t – время [6].

Согласно (8) и (10) модель каталитической системы «реакция + диффузия» может быть представлена в виде

$$\begin{cases} \frac{\partial x_1}{\partial t} = D_1(z\Delta x_1 - x_1\Delta z) + k_1z - k_{-1}x_1 - k_2x_1z^2, \\ \frac{\partial x_2}{\partial t} = D_2(z\Delta x_2 - x_2\Delta z) + k_3z - k_{-3}x_2, \end{cases} \quad (11)$$

где $z = 1 - x_1 - x_2$; $\Delta z = -\Delta x_1 - \Delta x_2$.

Степень вклада диффузионных и адсорбционных членов, входящих в правые части уравнений (11), можно оценить из следующих простых соображений. Пусть L – характерный размер каталитической системы (например, размер пластины или зерна катализатора), D – характерное значение коэффициента диффузии, k – характерная скорость реакции. С учетом того, что концентрации в (11) – это безразмерные относительные величины, условие равенства вклада диффузионных и адсорбционных членов можно записать в виде $D/L^2 \sim k$. Отсюда, например, для $k \sim (10^2 - 1) c^{-1}$ и $D \sim 10^{-6} m^2/c$ получаем $L \sim (10^3 - 10^2)$ м. Легко видеть, что только для систем с большими линейными размерами вклад диффузии в протекание каталитической реакции будет пренебрежимо мал.

Параметрический анализ системы уравнений «реакция + диффузия». Исследование системы (11) стоит начать с так называемого параметрического анализа, первый шаг которого представляет собой определение однородных стационарных состояний. Для этого необходимо решить следующую систему алгебраических уравнений относительно каждого из параметров k_i :

$$\begin{cases} f_1 \equiv k_1z - k_{-1}x_1 - k_2x_1z^2 = 0, \\ f_2 \equiv k_3z - k_{-3}x_2 = 0, \\ z = 1 - x_1 - x_2, \end{cases} \quad (12)$$

Эта задача была решена в работах [7] и [8]. При этом были получены выражения для каждого параметра k_i системы через одну из неизвестных x_i при остальных фиксированных параметрах. Путём графического построения становится возможным определение однородного стационарного значения какой-либо из неизвестных для заданного значения параметра, для которого построен график.

Следующим этапом параметрического анализа является построение бифуркационных линий: линии кратности стационарных состояний L_Δ и линии нейтральности L_σ . Линия кратности L_Δ отвечает множественности стационарных состояний, а линия нейтральности L_σ определяет тип устойчивости стационарных состояний.

Для случая двумерной задачи согласно [8] уравнение линии кратности имеет вид

$$ad - bc + D_1D_2\alpha^2z_0^2 - aD_2\alpha(1 - x_{10}) - dD_1\alpha(1 - x_{20}) + bD_2\alpha x_{20} + cD_1\alpha x_{10} = 0, \quad (13)$$

а уравнение линии нейтральности выглядит так:

$$a + d - D_1\alpha(1 - x_{20}) - D_2\alpha(1 - x_{10}) = 0. \quad (14)$$

Здесь и далее x_{10} , x_{20} , z_0 – однородные стационарные состояния системы (11), являющиеся корнями уравнения (12), $\alpha = n_1^2 + n_2^2$, n_1 и n_2 – волновые числа, характеризующие пространственные изменения концентраций вдоль выбранных осей координат. Также введены обозначения:

$$\begin{aligned} a &= \frac{\partial f_1}{\partial x_1} = 2k_2x_{10}z_0 - k_1 - k_{-1} - k_2z_0^2, & b &= \frac{\partial f_1}{\partial x_2} = 2k_2x_{10}z_0 - k_1, \\ c &= \frac{\partial f_2}{\partial x_1} = -k_3, & d &= \frac{\partial f_2}{\partial x_2} = -k_3 - k_{-3}. \end{aligned}$$

Выделив из множества параметров два, например k_1 и k_{-1} , можно построить обе бифуркационные линии в плоскости этих параметров. Система уравнений (12) и (13) описывает линию L_Δ , а система (12) и (14) – линию L_σ . Подставив параметрическую зависимость из [8]

$$k_{-1} = \frac{k_1k_{-3}(1 - x_{10})}{(k_3 + k_{-3})x_{10}} - \frac{k_2k_{-3}^2(1 - x_{10})^2}{(k_3 + k_{-3})^2}$$

в уравнения (13) и (14), получим уравнения бифуркационных линий в параметрическом виде:

$$\sigma : \begin{cases} k_1 = \frac{k_{-1}x_{10}}{z_0} + k_2x_{10}z_0, \\ k_{-1} = \frac{k_2z_0(x_{10} - z_0) - k_{-3} - k_3 - D_1\alpha(z_0 + x_{10}) - D_2\alpha(1 - x_{10})}{1 + x_{10}/z_0}; \end{cases}$$

$$\Delta : \begin{cases} k_1 = \frac{k_{-1}x_{10}}{z_0} + k_2x_{10}z_0, \\ k_{-1} = \frac{k_2z_0(z_0 - x_{10})P_1 + k_2x_{10}z_0P_2 + R_1}{x_{10}P_2/z_0 - (x_{10} + z_0)P_1/z_0}, \end{cases}$$

где

$$P_1 = k_3 + k_{-3} + D_2\alpha(1 - x_{10}), \quad P_2 = k_3 + D_2\alpha x_{20},$$

$$R_1 = D_1\alpha(k_3 + k_{-3})(z_0 + x_{10}) + D_1D_2\alpha^2z_0 - k_3D_1\alpha x_{10}.$$

На рис.1 приведено построение этих линий для различных значений параметра k_2 системы (11). Остальные параметры были фиксированы: $k_3 = 0,0032$, $k_{-3} = 0,002$, $D_1 = 10^{-6}$, $D_2 = 0$. Численные значения фиксированных параметров были взяты из работы [7]. Внутри «петель» линий нейтральности (сплошные кривые на рис.1) система уравнений (11) имеет неустойчивые стационарные состояния. Внутри областей, ограниченных линиями кратности (прерывистые кривые на рис.1), система (11) имеет три стационарных состояния.

Аналогичным образом были получены уравнения и выполнены графические построения бифуркационных линий для плоскостей всех остальных комбинаций параметров [8].

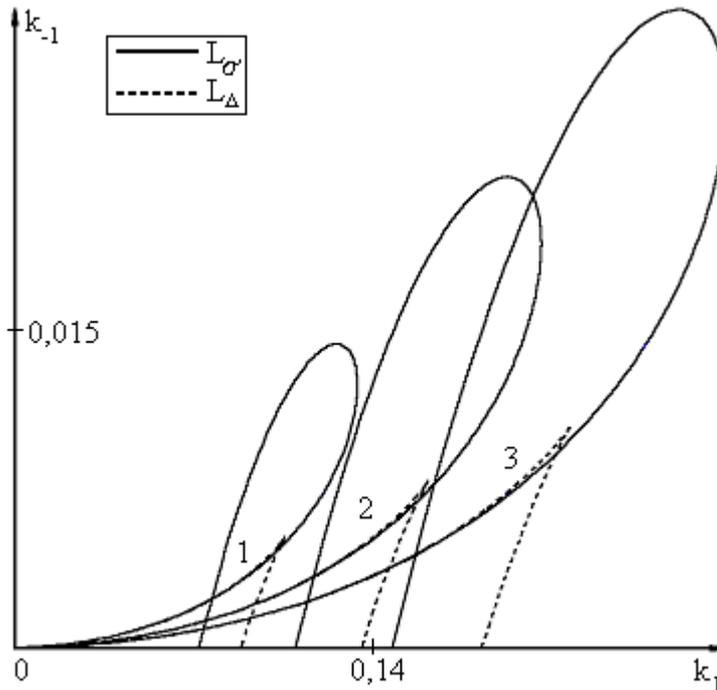


Рис. 1. Бифуркационные линии в плоскости k_1 и k_{-1} для $k_2 = 1$ (линии 1); $k_2 = 1,5$ (линии 2);

$$k_2 = 2 \text{ (линии 3) и } k_3 = 0,0032; k_{-3} = 0,002; D_1 = 10^{-6}; D_2 = 0$$

Построение графиков с участием коэффициентов k_3 , k_{-3} и волновых чисел n_1 и n_2 осуществляется по другому алгоритму. Например, для линии L_Δ на плоскости (k_1, k_3) для каждого заданного k_3 путём дискретного перебора x_1 от 0 до 1 с достаточно малым шагом идёт поиск точки $k_1(x_1)$ такой, что пара (k_1, k_3) удовлетворяет уравнению (13). Аналогичен алгоритм и для построения линии L_σ . В результате получается дискретный набор пар (k_1, k_3) , который и наносится на график. Пример такого графического построения приведён на рис.2.

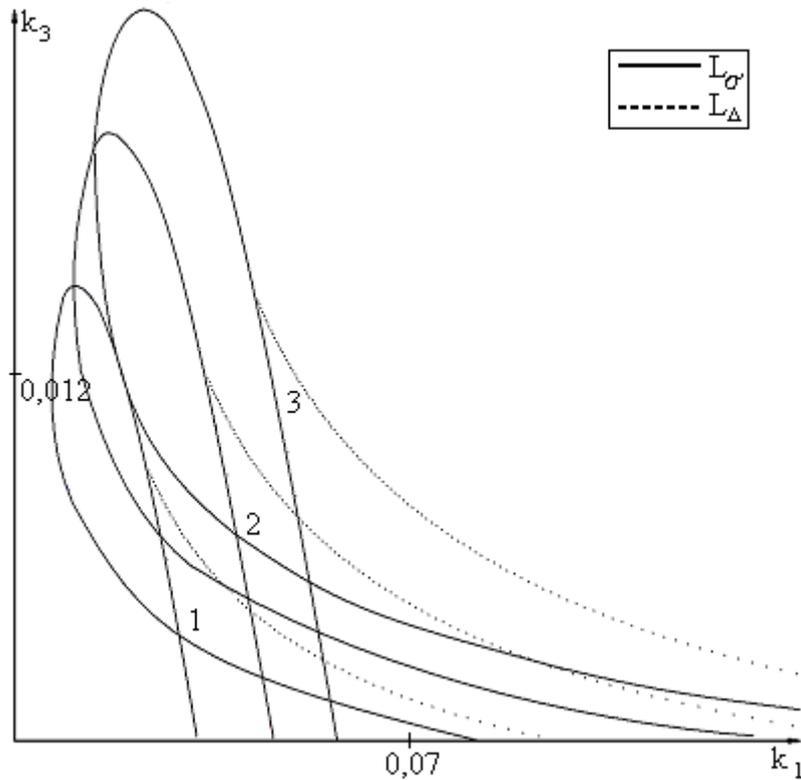


Рис. 2. Бифуркационные линии в плоскости k_1 и k_3 для $k_2 = 1$ (линии 1); $k_2 = 1,5$ (линии 2); $k_2 = 2$ (линии 3) и $k_{-1} = 0,01$; $k_{-3} = 0,002$; $D_1 = 10^{-6}$; $D_2 = 0$

Анализ параметрических кривых и линий кратности и нейтральности позволяет определить интервалы значений параметров, соответствующих множественности или неустойчивости стационарных состояний. Без такого анализа определить такие значения параметров, при которых система уравнений (11) описывала бы критические явления химической кинетики, практически невозможно.

Результаты численного интегрирования для пластины. Численное интегрирование системы уравнений (11) выполнялось методом прямых. Число узлов сетки во всех случаях составляло 10^4 . На всех приведенных ниже рисунках фаз реакции (рис.3–5) яркость обратно пропорциональна концентрациям x_1 и x_2 промежуточных веществ (темные области соответствуют более высокой концентрации).

Для катализатора в виде пластины система уравнений (11) была дополнена граничными условиями второго рода (условиями непротекания):

$$\begin{cases} l_1 = 0, l_1 = 1: \frac{\partial x_1}{\partial l_1} = \frac{\partial x_2}{\partial l_1} = 0, 0 \leq l_2 \leq 1; \\ l_2 = 0, l_2 = 1: \frac{\partial x_1}{\partial l_2} = \frac{\partial x_2}{\partial l_2} = 0, 0 \leq l_1 \leq 1, \end{cases}$$

где l_1 и l_2 - прямоугольные координаты.

Применялась следующая аппроксимация оператора Δ (через u обозначены x_1 или x_2):

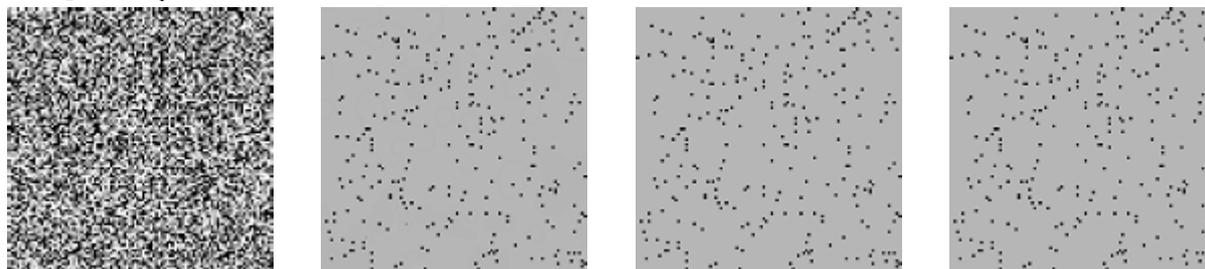
$$\Delta u_{i,j}^{k-1} \approx \frac{u_{i-1,j}^{k-1} - 2u_{i,j}^{k-1} + u_{i+1,j}^{k-1}}{dl_1^2} + \frac{u_{i,j-1}^{k-1} - 2u_{i,j}^{k-1} + u_{i,j+1}^{k-1}}{dl_2^2}.$$

На рис. 3 изображены портреты различных фаз реакции и диффузии двух веществ, начальная концентрация которых на пластине задана случайно, параметры k_1 , k_{-1} и k_{-3} взяты такими, чтобы реакция прошла неустойчиво в пространстве и устойчиво во времени. Этот пример иллюстрирует появление пространственно-неоднородных стационарных состояний (диссипативных структур) при наличии диффузии [9].

На рис. 4 изображены портреты различных фаз реакции и диффузии двух веществ, начальная концентрация которых задана порогом для концентрации x_1 и является нулевой на всей пластине для концентрации x_2 . Оба коэффициента диффузии необходимо было взять ненулевыми для того, чтобы возник эффект «бе-

гущей волны» [10]. При равенстве нулю этих коэффициентов «бегущая волна» на поверхности катализатора не возникает. Состояние системы к концу исследуемого временного интервала стабилизировалось.

Концентрация x_1 :



Концентрация x_2 :

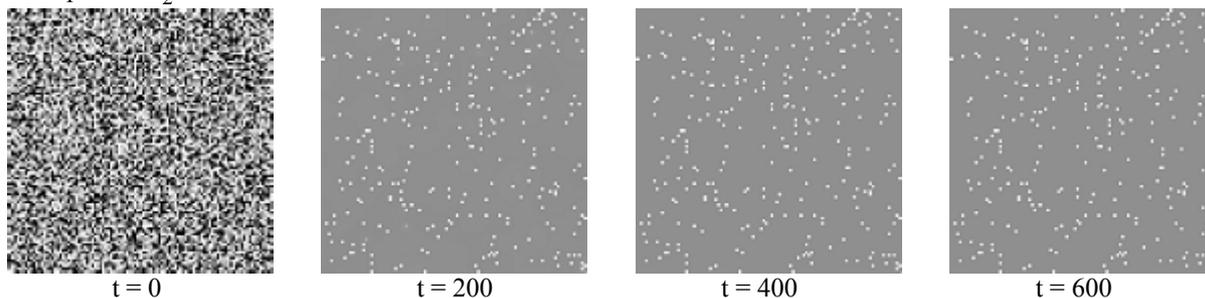


Рис. 3. Образование макрокластеров на поверхности катализатора для $k_1 = 0,1$; $k_{-1} = 0,0256$; $k_3 = 0,0032$; $k_{-3} = 0,005$; $k_2 = 1$; $D_1 = 0$; $D_2 = 10^{-5}$

Концентрация x_1 :



Концентрация x_2 :

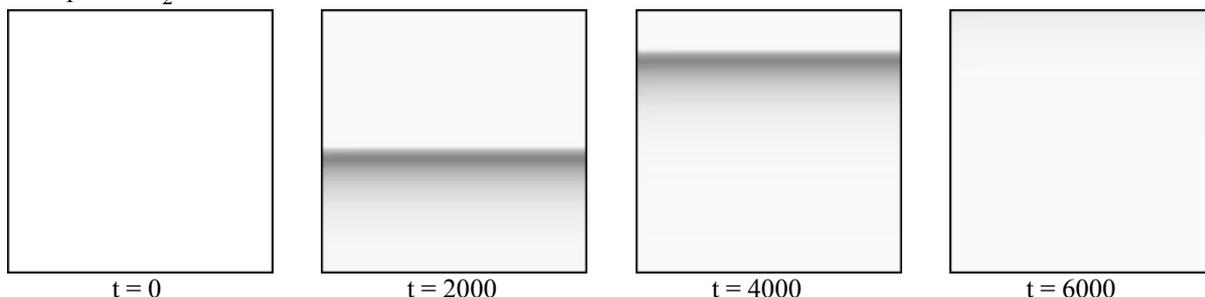


Рис. 4. Эффект «бегущей волны» для $k_1 = 0,12$; $k_{-1} = 0,01$; $k_3 = 0,0032$; $k_{-3} = 0,002$; $k_2 = 1$; $D_1 = 10^{-6}$; $D_2 = 10^{-7}$

Были выполнены расчёты и в цилиндрической геометрии, результаты которых, как и следовало ожидать, не имеют принципиальных отличий от результатов расчётов на пластине.

Результаты численного интегрирования для сферической поверхности. В этом случае сетка численного интегрирования была замкнута сама на себя. Оператор Лапласа в сферических координатах (r, φ, ψ) для $r = R = \text{const}$ имеет вид

$$\Delta \equiv \frac{1}{R^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{1}{(R \cos \varphi)^2} \frac{\partial^2}{\partial \psi^2} - \frac{\operatorname{tg} \varphi}{R^2} \frac{\partial}{\partial \varphi}.$$

Для преодоления особенности оператора при $\cos \varphi = 0$ задавалось достаточно большое удаление от полюса сферы первых узлов сетки на угловое расстояние φ_0 . Следующие шаги по φ принимались равными

$$\Delta \varphi_k = 2\varphi_0 q^k, \text{ где } q \text{ вычислялось из уравнения } 2\varphi_0 \left(\frac{1-q^{N/2}}{1-q} \right) - \frac{2\varphi_0}{2} - \frac{\pi}{2} = 0. \text{ В результате была построена}$$

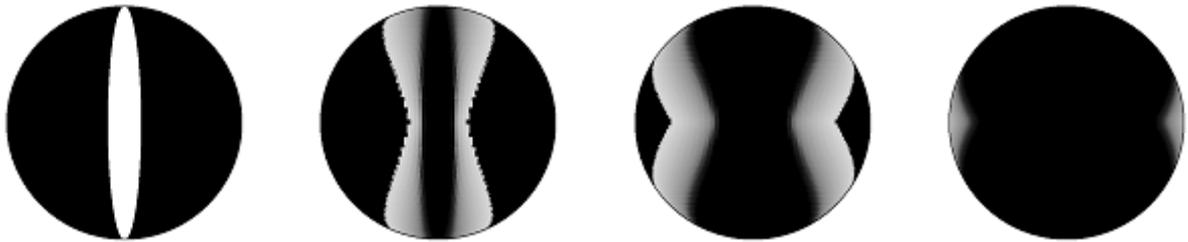
неравномерная по φ и равномерная по ψ сетка численного интегрирования. На этой сетке была получена следующая аппроксимация оператора Лапласа, обеспечивающая второй порядок точности по обеим угловым координатам [11]:

$$\Delta u_{i,j}^k \approx \frac{1}{R^2 \cos(\varphi_i)} \frac{u_{i,j+1}^k - 2u_{i,j}^k + u_{i,j-1}^k}{h_\psi^2} + \frac{1}{R^2} \frac{\frac{2}{1+q} u_{i-1,j}^k - \frac{2}{q} u_{i,j}^k + \frac{2}{q^2+q} u_{i+1,j}^k}{h_{\varphi_i}^2} - \frac{\operatorname{tg}(\varphi_i)}{R^2} \frac{\frac{1}{q+1} u_{i+1,j}^k - \frac{1}{q+1} u_{i-1,j}^k}{h_{\varphi_i}^2}, \text{ где } \varphi_i = \begin{cases} -\pi/2 + 2\varphi_0 \left(\frac{1-q^{i+1}}{1-q} \right) - \varphi_0 \\ \pi/2 - 2\varphi_0 \left(\frac{1-q^{N-i+1}}{1-q} \right) + \varphi_0 \end{cases}, \text{ } h_{\varphi_i} = \begin{cases} 2\varphi_0 q^i, & i < N/2 \\ 2\varphi_0 q^{N-i}, & i > N/2. \end{cases}$$

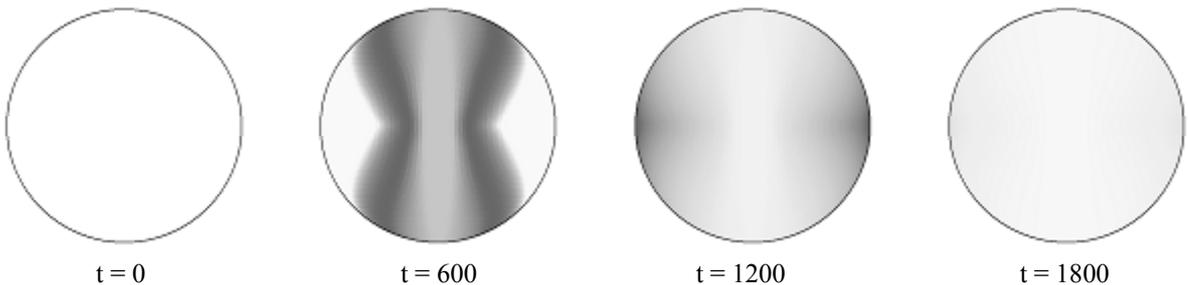
N – число узлов сетки по φ .

На рис. 5. изображены портреты различных фаз реакции и диффузии двух веществ на видимой стороне сферы, начальная концентрация которых задана порогом для вещества x_1 и является нулевой на всей сфере для вещества x_2 . Фронты волны двигаются от меридианного сектора и уходят на обратную сторону сферы, где происходит их взаимная аннигиляция. Состояние системы к концу исследуемого временного интервала стабилизировалось.

Концентрация x_1 :



Концентрация x_2 :



$t = 0$

$t = 600$

$t = 1200$

$t = 1800$

Рис. 5. Эффект «бегающей волны» на видимой стороне сферы для

$$k_1 = 0,09; k_{-1} = 0,01; k_3 = 0,0032; k_{-3} = 0,002; k_2 = 1; D_1 = 10^{-6}; D_2 = 10^{-7}$$

Выражаю глубокую признательность профессору В.И. Быкову за постановку проблемы и за постоянное внимание к работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Быков В.И. Моделирование критических явлений в химической кинетике / В.И. Быков. – М.: Наука, 1988.
2. Барелко В.В. Явления бегущих волн в реакциях глубокого окисления на платине / В.В. Барелко // Проблемы кинетики и катализа. Глубокое каталитическое окисление углеводородов. – М.: Наука, 1981. – № 18. – С. 61-80.
3. Oertzen, A. Standing wave patterns in the CO oxidation on a Pt(110) surface: experiments and modelling / A. Oertzen, H.H. Rotermund, A.S. Mikhailov, G. Ertl // J. Phys. Chem. B. – 2000. – V.104. – P.3155-3178.
4. Peskov, N.V. Mathematical model of reaction rate oscillations on a chain of nm-sized catalyst particales / N.V. Peskov, M.M. Jaeger, N.I. Slinko // J. Chem. Phys. – 2003. – V. 118. – P. 8882-8890.
5. Быков В.И. Моделирование реакции на поверхности катализатора / В.И. Быков, С.Б. Цыбенова, М.Г. Слиньюко // ДАН. – 2003. – Т. 388. – № 6. – С. 769-773.
6. Быков В.И. Механизмы нелинейной диффузии и качественные свойства уравнений «кинетика + диффузия» / В.И. Быков, Г.П. Саркисян // Математические методы в химии: Сб. тезисов V Всесоюз. конф. – Грозный, 1985. – С. 10-11.
7. Пушкарёва Т.П. Параметрический анализ простейшей модели автоколебаний в реакции ассоциации: Препринт / Т.П. Пушкарёва, В.И. Быков / ВЦ СО АН СССР. №13. – Красноярск, 1985.
8. Киселёв Н.В. Анализ двумерной распределенной системы уравнений химической кинетики / Н.В. Киселёв // Вестн. Красноярского гос. техн. ун-та. Вып. 33. – Красноярск, 2004. – С. 87-90.
9. Володин Ю.Е. К теории возникновения пространственно-неоднородных стационарных состояний (диссипативных структур) в гетерогенно-каталитических системах: Препринт / Ю.Е. Володин, В.Н. Звягин, А.Н. Иванова, В.В. Барелко. – Черногловка, 1988.
10. Барелко В.В. Самопроизвольное распространение волны реакции по гладкой поверхности катализатора: Препринт / В.В. Барелко, И.И. Курочка, А.Г. Мержанов, К.Г. Шкадинский. – Черногловка, 1978.
11. Киселёв Н.В. Численное решение системы уравнений химической кинетики на поверхности сферы / Н.В. Киселёв, В.И. Быков // Интеллект-2004. Сб. материалов межрегиональной науч. конф. студентов, аспирантов и молодых учёных. – Красноярск, 2004. – С. 362-365.

CRITICAL PHENOMENA IN “AUTOCATALYTIC OSCILLATOR + DIFFUSION” SYSTEM

N.V.Kiselev

The equation system describing autocatalytic oscillator with diffusion was investigated with use of parametric analysis. Parametric dependencies of uniform steady states were obtained. The equations of bifurcative curves and their graphical representations were constructed. Numerical solutions for simplest geometries (plane, cylinder, sphere) were obtained. They demonstrate appearance of critical phenomena in catalytic systems considered.