

ВЛИЯНИЕ ДИФФУЗИИ, РАЗМЕРА И ГЕОМЕТРИИ ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОГО КАТАЛИЗАТОРА НА СКОРОСТЬ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

В.И.Быков, Н.В.Киселев, В.М.Киселев*

Рассмотрена система уравнений кинетики гетерогенного катализа с учетом локализованной поверхностной диффузии. Показано, что вклад диффузии в усредненную по поверхности кинетику определяется геометрией этой поверхности. Результаты численного интегрирования системы уравнений вида "каталитический осциллятор + диффузия" для различных геометрий твердого катализатора подтвердили этот вывод. Характерное время диффузии выступает в роли параметра бифуркаций каталитической системы.

В последние годы в исследованиях критических явлений гетерогенного катализа широкое распространение получил метод имитационного моделирования (метод статистических испытаний или метод Монте-Карло). Не останавливаясь на несомненных достоинствах этого подхода, которые перечислены, например, в обзоре [1], отметим, что и макрокинетическое описание (метод среднего поля) каталитических процессов своей актуальности не потеряло. Известные особенности метода статистических испытаний позволяют осуществлять имитационное моделирование на объектах, размеры которых не превышают десятки нанометров. Кроме того, проблема перехода от молекулярного уровня к макрокинетическому остается открытой [2]. Если же линейные размеры поверхности катализатора достаточно велики, то целесообразно использовать макрокинетическую теорию, что и подчеркнуто в [1]. В настоящей работе именно в рамках макрокинетического описания исследована зависимость средней скорости реакции с учетом диффузии на поверхности твердого катализатора от геометрии и размеров этой поверхности.

Кинетическая модель "реакция + диффузия". В предположении о локализованной адсорбции диффузионная модель каталитической реакции (модель "реакция + диффузия") может быть записана в виде

$$\dot{x}_i = f_i(\mathbf{x}, z) + D_i(z\nabla^2 x_i - x_i\nabla^2 z), \quad i = 1 \dots n, \quad (1)$$

где $\mathbf{x} = (x_1 \dots x_n)$ - вектор степеней покрытия (относительных концентраций) "подвижных" веществ на поверхности катализатора; $z = 1 - \sum_{i=1}^n x_i$ - доля свободных мест; D_i - коэффициенты диффузии; $f_i(\mathbf{x}, z)$ - функции кинетических зависимостей [3]. Система уравнений (1) должна быть дополнена краевыми условиями, соответствующими геометрии поверхности катализатора. Легко видеть, что вклад диффузии в кинетику реакции пропорционален отношению D_i/L^2 , где L - характерный размер поверхности катализатора.

Стандартный прием для анализа особенностей протекания реакции с учетом диффузии состоит в линеаризации системы (1) вблизи однородного стационарного состояния. В общем случае это приводит к задаче на собственные значения и собственные функции матрицы этой линеаризованной системы [4]. Если решения (1) искать в виде произведения гармонических по времени и по пространственным координатам функций, то линеаризованная система приводит к дисперсионному уравнению, связывающему частоты и волновые числа. В том случае, если в (1) фигурируют всего два интермедиата, а система координат декартова, то анализ, например, условий появления пространственных структур на поверхности катализатора принципиальных трудностей не вызывает [3].

Иная ситуация возникает при увеличении координат вектора \mathbf{x} до трех и более, а также при переходе к сферическим и цилиндрическим координатам. Во-первых, степень дисперсионного уравнения увеличивается до трех и более, во-вторых, системы ортогональных функций на криволинейных поверхностях - это не синусы и косинусы, а сферические или бесселевы функции. Это очень усложняет вид дисперсионного уравнения и его анализ. В этой ситуации проще и технологичней разработать пакет программ для численного интегрирования системы уравнений (1) для разных геометрий поверхности и, задавая конкретные кинетики $f_i(\mathbf{x}, z)$ исследовать поведение каталитической системы в зависимости, скажем, от параметра $\tau = L^2/D$, имеющего смысл характерного времени диффузионного процесса.

*© В.И.Быков, МГТУ им. Баумана (Москва), vbykov@mail.ru; Н.В.Киселев, Красноярский госуниверситет, kiselevskii@rambler.ru; В.М.Киселев, Государственный университет цветных металлов и золота (Красноярск), 2006.

Разностные схемы для различных геометрий поверхности. Система уравнений (1) численно интегрировалась для струны, кольца, квадратной пластины, боковой поверхности цилиндра и для сферической поверхности. Граничные условия для струны, пластины и торцевых краев цилиндра — это условия непротекания [5]. По угловым координатам кольца, поверхностей цилиндра и сферы граничные условия имели вид "замыкания" сетки самой на себя [6]. Была использована следующая аппроксимация оператора Лапласа на пластине, поверхностях цилиндра и сферы:

$$\nabla^2 u_k \approx C_1 \frac{a_1 u_{i-1,j}^k - b_1 u_{i,j}^k + c_1 u_{i+1,j}^k}{(\Delta h_1)^2} - C_2 \frac{a_2 u_{i+1,j}^k - b_2 u_{i-1,j}^k}{2\Delta h_1} + C_3 \frac{a_3 u_{i,j-1}^k - b_3 u_{i,j}^k + c_3 u_{i,j+1}^k}{(\Delta h_2)^2} \quad (2)$$

Здесь: u — это любая компонента вектора \mathbf{x} ; $\Delta h_1, \Delta h_2$ — шаги интегрирования по координатам рассматриваемой поверхности; $a_l, b_l (l = 1, 2, 3)$ — некоторые константы. Значения коэффициентов C_1, C_2, C_3 определены геометрией поверхности. Для пластины размером $L \times L$ эти значения равны $C_1 = C_3 = 1, C_2 = 0$; для боковой поверхности цилиндра $C_1 = C_3 = 1/R^2, C_2 = 0$ (высота цилиндра равна его радиусу R). Для сферической поверхности $C_1 = 1/R^2 \sin^2 \theta_j, C_2 = \text{ctg } \theta_j / R^2, C_3 = 1/R^2$, где R — радиус сферы, θ — полярный угол (коширота). Струне длины L и кольцу радиуса R соответствуют значения $C_1 = C_2 = 0$.

Легко показать, что при построении равномерной по обеим координатам сетки при значениях констант $a_1 = a_2 = a_3 = c_1 = c_2 = b_3 = 1, b_1 = b_2 = 2$ представленная выше аппроксимация оператора Лапласа имеет второй порядок точности для всех перечисленных поверхностей, равно как для струны и кольца. Особо следует рассмотреть сферическую поверхность, поскольку при равномерной и по широте, и по долготе сетке поверхностная плотность узлов неравномерна (максимальна у полюсов и минимальна у экватора сферы). Поэтому был разработан алгоритм построения квазиравномерной сетки, в которой шаг по широте по закону геометрической прогрессии убывает от экватора к полюсам [6,7]. В этом случае аппроксимация оператора Лапласа имеет второй порядок точности по долготе и первый порядок точности по широте (в [7] ошибочно указан второй порядок точности по широте). Численные эксперименты с простыми кинетическими моделями типа "реакция + диффузия" показали, что при достаточно большом числе узлов результаты расчетов по равномерной и по квазиравномерной сетке усредненных по сферической поверхности характеристик практически совпадают.

Очевидно, что устойчивость разностной схемы должна зависеть от шага интегрирования по времени Δt , от шагов сетки $\Delta h_1, \Delta h_2$, от линейных размеров поверхности L и коэффициентов диффузии D_i . Не стремясь к максимальной общности, получим условие устойчивости для случая $\mathbf{x} = (u, w), D_1 = D, D_2 = 0$ с использованием метода Эйлера для интегрирования по времени. Этим предположениям соответствует разностная схема

$$\frac{u_{ij}^{k+1} - u_{ij}^k}{\Delta t} = D \left[(1 - w_{ij}^k) \nabla^2 u_{ij}^k + u_{ij}^k \nabla^2 w_{ij}^k \right] + f_u(u_{ij}^k, w_{ij}^k). \quad (3)$$

Как обычно, решение этого уравнения будем искать в виде

$$u_{ij}^k = \lambda^k u_0 \exp I(a_i h_i + a_j h_j), w_{ij}^k = \lambda^k w_0 \exp I(a_i h_i + a_j h_j), \quad (4)$$

где $I = \sqrt{-1}$, h_i и h_j — шаги сетки по направлениям счетчика i и j . Подставляя (4) в (3), раскрывая операторы Лапласа по (2) для декартовых координат, после несложных преобразований получаем следующее выражение для λ :

$$\lambda = 1 - 4D\Delta t \left[\frac{1}{h_i^2} \sin^2 \left(\frac{a_i h_i}{2} \right) + \frac{1}{h_j^2} \sin^2 \left(\frac{a_j h_j}{2} \right) \right].$$

Устойчивость будет достигнута, если $|\lambda| \leq 1$. Из этого неравенства, ограничивая квадраты синусов единицей, получаем

$$D\Delta t \left(\frac{1}{h_i^2} + \frac{1}{h_j^2} \right) \leq \frac{1}{2}.$$

При выполнении этого неравенства рассмотренная разностная схема является условно устойчивой. Без потери общности можно положить $h_i = h_j$.

В наших расчетах число узлов сетки N^2 и характерное время диффузии $\tau = L^2/D$ задавались изначально, а шаг Δt интегрирования по времени методом Рунге-Кутты определялся из условия $\Delta t < k(\tau/N^2)$, где k — множитель порядка 10^{-1} .

Интегральный вклад диффузии на поверхностях разной геометрии. Диффузионный член в правой части (1) обозначим через F_i и преобразуем его к виду

$$F_i = D_i \left[\nabla^2 x_i + \sum_{j=1}^n (1 - \delta_{ij}) (x_i \nabla^2 x_j - x_j \nabla^2 x_i) \right], \quad (5)$$

где δ_{ij} — символ Кронекера. Рассмотрим среднее значение диффузионного члена на поверхностях S пластины (pl), цилиндра (cyl) и сферы (sph):

$$\bar{F}_i = \frac{1}{S} \iint_S F_i dS. \quad (6)$$

Пусть $\xi, \eta \in [0, L]$ — декартовы координаты поверхности пластины. Граничные условия для пластины — это условия непротекания: $(\partial x_i / \partial \xi)_{\xi=0, L} = (\partial x_i / \partial \eta)_{\eta=0, L} = 0$. Тогда

$$\iint_S \nabla^2 x_i dS = \int_0^L \int_0^L \left(\frac{\partial^2 x_i}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2 x_i}{\partial \eta^2} \right) d\xi d\eta = \int_0^L \left[\frac{\partial x_i}{\partial \xi} \right]_0^L d\eta + \int_0^L \left[\frac{\partial x_i}{\partial \eta} \right]_0^L d\xi.$$

Далее, используя интегрирование по частям, получаем

$$\iint_S x_i \nabla^2 x_j dS = \int_0^L \left[x_i \frac{\partial x_j}{\partial \xi} \right]_0^L d\eta + \int_0^L \left[x_i \frac{\partial x_j}{\partial \eta} \right]_0^L d\xi - \int_0^L \int_0^L \left(\frac{\partial x_j}{\partial \xi} \frac{\partial x_i}{\partial \xi} + \frac{\partial x_j}{\partial \eta} \frac{\partial x_i}{\partial \eta} \right) d\xi d\eta, i \neq j.$$

Первые два интеграла равны нулю в силу граничных условий, а третьему интегралу, как можно видеть из формулы (5), всегда найдется равный по величине и противоположный по знаку. Таким образом, для пластины (равно как и для струны конечной длины) интегральный поверхностный эффект диффузии равен нулю, т.е.

$$(\bar{F}_i)_{pl} = 0. \quad (7)$$

Однако следует подчеркнуть, что условие (7) не противоречит возможности образования пространственно неоднородных состояний (диссипативных структур) на поверхности катализатора, что и подтверждают численные расчеты [2,7].

Рассмотрим теперь поверхность сферы радиуса R . Пусть θ, ϕ — угловые координаты на поверхности сферы, $dS = R^2 \sin \theta d\theta d\phi$ — элемент поверхности. Будем использовать следующее представление оператора Лапласа:

$$\nabla^2 = \frac{1}{R^2 \sin \theta} \left[\frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial}{\partial \phi} \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \right].$$

На поверхности сферы по координате ϕ (по азимуту или долготе) должно выполняться условие замыкания граничных условий: $x_i(\phi, 0) = x_i(\phi, 2\pi)$. Тогда

$$\iint_S \nabla^2 x_i dS = \int_0^{2\pi} \left[\sin \theta \frac{\partial x_i}{\partial \theta} \right]_0^\pi d\phi + \int_0^\pi \frac{1}{\sin \theta} \left[\frac{\partial x_i}{\partial \phi} \right]_0^{2\pi} d\theta.$$

Первый интеграл равен нулю, второй будет отличен от нуля, если есть скачок производной x_i по азимуту ϕ на нулевом меридиане. Далее для краткости скачок функции на нулевом меридиане будем обозначать символом $\langle \rangle_0$. Выражения вида

$$\iint_S x_i \nabla^2 x_j dS = I_1 + I_2$$

интегрируем по частям.

$$I_1 = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} x_i \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial x_j}{\partial \theta} \right) d\theta d\phi = \int_0^{2\pi} \left[x_i \sin \theta \frac{\partial x_j}{\partial \theta} \right]_0^\pi d\phi - \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \sin \theta \frac{\partial x_j}{\partial \theta} \frac{\partial x_i}{\partial \theta} d\theta d\phi, i \neq j.$$

Первый интеграл справа равен нулю, а второму в сумме (5) найдется равный и противоположный по знаку.

$$I_2 = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} x_i \frac{\partial}{\partial \phi} \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial x_j}{\partial \phi} \right) d\theta d\phi = \int_0^\pi \frac{1}{\sin \theta} \left\langle x_i \frac{\partial x_j}{\partial \phi} \right\rangle_0 d\theta - \int_0^\pi \frac{1}{\sin \theta} \int_0^{2\pi} \frac{\partial x_i}{\partial \phi} \frac{\partial x_j}{\partial \phi} d\phi d\theta, i \neq j.$$

Второму интегралу справа в сумме (5) найдется равный и противоположный по знаку.

Итак, для сферической поверхности имеем:

$$(\overline{F}_i)_{sph} = \frac{D_i}{4\pi R^2} \int_0^\pi \frac{1}{\sin \theta} \left[\left\langle \frac{\partial x_i}{\partial \phi} \right\rangle_0 + \sum_{j=1}^n (1 - \delta_{ij}) \left(\left\langle x_i \frac{\partial x_j}{\partial \phi} \right\rangle_0 - \left\langle x_j \frac{\partial x_i}{\partial \phi} \right\rangle_0 \right) \right] d\theta. \quad (8)$$

Из (8) видно, что, во-первых, необходимым условием $(\overline{F}_i)_{sph} \neq 0$ является наличие скачка производной хотя бы одной из компонент вектора \mathbf{x} . Это условие будет выполнено, если, например, на заданной параллели укладывается нечетное число полуволин. Во-вторых, для того, чтобы значение $(\overline{F}_i)_{sph}$ было ограничено, величины скачков производных должны убывать к полюсам не медленнее чем $\sin \theta$. В противном случае из-за логарифмической бесконечности на полюсах интеграл (8) расходится.

Для цилиндрической поверхности радиуса R и высоты L граничные условия имеют вид замыкания по азимуту $x_i(0, \zeta) = x_i(2\pi, \zeta)$ и непротекания на торцах $(\partial x_i / \partial \zeta)_{\zeta=0} = (\partial x_i / \partial \zeta)_{\zeta=L} = 0$ (здесь $\zeta \in [0, L]$ - третья декартова координата). С учетом этих граничных условий для среднего значения диффузионного члена на цилиндрической поверхности имеем

$$(\overline{F}_i)_{cyl} = \frac{D_i}{2\pi R^2 L} \int_0^L \left[\left\langle \frac{\partial x_i}{\partial \phi} \right\rangle_0 + \sum_{j=1}^n (1 - \delta_{ij}) \left(\left\langle x_i \frac{\partial x_j}{\partial \phi} \right\rangle_0 - \left\langle x_j \frac{\partial x_i}{\partial \phi} \right\rangle_0 \right) \right] d\zeta. \quad (9)$$

\overline{F}_i для кольца получается из (9) при условии, что x_i от ζ не зависят.

Таким образом, на пластинчатом и струнном катализаторах интегральный эффект диффузии в модели (1) равен нулю по вычислениям. На сферических и цилиндрических поверхностях, а также на кольце интегральный диффузионный эффект может проявиться, если присутствует (или возникает при определенных условиях) скачок производной по азимуту хотя бы одной из компонент вектора степеней покрытия $\mathbf{x} = (x_1 \dots x_n)$.

Кинетическая модель и условия численного эксперимента. Численный эксперимент был проведен на кинетической модели, отвечающей системе "каталитический осциллятор + диффузия" [3,7]:

$$\begin{aligned} \dot{x}_1 &= 2k_1 z^2 - 2k_{-1} x_1^2 - k_3 x_1 x_2, \\ \dot{x}_2 &= k_2 z - k_{-2} x_2 - k_3 x_1 x_2 + D(z \nabla^2 x_2 - x_2 \nabla^2 z), \\ \dot{x}_3 &= k_4 z - k_{-4} x_3, \\ z &= 1 - x_1 - x_2 - x_3. \end{aligned} \quad (10)$$

Система уравнений (10) без диффузии ($D = 0$) подробно исследована в работах [8] и [3]. При значениях параметров

$$k_1 = 2, 5; k_{-1} = 1; k_2 = 1; k_{-2} = 0, 1; k_3 = 10; k_4 = 0, 0675; k_{-4} = 0, 022$$

эта система имеет единственное и неустойчивое стационарное состояние, возникают автоколебания степеней покрытия x_i и скорости каталитической реакции $w = k_3 x_1 x_2$. Именно с этим набором параметров выполнено численное интегрирование системы (10) в данной работе. Использовались следующие начальные условия: при $t = 0$ $x_1 = x_2 = x_3 = 0, z = 1$, т.е. промежуточные (подвижные) вещества на поверхности катализатора в начальный момент времени отсутствуют. Расчеты показали, что как при отсутствии, так и при наличии диффузии система входит в автоколебательный режим за время порядка половины основного периода колебаний.

В качестве варьируемого параметра в расчетах выступала величина $\tau = L^2/D$ — характерное время диффузии. При больших линейных размерах поверхности катализатора и (или) малом значении коэффициента диффузии ($\tau \rightarrow \infty$) вклад диффузионного члена становится пренебрежимо

малым. В наших расчетах значения τ изменялись в пределах от 10^8 до 1 секунды. Для каждого момента времени t вычислялась средняя по заданной поверхности катализатора скорость реакции $\bar{w}(t) = (k_3/N^2) \sum_{i=1}^{N^2} [x_1(t)]_i [x_2(t)]_i$. Оптимальное (в смысле точности и времени счета) число узлов сетки интегрирования $N^2 = 100 \times 100$ было определено в результате тестовых расчетов. Длина интервала интегрирования по времени t_0 , как правило, составляла 4000-6000 с. Основной период автоколебаний T_0 , описываемых системой уравнений (10), лежит в пределах 120-180 с, изменяясь в зависимости от геометрии поверхности и значения τ . Все полученные временные ряды были подвергнуты спектральному анализу методом максимальной энтропии [9]. Для конца временного интервала вычислялись средние по времени скорости $W = T_0^{-1} \int_{t_0-T_0}^{t_0} \bar{w}(t) dt$ и оценивались средние амплитуды колебаний скорости A_w .

Результаты численного эксперимента и их обсуждение. При ($\tau \rightarrow \infty$) (в нашем случае $\tau = 10^8$) различия в автоколебаниях системы (10) для разных рассмотренных геометрий катализатора не наблюдается. На рис.1 в качестве примера представлены автоколебания средних по поверхности степеней покрытия \bar{x}_1, \bar{x}_2 , скорости реакции \bar{w} (слева) и соответствующие этим колебаниям спектры $S(\nu)$ (справа) на сферической поверхности для $\tau = 10^8$. В частности, устойчивые автоколебания скорости реакции \bar{w} характеризуются наличием двух гармоник с периодами $T_0 = 145$ с (основная) и $T_1 = T_0/2$ (кратная).

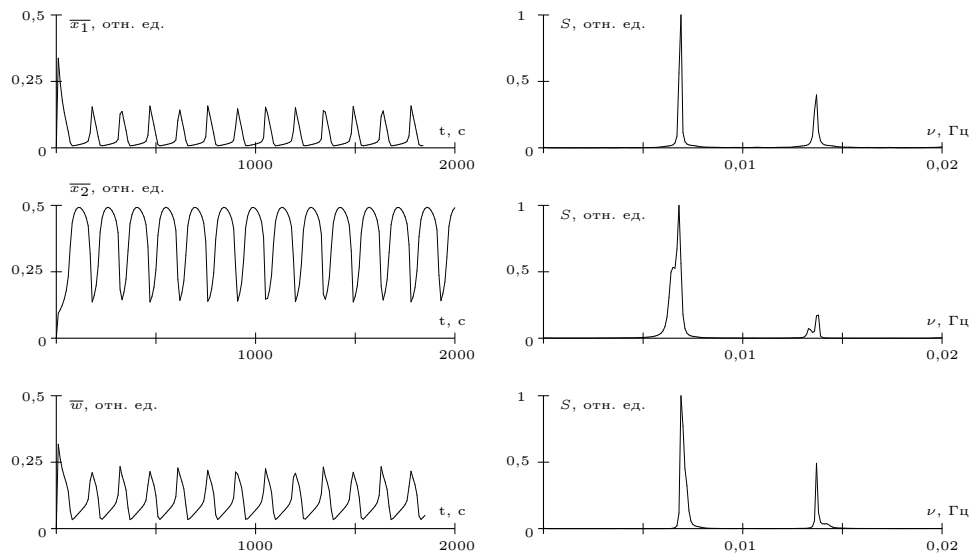


Рис. 1. Автоколебания степеней покрытия \bar{x}_1, \bar{x}_2 , скорости реакции \bar{w} (слева) и соответствующие спектры (справа) для сферической поверхности при $\tau = 10^8$

Наиболее интересные результаты, как и ожидалось, получились для сферической поверхности. Оказалось, что уже для $\tau < 10^6$ автоколебания \bar{w} с течением времени начинают быстро затухать, спектр колебаний становится сложным. Это хорошо видно из рис.2, на котором показаны изменения $\bar{w}(t)$ для сферы при $\tau = 10^4$ и соответствующий спектр.

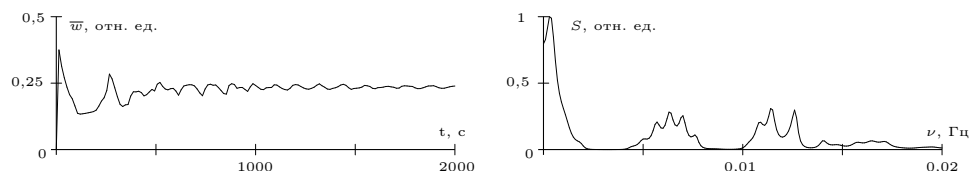


Рис. 2. Колебания скорости реакции \bar{w} (слева) и соответствующий спектр (справа) для сферической поверхности при $\tau = 10^4$

На рис.3 представлены зависимости определенных выше характеристик W и A_w от τ для двух типов поверхностей катализатора: сферы и пластины. Для цилиндра имеет место практически полное совпадение с результатами для пластины. Видно, что средняя скорость реакции на поверхности сферических частиц малого размера возрастает более чем в два раза, автоколебания быстро

затухают. На пластине и на боковой поверхности цилиндра затухания автоколебаний для всех рассмотренных значений τ не наблюдается. В отношении пластины полученный результат находится в полном согласии с условием (7).

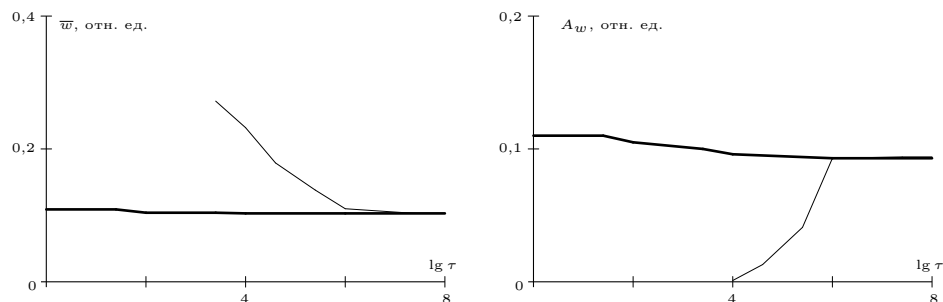


Рис. 3. Зависимости амплитуд колебаний A_w (слева) и средней скорости реакции \bar{w} (справа) от параметра τ . Полу жирная линия соответствует пластине, тонкая линия - сфере

Отсутствие затухания автоколебаний на цилиндрической поверхности можно объяснить тем, что если спектр пространственных колебаний x_i достаточно простой, то в интеграле (9) условию ненулевого скачка производной будет соответствовать узкий интервал радиусов цилиндров и, как следствие, узкий интервал значений параметра τ , внутри которого интегральный эффект диффузии будет отличен от нуля. Поиск этого интервала — достаточно нетривиальная задача, которую технически сложно решить с помощью только численного эксперимента, необходим теоретический анализ спектра пространственных колебаний.

Возвращаясь к сферической поверхности, можно отметить, что на ней всегда найдутся параллели, на которых имеют место ненулевые скачки производных, и интеграл (8), вообще говоря, всегда отличен от нуля. Другое дело, что вклад диффузионного члена в поведение системы (10) становится более заметным с ростом величины τ^{-1} .

Изменения W и A_w в зависимости от τ на струне конечной длины и на кольце принципиально ничем не отличаются от тех, что представлены выше для пластины и цилиндра. На пластине, цилиндре, струне и кольце с уменьшением τ амплитуда автоколебаний не затухает, но заметно изменяется период основной гармоники, что иллюстрирует рис. 4. Можно отметить, что на пластине и цилиндре это изменение происходит практически скачком.

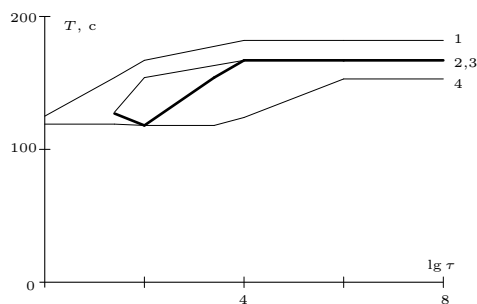


Рис. 4. Зависимости основного периода автоколебаний от параметра τ . Нумерация кривых: 1 — струна, 2 — кольцо, 3 — цилиндр (выделена полужирным), 4 — пластина

Таким образом, характерное время поверхностной диффузии τ в системе (10) выступает в роли параметра бифуркации, изменения которого приводят либо к переходу автоколебательного режима в стационарный (для сферы), либо к изменению периода автоколебаний.

Наконец, нельзя не отметить, что из-за условия устойчивости $\Delta t < k(\tau/N^2)$ необходимое для выполнения расчетов время при $\tau < 1$ становится сопоставимым со временем реализации метода статистических испытаний на микрообъектах.

Авторы благодарят А.В.Костюка за предоставление оригинального и удобного программного продукта для вычисления спектров методом максимальной энтропии.

Список литературы

- [1] ZHDANOV V.P. Monte Carlo simulations of oscillations, chaos and pattern formation in heterogeneous catalytic reactions / V.P.Zhdanov // Surf. Sci. Rep. – 2002. – V. 45. – P. 231-326.

- [2] БЫКОВ В.И. Структуры в адсорбционном слое на поверхности катализатора и их макрокINETическое описание / В.И.Быков, А.А.Татаренко, М.Г.Слинько // Докл. РАН – 2003. – Т. 392, № 5. – С. 645-648.
- [3] БЫКОВ В.И. Моделирование критических явлений в химической кинетике / В.И.Быков. – М.: Наука, 1988. – 263 с.
- [4] ВОЛЬПЕРТ А.И. О пространственно неоднородных решениях нелинейных диффузионных уравнений: препринт / А.И.Вольперт, А.Н.Иванова. – Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1981. – 33 с.
- [5] КИСЕЛЕВ Н.В. Параметрический анализ двумерной модели Тьюринга / Н.В.Киселев // Молодежь Сибири – науке России: сб. материалов межрегион. науч.-практ. конференции. Ч. 1. – Красноярск, 2003. – С. 273-275.
- [6] КИСЕЛЕВ Н.В. Численное решение системы уравнений химической кинетики на поверхности сферы / Н.В.Киселев, В.И.Быков // Интеллект-2004: сб. материалов межрегион. науч. конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. – Красноярск, 2004. – С. 362-365.
- [7] КИСЕЛЕВ Н.В. Критические явления в системе "автокаталитический осциллятор + диффузия" / Н.В.Киселев // Вестник КрасГУ. Сер. физ.-мат. науки – 2005. – Вып. 4. – С. 249-256.
- [8] ХИБНИК А.И. Параметрический портрет каталитического осциллятора: препринт / А.И.Хибник, В.И.Быков, Г.С.Яблонский. – Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1986. – 36 с.
- [9] КИСЕЛЕВ В.М. Неравномерность суточного вращения Земли / В.М.Киселев. – Новосибирск: Наука, 1980. – 160 с.

INFLUENCE OF DIFFUSION, SIZE AND SHAPE OF CATALYST SURFACE UPON REACTION RATE

V.I.Bykov, N.V.Kiselev, V.M.Kiselev

The equations system of heterogeneous catalysis cinetics was considered with localized surface diffusion taken into account. It is shown that influence of diffusion upon mean surface cinetics is based on shape of given surface. Results of numerical integrating of "catalytic oscillator + diffusion" equations system for different shapes of solid catalyst surface had approved that conclusion. Typical diffusion time acts as main bifurcational parameter of catalytic system.