

УДК 541.124

Параметрический анализ нелинейных базовых моделей макрокинетики

Светлана Б. Цыбенова*

Московский гуманитарный педагогический институт,
ул. Садовая-Самотечная 8, Москва, 127051,

Россия

Получена 18.05.2010, окончательный вариант 5.06.2010, принята к печати 20.06.2010

В работе проведен параметрический анализ однородных стационарных состояний для двумерной по пространству модели макрокинетики. В явном виде выписаны бифуркационные кривые кратности и нейтральности таких стационарных состояний. Построен параметрический портрет для модели макрокинетики, отвечающей простейшему автокаталитическому осциллятору.

Ключевые слова: система типа "реакция+диффузия", бифуркации, однородное стационарное состояние, диффузия.

Введение

В данной работе в приближении локализованной адсорбции рассматриваются модели типа "реакция+диффузия" на поверхности катализатора, учитывающие возможность перескока адсорбированных молекул с занятого на свободное соседнее место. Коэффициенты диффузии зависят от степеней покрытия и отражают особенности диффузионного взаимодействия интермедиатов на каталитической поверхности. Кинетика их химического превращения отражается в правых частях соответствующих макрокинетических моделей. Параметрический анализ таких систем основан на процедуре линеаризации в окрестности однородного стационарного состояния [1–6]. Для двумерного оператора диффузии для простейшей нелинейной схемы превращений с автокатализом приведены расчеты, показывающие возможность диффузионной неустойчивости и существенной неоднородности процессов на поверхности катализатора.

В простейшем случае математическое описание диффузии и реакции на поверхности катализатора строится на основе решеточной модели. В качестве поверхности катализатора рассматривается квадратная решетка активных мест Z . Каждое место имеет 4 соседа ближайшего окружения. Соседей более дальних уровней окружения мы пока не рассматриваем, кроме того, предполагаем, что каждый интермедиат X занимает одно активное место Z . Процесс диффузии рассматривается как "перескок" молекулы X с занятого на любое соседнее свободное место. Вероятность этого процесса зависит от степени покрытия активной поверхности адсорбированными молекулами.

*tsybenova@mail.ru

Одномерная модель макрокинетики

Одномерная математическая модель по пространству на каталитической нити может быть записана в виде

$$\frac{\partial x_i}{\partial t} = f_i(x_1, \dots, x_n) + D_i \left(z \frac{\partial^2 x_i}{\partial \xi^2} - x_i \frac{\partial^2 z}{\partial \xi^2} \right), \quad i = 1, 2, \dots, n, \quad (1)$$

где x_i — степени покрытия "подвижных" веществ на каталитической нити; z — доля свободных мест; D_i — коэффициенты диффузии; f_i — функции кинетических зависимостей реакций; ξ — пространственная переменная; t — время. В каждом сечении ξ выполняется закон сохранения, т.е.

$$z = 1 - \sum_{i=1}^n x_i. \quad (2)$$

Система (1), (2) должна быть дополнена краевыми условиями. Например, для концов каталитической нити ($0 \leq \xi \leq \xi_k$) с условиями непротекания имеем

$$\frac{\partial x_i}{\partial \xi} = 0, \quad i = 1, 2, \dots, n, \quad \text{при } \xi = 0, \quad \xi = \xi_k. \quad (3)$$

Двумерная модель макрокинетики

Уравнение двумерной диффузии и реакции на каталитической поверхности имеет вид

$$\frac{\partial x_i}{\partial t} = f_i(\mathbf{x}) + D_i(z\Delta x_i - x_i\Delta z), \quad i = 1, 2, \dots, n, \quad (4)$$

где вектор $\mathbf{x} = (x_1, \dots, x_n)$ концентраций интермедиатов, доля свободных мест z определяется из закона сохранения (2), Δ — оператор Лапласа для плоскости, т.е.

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial \xi_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial \xi_2^2}.$$

В (1), (4) в качестве источниковых членов фигурируют кинетические функции f_i , отвечающие механизму химического взаимодействия интермедиатов. При рассмотрении динамики таких распределенных систем особый интерес представляет случай, когда в качестве кинетической подсистемы выступает триггер или осциллятор. Тогда сочетание распределения в пространстве и нелинейности кинетики приводит к большому разнообразию свойств системы в целом [2].

В качестве примера макрокинетической модели (4) рассмотрим уравнения "реакция+диффузия" для простейшей схемы превращений, допускающей множественность ст.с. и автоколебания в кинетической области [6]:



где Z — свободное место на поверхности катализатора; X , Y — промежуточные вещества. Формальная схема (5) может быть проинтерпретирована, например, как процесс адсорбции-

десорбции некоторого вещества A на металле Me :

- 1) $A + Me \rightleftharpoons MeA$,
- 2) $MeA + 2Me \rightarrow 3Me + A$,
- 3) $A + Me \rightleftharpoons (MeA)^*$,

где MeA , $(MeA)^*$ — две формы адсорбции вещества A на металле (слабо- и прочносвязанная); стадия 2) отражает возможность десорбции A при наличии двух соседних свободных активных мест. В предположении постоянства газовой фазы ($A = const$) относительно промежуточных веществ (MeA , Me) имеем схему превращений (5).

В соответствии с (4) для схемы (5) получаем следующую макрокинетическую модель:

$$\begin{aligned} \frac{\partial x}{\partial t} &= k_1 z - k_{-1} x - k_2 x z^2 + D_1(z \Delta x - x \Delta z), \\ \frac{\partial y}{\partial t} &= k_3 z - k_{-3} y + D_2(z \Delta y - y \Delta z), \end{aligned} \quad (6)$$

где $z = 1 - x - y$; k_i — константы скоростей реакций в схеме (5); D_1, D_2 — коэффициенты диффузии интермедиатов X, Y ; Δ — дифференциальный оператор диффузии на плоскости, т.е.

$$\Delta x = \frac{\partial^2 x}{\partial \xi_1^2} + \frac{\partial^2 x}{\partial \xi_2^2}, \quad \Delta y = \frac{\partial^2 y}{\partial \xi_1^2} + \frac{\partial^2 y}{\partial \xi_2^2}, \quad \Delta z = \frac{\partial^2 z}{\partial \xi_1^2} + \frac{\partial^2 z}{\partial \xi_2^2}. \quad (7)$$

В отсутствие диффузии система (6) в определенной области параметров имеет автоколебательные режимы, которые характеризуются единственным и неустойчивым ст.с. x^*, y^* :

$$\begin{aligned} k_1 z^* - k_{-1} x^* - k_2 x^* (z^*)^2 &= 0, \\ k_3 z^* - k_{-3} y^* &= 0, \\ z^* &= 1 - x^* - y^*. \end{aligned} \quad (8)$$

Анализ устойчивости однородного состояния (8) в распределенной системе (6) может быть проведен стандартным образом. Линеаризация в окрестности x^*, y^* приводит к характеристическому уравнению, корни которого зависят от частот возмущений ω_1, ω_2 по пространственным переменным ξ_1, ξ_2 :

$$u_i(t, \xi_1, \xi_2) = u_i(0, \xi_1, \xi_2) e^{\lambda t} e^{i\omega_1 \xi_1} e^{i\omega_2 \xi_2}, \quad (9)$$

где u_i — отклонение решений системы (6) от однородного стационарного состояния (8).

Коэффициенты характеристического уравнения $\lambda^2 + \sigma \lambda + \Delta = 0$ для системы уравнений (6) записываются в виде

$$\sigma = a_{11} + a_{22} - (D_1 + D_2)(\omega_1^2 + \omega_2^2), \quad (10)$$

$$\Delta = a_{11} a_{22} - a_{12} a_{21} - (a_{11} D_2 + a_{22} D_1)(\omega_1^2 + \omega_2^2) + D_1 D_2 (\omega_1^2 + \omega_2^2), \quad (11)$$

где a_{ij} — элементы матрицы Якоби для кинетических зависимостей системы (6).

Бифуркационные кривые

Выражения для построения кривой нейтральности L_σ ($\sigma = 0$) и кривой кратности L_Δ ($\Delta = 0$) в плоскости двух параметров (k_1, k_{-1}) получены в явном виде:

$$\begin{aligned}
 L_\sigma(k_1, k_{-1}) : \quad & k_{-1}(x_1) = \frac{k_2 z(x_1 - z) - (D_1 + D_2)(\omega_1^2 + \omega_2^2) - k_3 - k_{-3}}{x_1/z + 1}, \\
 & k_1(x_1, k_{-1}(x_1)) = k_2 x_1 z + k_{-1} x_1 / z, \\
 L_\Delta(k_1, k_{-1}) : \quad & k_{-1}(x_1) = \frac{k_2 x_1 z(\alpha + \beta D_2 - k_3) + (\alpha + \beta D_2)(\beta D_1 - k_2 z^2)}{(x_1/z)(\alpha + \beta D_2 - k_3) - \alpha + \beta D_2}, \\
 & k_1(x_1, k_{-1}(x_1)) = k_2 x_1 z + k_{-1} x_1 / z,
 \end{aligned} \tag{12}$$

где $z = (1 - x_1)k_{-3}/(k_3 + k_{-3})$; $\alpha = k_3 + k_{-3}$; $\beta = \omega_1^2 + \omega_2^2$.

Примеры расчетов бифуркационных кривых (L_σ , L_Δ) приведены на рис. 1, 2 при значениях параметров: $k_1 = 0,12$, $k_{-1} = 0,01$, $k_2 = 1$, $k_3 = 0,0032$, $k_{-3} = 0,002$, $D_2 = 10^{-7}$, $\omega_1 = \omega_2 = 1$.

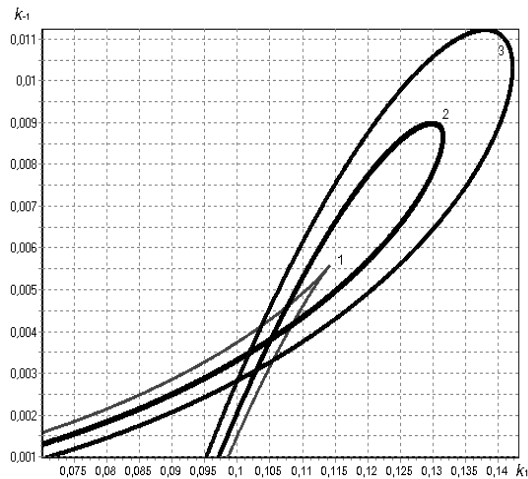


Рис. 1. Кривые кратности на плоскости (k_1, k_{-1}) при D_1 : 1 – 0,0001, 2 – 0,005, 3 – 0,008

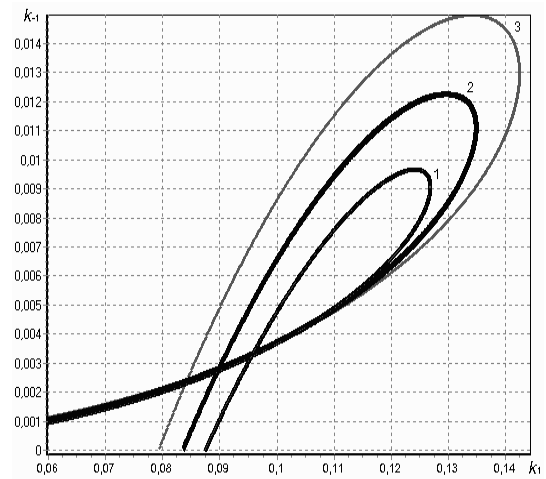
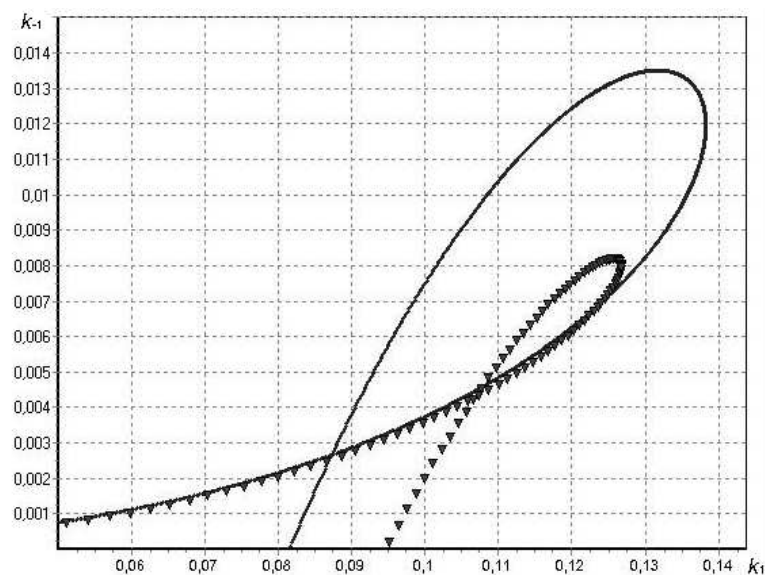


Рис. 2. Кривые нейтральности на плоскости (k_1, k_{-1}) при D_1 : 1 – 0,0001, 2 – 0,005, 3 – 0,01

Кривая нейтральности однородных стационарных состояний (рис. 2), как и для соответствующей сосредоточенной системы, имеет характерную петлю, размер которой существенно зависит от значений параметров исследуемой динамической системы. Кривая кратности однородных стационарных состояний (рис. 1) также может иметь самопересечение, что служит особенностью распределенной системы: при определенных значениях коэффициентов диффузии у кривой L_Δ появляется характерная петля.

Параметрический портрет

Результат построения параметрического портрета модели (6) приведен на рис. 3 при значениях параметров: $k_1 = 0,12$, $k_{-1} = 0,01$, $k_2 = 1$, $k_3 = 0,0032$, $k_{-3} = 0,002$, $D_1 = 10^{-3}$, $D_2 = 10^{-4}$, $\omega_1 = 2$, $\omega_2 = 1$.

Рис. 3. Параметрический портрет на плоскости (k_1, k_{-1})

Взаимное расположение бифуркационных кривых на одной плоскости параметров позволяет выделить подобласти, различающиеся числом и типом устойчивости однородных стационарных состояний. На рис. 3 значения параметров k_i брались такими, чтобы в соответствующей (8) сосредоточенной системе существовали незатухающие осциллирующие режимы.

Заключение

Таким образом, в данной работе реализована программа параметрического анализа однородных стационарных состояний для двумерной по пространству модели макрокинетики. В явном виде выписаны бифуркационные кривые кратности и нейтральности таких стационарных состояний. На данном этапе исследования мы не рассматривали проблему числа и устойчивости неоднородных по пространству стационарных состояний.

Детальный параметрический анализ модели (6) заслуживает отдельного рассмотрения. Здесь мы лишь отметим, что технология параметрического анализа позволяет в плоскостях различных параметров построить бифуркационные кривые, выделяющие области с различным типом динамического поведения системы. Их знание дает возможность предсказывать особенности нелинейных и нестационарных свойств систем "реакция+диффузия".

Автокаталитический характер кинетики для (6) приводит к тому, что устойчивое однородное состояние в сосредоточенной системе при наличии диффузии в распределенной системе может потерять устойчивость, что характеризуется наличием в (6) устойчивых неоднородных решений (диссипативных структур). Эти структуры могут быть стабильными во времени либо периодически меняться, что и отвечает автоволновым режимам на поверхности катализатора. В последнем случае адсорбированные вещества самоорганизуются в кластеры, которые периодически возникают, растут, уменьшаются и исчезают [5, 6].

Работа выполнена при поддержке Федерального агентства по образованию РФ в рамках проекта по аналитической ведомственной целевой программе "Развитие научного потен-

циала высшей школы" (2009–2010 годы), (грант №2.1.1/2104).

Список литературы

- [1] А.И. Вольперт, А.Н. Иванова, Математические модели в химической кинетике, *Математическое моделирование. Нелинейные дифференциальные уравнения математической физики*, М., Наука, (1987), 57–102.
- [2] А.Н. Иванова, Многомерные стационарные и автоколебательные режимы работы химических реакторов (бифуркации коразмерности два при изменении размеров реактора), *Математические методы в химической кинетике*, ред. В.И. Быкова, Новосибирск, Наука, (1990), 96–120.
- [3] Е.С. Куркина, С.М. Макарова, М.М. Слинько, Математическое моделирование автоколебаний скорости реакции окисления окиси углерода на металлических катализаторах, *Математическое моделирование*, **2**(1990), №1, 22–29.
- [4] Е.С. Куркина, А.В. Малых, Исследование уединенных бегущих волн в одной четырехкомпонентной модели типа реакция-диффузия, *ЖВМ и МФ.*, **41**(2001), №10, 1597–1609.
- [5] В.И. Быков, С.Б. Цыбенова, М.Г. Слинько, Динамика проточного реактора неполного перемешивания, *Докл. РАН*, **380**(2001), №5, 649–651.
- [6] В.И. Быков, С.Б. Цыбенова, М.Г. Слинько, Моделирование реакции на поверхности катализатора, *Докл. РАН*, **388**(2003), №6, 769–773.

The Parametric Analysis of Basic Macrokinetic Models

Svetlana B. Tsybenova

Parametric analysis of 2D nonlinear mathematical model steady states is made. The bifurcation curves multiplicity and stability are constructed. Parametric portrait of dynamical system is calculated.

Keywords: system "reaction+diffusion", bifurcation, homogenous steady state, diffusion.