Autokatalizátor elvonásának hatása frontreakciókra

Doktori (PhD) értekezés tézisei

Jakab Éva

Témavezetők: Dr. Horváth Dezső és Dr. Tóth Ágota

Szegedi Tudományegyetem

Szeged, 2004

1. Bevezetés

Autokatalitikus reakciók tér- és időbeli lejátszódása során kémiai frontok képződnek. Doktori dolgozatomban azt tanulmányoztuk, hogy a reakcióban keletkező autokatalizátor egy részének a rendszerből egy további reverzíbilis, illetve irreverzíbilis reakciólépéssel történő elvonása milyen hatással van a frontok tulajdonságára. Az elméleti munka két fő jelenséget ölel át: az elvonás a homogén reaktáns elegyben haladó síkfront stabilitásvesztését okozza, amely során egy időben és térben változó, a front terjedési irányára merőlegesen kialakuló, előrehaladó és lemaradó részekből álló cellás front jön létre. Háromdimenziós térben indított gömbfrontot ugyanakkor megállíthat és egyben stabilizálhat is az autokatalizátor elvonása. A zárt rendszerben lejátszódó reakciókban a front előtti oldat instabil állapotban van, amely a reakció nyílt reaktorban történő futtatásával stabilizálható. A reakció-diffúzió rendszerekben kialakuló laterális instabilitás nyílt, bistabil rendszerben történő vizsgálatához ugyanakkor segítséget nyújhat olyan reakció alkalmazása, amelyben a kialakuló cellák mérete kisebb, mint az eddig tanulmányozott zárt rendszerekben. Kísérletileg ezért megvizsgáltuk, hogy a hőmérséklet változtatásával hogyan befolyásolható a laterális instabilitás.

A laterális instabilitás kialakulásához szükséges feltételek az eddig közölt kísérleti és elméleti eredmények alapján a következők: az autokatalitikus reakcióra vonatkozó empirikus sebességi egyenletben az autokatalizátor részrendjének egynél nagyobbnak kell lennie, valamint az autokatalizátornak lassabban kell diffundálnia, mint a reaktánsoknak. Az eddig vizsgált laterális instabilitást mutató kísérleti rendszerekben az autokatalizátor diffúzióállandója azonos nagyságrendű, vagy nagyobb volt, mint a reaktánsé. A kísérletek során ezért az autokatalizátor reverzíbilis részleges megkötésével csökkentették le az autokatalizátor diffúzióját, melyet látszólagos diffúzióállandó csökkenésnek neveztek el. Elsőként a jodát–arzénessav rendszerben történt a laterális instabilitás kísérleti vizsgálata, majd a savkatalizált klorit–tetrationát rendszerben alkalmazott jóval hatékonyabb autokatalizátor immobilizálás mellett, tanulmányozták a celluláris frontokat két és három térbeli dimenzió esetén is. Minden olyan hatás, amely befolyásolja a részecskék mozgását a közegben megváltoztathatja a reakciófront stabilitását, ezért ha az autokatalitikus reakcióban töltéssel rendelkező részecskék vesznek részt, az elektromos erőtér alkalmazása miatt fellépő migráció szeparálhatja a komponenseket és laterális instabilitás jelenhet meg olyan diffúziós együttható arányok esetén, amikor az erőtér alkalmazása nélkül stabil lenne a front. Állandó elektromos erőtér alkalmazása mellett azt tapasztalták, hogy az instabilitás megjelenéséhez vezető kritikus diffúziós együttható értéke, a front mögött kialakuló autokatalizátor koncentrációval arányos, tehát meghatározó jelentőségű a laterális instabilitás megjelenésében. A kísérleti rendszerekben alkalmazott részleges megkötés és immobilizálás szintén lecsökkenti a front mögötti autokatalizátor koncentrációt. Mindezek alapján célszerűnek tűnt a kísérleti rendszerek prototípusának tekinthető köbös autokatalitikus modell esetén elméleti és numerikus módszerekkel meghatározni az autokatalizátor reverzíbilis és irreverzíbilis elvonásának a laterális

instabilitásra gyakorolt hatását. Tisztázni próbáltuk melyek azok a paraméterek, amelyek jelentős szerepet játszanak a jelenség kialakulásában.

A metakrilát–csoportokat tartalmazó akrilamid hidrogélben tovaterjedő savkatalizált klorit-tetrationát front laterális instabilitást mutat. A laterális instabilitás kialakulását ebben a rendszerben korábban állandó hőmérsékleten már részletesen vizsgálták, melynek során azt tapasztalták, hogy a szobahőmérsékleten kialakuló mintázatban uralkodóan megjelenő cellaméret a megkötés mértékétől függően 1-2 cm körüli volt. A fenti reakció tanulmányozása folyamatos betáplálású nem kevert tankreaktorban érdekesnek ígérkezik, azonban a cellák viszonylag nagy mérete egy nagyobb, körülményesebben használható reaktor építését vonná maga után, ezért megvizsgáltuk található-e olyan kísérleti paraméter, melynek változtatásával egyszerűen befolyásolható a kialakuló cellák mérete, mely lehetővé tenné optimális méretű reaktor tervezését. A hőmérséklet egyszerűen változtatható és jól szabályozható paraméternek tűnt, melynek növelésétől a cellaméret csökkenését vártuk.

A reakciógömbök a mérnöki tudományokban ismert lánggömbök izoterm, oldatbeli megfelelőinek tekinthetőek. A lángok esetén az exoterm reakcióban felszabaduló hő biztosítja azt a pozitív visszacsatolást, melyet az autokatalítikus reakcióban keletkező autokatalizátor idéz elő az oldatok esetén. A stacionárius reakciógömbök létezésének vizsgálatakor azonban kérdéses volt, hogy a lángok esetében a reakciósebesség exponenciális hőmérsékletfüggése vajon helyettesíthető-e megfelelő rendű autokatalízissel.

2. Felhasznált módszerek

2.1. Modellszámítások során használt módszerek

Nemlineáris dinamikai rendszereket és ezen belül a reakció–diffúzió frontokat leíró differenciálegyenletek túlnyomó többségének nincs analitikus megoldása, ezért sok esetben az egyenletek explicit megoldása nélkül, azok különböző tulajdonságait próbálják meghatározni a differenciálegyenletek kvalitatív elmélete alapján. Ezen módszerek közül a lineáris stabilitásvizsgálatot használtuk a köbös autokatalitikus rendszerben az autokatalizátor elvonása következtében kialakuló laterális instabilitás megjelenésének előrejelzéséhez és a kezdeti mintázathoz rendelhető diszperziós görbék számításához. A másik fontos módszercsoport ezen folyamatok modellezése során a numerikus eljárások alkalmazása: az időtől független egy térbeli dimenziós differenciálegyenlet-rendszert megcélzó vagy relaxációs módszerrel oldottuk meg. Az előbbinél intervallumfelezéssel vagy konjugált gradiensmódszerrel optimalizáltuk a keresett változókat. Az időtől függő két térbeli dimenziós parciális differenciálegyenlet-rendszerek kezdetiérték problémáját explicit Euler-módszer felhasználásával kerestük. Az egyenletek integrálásához a CVODE programcsomagot, a sajátérték-problémák megoldásához a Maple programot alkalmaztuk.

2.2. Kísérleti módszerek

A hőmérséklet laterális instabilitásra gyakorolt hatásának kísérleti vizsgálata plexiből készült, termosztatált reaktorban történt. A reakciófront tér- és időbeli követésére képfeldolgozó rendszerrel (AverPro 2000) összekötött fekete-fehér CCD kamerát (Panasonic WV-BP310/G) használtunk. A front helyzetét a digitalizált képek alapján számítógépes program segítségével határoztuk meg.

3. Új tudományos eredmények

3.1. Az autokatalizátor reverzíbilis és irreverzíbilis megkötésének hatása a laterális instabilitásra

3.1.1. Az irreverzíbilis megkötés hatása

I. *Újszerű peremfeltételek alkalmazásával nagymértékben növeltük a kezdeti mintázatokat jellemző diszperziós görbék lineáris stabilitásvizsgálaton alapuló meghatározásának pontosságát.* [1]

A lineáris stabilitásvizsgálattal meghatározott sajátvektoroktól függő exponenciális koncentrációeloszlásokat vezettünk be a peremeken. Az új peremfeltételek alkalmazásával kapott diszperziós görbék mind a pozitív, mind a negatív növekedési együtthatókhoz tartozó értékeknél rendkívül jó egyezést mutattak a független két dimenziós számítások eredményeivel.

3.1.2. A reverzíbilis megkötés hatása

II. *A lineáris stabilitásvizsgálaton alapuló numerikus módszerek alkalmazásával széles paraméter tartományban feltérképeztük a laterális instabilitás tartományát és diszperziós görbékkel mennyiségileg jellemeztük a kialakuló térbeli szerkezeteket.* [2]

A modellszámítások alapján a komplexképző koncentrációjának növekedése a frontsebesség jelentős csökkenéséhez vezet, mivel lecsökken a szabadon mozgó autokatalizátor koncentrációja, mely a frontsebesség lecsökkenése mellett laterális instabilitás kialakulásához is vezet. A lineáris stabilitásvizsgálaton alapuló számítások eredményeit fázisdiagramokon ábrázoltuk, melyekről leolvasható, milyen paraméter értékek esetén várható stabil síkfront vagy cellás mintázat kialakulása. A klasszikus képnek megfelelő ábrázolásmód szerint a diffúzióállandó–komplexképző koncentráció fázistérben kerestük meg a stabil síkfront tartományát a laterális instabilitástól elválasztó fázishatárokat különböző disszociációs állandó értékekre. A kritikus diffúziós együttható arány—mely a reaktáns és az autokatalizátor diffúziós együtthatójának az a legkisebb hányadosa, amelynél már laterális instabilitás tapasztalható adott komplexképző koncentráció és disszociációs állandó esetén—csökkent a komplexképző koncentrációjának növekedésével. Az instabilitás tartománya kismértékben csökkent a komplex disz-szociációs állandójának növekedésével. Megállapítottuk, hogy laterális

instabilitás kialakulása lehetséges akkor is, ha az autokatalizátor gyorsabban diffundál, mint a reaktáns, ha megfelelő koncentrációban alkalmazzuk a komlexképző ágenst.

III. *Bemutattuk, hogy az autokatalizátor fluxusa határozza meg az instabilitás kialakulását: a diffúziós együttható arányok mellett az autokatalizátor front mögötti koncentrációjának van döntő szerepe az instabilitás kialakulásában.* [2]

Az autokatalitikus reakcióban képződő autokatalizátor egy része reverzíbilis komplexképződés eredményeként immobilis komplex formájában megkötődik, ezért a reakciófront mögött lecsökken az autokatalizátor koncentrációja. Értelemszerűen minél nagyobb a komplexképző koncentrációja és minél kisebb a képződött komplex disszociációs állandója, annál kisebb lesz a front mögött az autokatalizátor-koncentráció, és egyben az autokatalizátor fluxusa is, mely a diffúziós együtthatók hányadosának és az autokatalizátor koncentrációgradiensének szorzata. Az instabilitás kialakulását tehát a diffúziós együttható arányok mellett az autokatalizátor front mögötti koncentrációja határozza meg. Ez a kép jó egyezésben van a korábbi kísérleti, illetve az elektromos erőtér hatását vizsgáló elméleti eredményekkel.

3.2. A hőmérséklet hatása a laterális instabilitásra

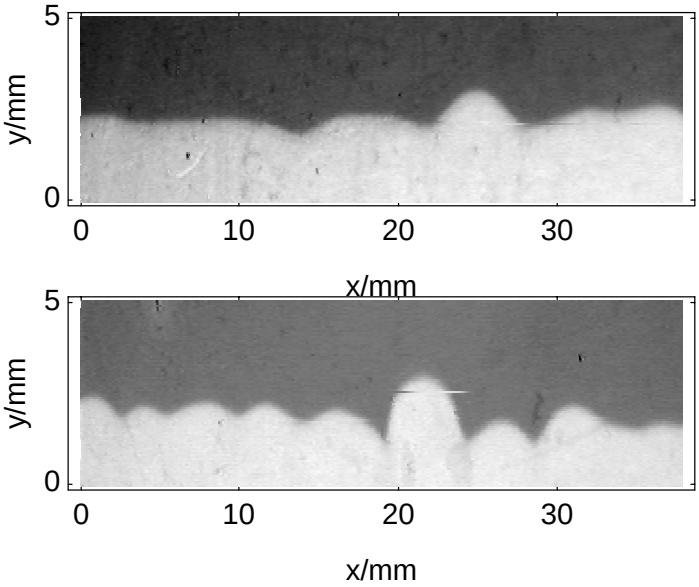
IV. *Kísérletekkel igazoltuk a reakció egyszerű modelljén alapuló feltételezésünket, mely szerint a növekvő hőmérséklettel csökken a cellás szerkezet kialakulásához szükséges idő, valamint a cellaméret, ellenben az instabilitás megjelenése független a hőmérséklettől.* [3]

A metakrilát–csoportokat tartalmazó akrilamid hidrogélben tovaterjedő savkatalizált klorittetrationát frontban kialakuló cellás szerkezet változását vizsgáltuk kísérletileg a hőmérséklet változtatásával 30-55 °C tartományban. Az 1. ábrán is látható, hogy magasabb hőmérsékleten a kialakuló mintázatban uralkodó cellaméret jelentősen csökkent, csakúgy mint a cellák kialakulásához szükséges idő. Az instabilitás megjelenését nem befolyásolta a hőmérséklet változása, mivel csak olyan összetételek esetén tapasztaltunk laterális instabilitást, ahol azt korábban szobahőmérsékleten is kimutatták.

A rendszer egyszerű modelljével jól magyarázhatóak a fenti jelenségek, figyelembe véve a diffúzióállandó Stokes-Einstein egyenlettel és a sebességmeghatározó lépés sebességi állandójának Arrhenius-egyenlettel becsülhető hőmérsékletfüggését. A cellaméretben bekövetkező csökkenést és az időskála rövidülését döntően a sebességi együttható exponenciális hőmérsékletfüggése okozza.

V. *A reakciófrontokat jellemző kísérleti adatok alapján a kialakuló szerkezeteket kvantitatívan leíró diszperziós görbéket határoztunk meg konvekciómentes közegben.* [3]

A kísérletek során a frontok alakját és térbeli helyzetét folyamatosan nyomon követtük megfelelő időnként rögzített felvételek segítségével, melyekből meghatároztuk a képződő cellás



1. ábra. A front képe 35 °C-on az indítástól számított t=82 perc időpillanatban (felül) és 50 °C-on az indítástól számított t = 49 perc elteltével (alul). A sötét rész a reaktánsoknak, míg a világosabb rész a termékeknek felel meg.

szerkezetet alkotó, különböző hullámhosszal rendelkező komponensek időbeli változását leíró diszperziós görbéket. Az elsőként megjelenő cellákat jellemző maximum a hőmérséklet növekedésével a nagyobb hullámszám értékek felé tolódott el, mely a cellaméret csökkenésének felelt meg. A maximumhoz tartozó növekedési együttható szintén jelentősen növekedett a hőmérséklet növekedésével, egyezésben azzal a kísérleti tapasztalattal, hogy a mintázat kialakulásához kevesebb időre van szükség magasabb hőmérsékleten.

3.3. Reakciógömbök numerikus vizsgálata

VI. *Numerikus számításokkal bemutattuk, hogy reakciógömbök létezése csak hatnál magasabb rendű autokatalízis esetén lehetséges és ezen megoldások instabilak a sugárirányú perturbációval szemben.* [4]

Különböző rendű autokatalízis esetén kerestük a rendszert leíró differenciálegyenletek megoldásai közül azokat, melyek megfelelnek a rendszer fizikai tulajdonságaiból adódó peremfeltételeknek: az autokatalizátor koncentráció a gömb középpontjától távolodva folyamatosan csökken és a végtelenben válik nullává, valamint a reakciógömb középpontjában a koncentrációk deriváltjainak értéke nulla. Numerikus módszerekkel bizonyítottuk, hogy az autokatalizátorra vonatkozó öttel egyenlő vagy annál kisebb részrend esetén nem létezik a peremfeltételt kielégítő, időben állandó megoldás. Ötnél nagyobb részrendek esetén a végtelen számú peremfeltételt kielégítő megoldásból mindig létezik egy kitüntetett, gyorsan csökkenő megoldás, mely a sugárirányú távolság reciprokával arányosan tart a végtelen felé. Ezen megoldások mindegyike instabil, azaz ha kismértékben megváltoztatjuk a koncentrációeloszlást, a rendszer nem képes visszatérni kiindulási állapotába.

VII. *Modellszámításokkal kimutattuk, hogy az autokatalizátor irreverzíbilis elvonása stabilizálja a reakciógömböket, melyek jellemzőit adott autokatalízisnél az elvonás rendje és mértéke mellett a komponensek diffúzióállandóinak aránya határozza meg.* [5]

Irreverzíbilis elvonás alkalmazásával különböző diffúziós együttható arányok mellett az instabilis gömbök stabilizálhatóak, azaz, ha a reaktáns, vagy az autokatalizátor koncentrációját kismértékben megváltoztatjuk, bizonyos idő eltelte után a rendszer kiindulási állapotába tér vissza. A legkisebb lehetséges egész autokatalizátor részrend esetén kiszámítottuk a reakciógömbök sugarának változását az elvonás mértékével különböző rendű elvonások esetén. Ha az autokatalizátor részrendje az elvonásban nagyobb vagy egyenlő, mint az autokatalitikus lépésben, akkor az elvonás mértékének növekedésével folyamatosan nő a reakciógömbök sugara. Ennél kisebb rendű elvonásoknál létezik az elvonásnak olyan mértéke, mely felett már nincs reakciógömb, alatta viszont két eltérő sugarú reakciógömb létezik. A kisebb sugarú megoldás minden esetben instabil, míg a nagyobb sugarú reakciógömbök között létezhetnek stabil alakzatok. Az autokatalizátor és a reaktáns diffúziós együtthatójának hányadosát csökkentve egyre nagyobb mértékű elvonások esetén is létezik stabil reakciógömb, azaz növekszik a stabilitás tartománya.

4. Az értekezés témakörében megjelent közlemények

[1]. Á. Tóth, D. Horváth, É. Jakab, J. H. Merkin, S. K. Scott: Lateral instabilities in cubic autocatalytic reaction fronts: The effect of autocatalyst decay, *J. Chem. Phys.*, **2001,** 114, 9947–9952. (IF=3,147)

[2]. É. Jakab, D. Horváth, Á. Tóth, J. H. Merkin, S. K. Scott: The effect of reversible binding of autocatalyst on the lateral instability of reaction fronts, *Chem. Phys. Lett.*, **2001,** 342, 317–322. (IF=2,364)

[3]. É. Jakab, D. Horváth, Á. Tóth: Temperature-controlled cellular fronts, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2002,** 4, 1307–1309. (IF=1,787)

[4]. É. Jakab, D. Horváth, J. H. Merkin, S. K. Scott, P. L. Simon, Á. Tóth: Isothermal flame balls, *Phys. Rev. E*, **2002,** 66, 016207-1–016207-8. (IF=2,235)

[5]. É. Jakab, D. Horváth, J. H. Merkin, S. K. Scott, P. L. Simon, Á. Tóth: Isothermal flame balls: Effect of autocatalyst decay, *Phys. Rev. E*, **2003,** 68, 036210-1–036210-9. (IF=2,235)

5. Előadások és poszterek az értekezés témakörében

1. D. Horváth, **É. Jakab**, Á. Tóth, J. H. Merkin, S. K. Scott: The effect of autocatalyst removal on lateral instability, Gordon Research Conference on 'Oscillations and Dy-

namic Instabilities in Chemical Systems', Bristol, RI, USA, 2000. (poszter)

2. **Jakab É.**, Horváth D., Tóth Á.: Autokatalizátor reverzíbilis megkötésének hatása a laterális instabilitásra, XXIII. Kémiai Előadó Napok, Szeged, 2000. (előadás)

3. D. Horváth, **É. Jakab**, Á. Tóth, J. H. Merkin, S. K. Scott: The effect of autocatalyst removal on lateral instability, Workshop on Nonlinear Chemistry in Complex Reactors, Palermo, 2001. (poszter)

4. **É. Jakab**, D. Horváth, Á. Tóth: Temperature-controlled cellular fronts, European Science Foundation, Project REAKTOR, Workshop 2, Leeds, UK, 2001. (poszter)

5. **É. Jakab**, D. Horváth, Á. Tóth: Temperature-controlled cellular fronts, Faraday Discussion 120, Nonlinear Chemical Kinetics: Complex Dynamics and Spatiotemporal Patterns, Manchester, UK, 2001. (poszter)

6. **É. Jakab**, D. Horváth, Á. Tóth, J. H. Merkin, S. K. Scott, P. L. Simon: Isothermal flame balls, Gordon Research Conference on 'Oscillations and Dynamic Instabilities in Chemical Systems', Oxford, UK, 2002. (poszter)

7. **Jakab É.**: Autokatalizátor elvonásának hatása frontreakciókra, Reakciókinetikai és Fotokémiai Munkabizottság, Balatonalmádi, 2002. (előadás)

6. Egyéb előadások és poszterek

1. **Jakab É.**, Berkesi O., Peintler G., Nagypál I.: A Raman spektroszkópia kvantitatív alkalmazása, XXXIII. Komplexkémiai Kollokvium, Paks, 1998. (előadás)

2. **É. Jakab**, L. Fülöp, G. Peintler, O. Berkesi, I. Nagypál, FT-Raman spectroscopy as a powerful quantitative analytical tool to study equilibria under extreme conditions: the sulphate-hydrogen sulphate case, 7th Austrian-Hungarian International Conference on Vibrational Spectroscopy, Balatonfüred, 1999. (poszter)