

О МОДЕЛИРОВАНИИ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ НА МАКРО И НАНО УРОВНЯХ В ЗАДАЧАХ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ОТРАБОТАВШИХ ГАЗОВ АВТОТРАНСПОРТА

И.А. Онищенко;

**В.Н. Ложкин, доктор технических наук, профессор,
заслуженный деятель науки Российской Федерации.**

**О.В. Ложкина, кандидат химических наук, доцент.
Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России**

Для типовых функциональных элементов каталитических нейтрализаторов обоснована оригинальная методология гетерогенного катализа. Модель предполагает комплексное использование микро (нано) и макро физико-химических представлений химической кинетики. Широкие температурные и концентрационные диапазоны работы автомобильных каталитических нейтрализаторов позволили предположить вероятность протекания процесса по четырем предельным механизмам. Критическим явлением выделяется диффузия в порах активного слоя.

Ключевые слова: автомобиль, отработавшие газы, каталитический нейтрализатор, гетерогенный катализ

ABOUT MICRO (NANO) AND MACRO MODELLING OF CHEMICAL KINETICS ON THE EXAMPLE OF THE CATALYSIS IN BLOCK CONVERTER OF MOTOR TRANSPORT

I.A. Onishchenko; V.N. Logkin; O.V. Logkina.

Saint-Petersburg university of State fire service of EMERCOM of Russia

For standard functional elements of catalytic converters the original methodology of a heterogeneous catalysis is proved. The model assumes complex use of micro (nano) and macro physical and chemical representations of chemical kinetics. Wide temperature and concentration ranges of work of automobile catalytic converters allowed to assume probability of course of process on four limit mechanisms. The critical phenomenon allocates diffusion in a time of an active layer.

Keywords: car, fulfilled gases, catalytic converter, heterogeneous catalysis

Успешное проектирование автомобильных контактных аппаратов требует понимания феноменологии гетерогенного катализа и математического моделирования реальных физико-химических явлений с целью расчета параметров нейтрализации отработавших газов.

Для типовых функциональных элементов (рис. 1) каталитических нейтрализаторов (КН) авторами была обоснована оригинальная методология гетерогенного катализа, сочетающая одновременное комплексное использование микро (нано) и макро моделей химической кинетики.

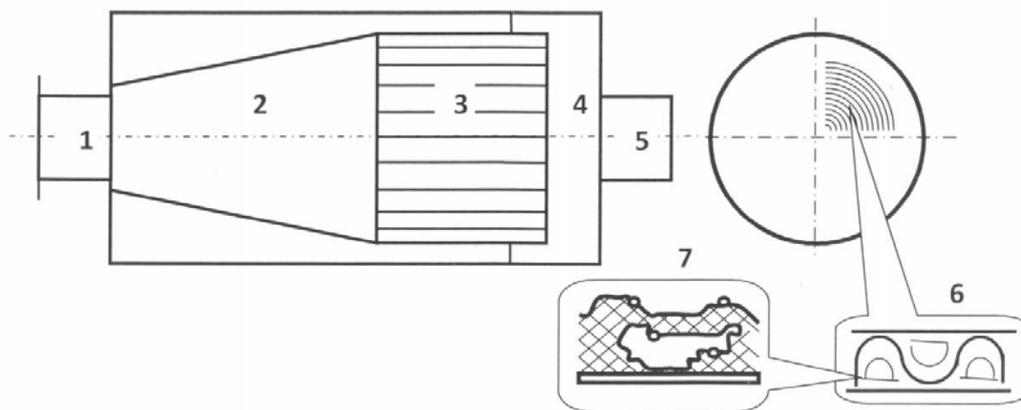


Рис. 1. Схема блочного КН сотовой конструкции:
1 – входной патрубок; 2 – диффузор; 3 – каталитический блок; 4 – полость расширения;
5 – выпускной патрубок; 6 – металлическая фольга (50 мкм); 7 – пористый слой γ - Al_2O_3 ,
на стенках пор которого удерживаются платиновые нано-катализаторы

Каналы («соты») блочного реактора 3 образованы плоскими и гофрированными металлическими листами 6, покрытыми тонким слоем пористого керамического носителя γ - Al_2O_3 с катализатором 7. В каждом канале при течении отработавших газов (ОГ) в продольном направлении происходит перенос вещества и тепла в поперечном направлении от «ядра» потока ОГ к стенкам канала, в пористом слое которого протекает гетерогенная экзотермическая реакция. Таким образом, по аналогии с работами [1, 2] выделяется ряд последовательных физико-химических актов макро и нано размерного масштаба:

- макро физический процесс переноса реагентов и тепла из ядра потока к внешней поверхности пористого слоя катализатора (активному слою);
- диффузия реагентов и тепла в порах активного слоя (в зависимости от поперечного размера пор процесс может моделироваться макро, микро или нано размерным явлением);
- адсорбция реагентов на активных центрах нано-катализаторов 7 (рис. 1);
- гетерогенная каталитическая реакция на активных центрах;
- десорбция продуктов реакций с поверхности активных центров;
- диффузия продуктов реакции и тепла в порах к внешней поверхности катализатора;
- макро физический процесс переноса продуктов реакции и тепла от внешней поверхности катализатора к ядру потока ОГ в канале.

Режим течения ОГ в каналах дозвуковой, их химический состав, концентрация реагентов и температура, в зависимости от частоты вращения, нагрузки, качества топлива, технического состояния двигателя и т.д., изменяются в широких диапазонах значений. В этой связи скорость результирующего процесса нейтрализации вредных веществ ОГ может лимитироваться как доставкой реагентов к активной поверхности катализатора (скоростью диффузии), так и быстротой каталитической реакции.

В практике создания двигателей внутреннего сгорания существует подход оптимизации эксплуатационных параметров для, так называемых, стационарных, по частоте вращения и нагрузке, режимов, в число которых входит и номинальный режим. Таким образом, допускается, что для каждого стационарного режима работы двигателя устанавливается термодинамическое равновесие. Применительно к явлениям в каталитическом реакторе для стационарного режима это будет означать постоянство во времени температуры, концентраций, скоростей переноса массы и тепла и т.д. в каждом из ранее выделенных последовательных

физико-химических актов макро, микро и нано размерного масштаба результирующего процесса.

Проблемным моментом в выстроенной, таким образом, модели гетерогенного катализа является процесс (акт) в каталитическом слое. Действительно, даже и при возможности экспериментального определения величины активной поверхности в пористом слое нельзя считать ее равнодоступной с точки зрения доставки реагирующих веществ и, следовательно, надежно рассчитать скорость каталитической реакции по гетерогенному механизму. Для решения этой проблемы воспользовались методом, предложенным Д.А. Франк-Каменецким и Я.Б. Зельдовичем [3].

По аналогии вводим понятие «эффективного коэффициента диффузии» $D_{эф}$, условно допуская, что в объеме слоя пористого катализатора протекает не поверхностная, а объемная каталитическая реакция. В таком упрощении процесс диффузии во всем объеме слоя катализатора справедливо описать уравнением вида:

$$dc/dt = D_{эф} \cdot \Delta c - W'(c),$$

где c – концентрация вещества в произвольном элементе пористого катализатора; Δ – оператор Лапласа; $W'(c)$ – назовем «эффективной скоростью» химической реакции, определяемой массой реагирующего вещества, отнесенного к единице объема и единице времени по кинетическому уравнению n -го порядка $W'(c) = k'c^n$, где k' – константа «якобы» объемной (по аналогии, «псевдообъемной») химической реакции.

Для стационарного процесса ($dc/dt=0$), представления активной поверхности плоскостью («полубесконечная пластина») скорость результирующего процесса:

$$\left(\frac{dm}{dt}\right) = \sqrt{\frac{2}{n+1} D_{эф} \cdot k' \cdot c_1^{n+1}}.$$

Здесь dm/dt , в терминологии аналога [3], – «макроскопическая» скорость нейтрализации (масса прореагировавшего вещества на единице доступной активной поверхности (в работе [3] рекомендуется отличать от всей пористой поверхности слоя катализатора) в единицу времени; C_1 – концентрация у слоя.

Широкие температурные и концентрационные диапазоны работы автомобильного КН позволили предположить вероятность протекания результирующего процесса по четырем предельным механизмам (рис. 2).

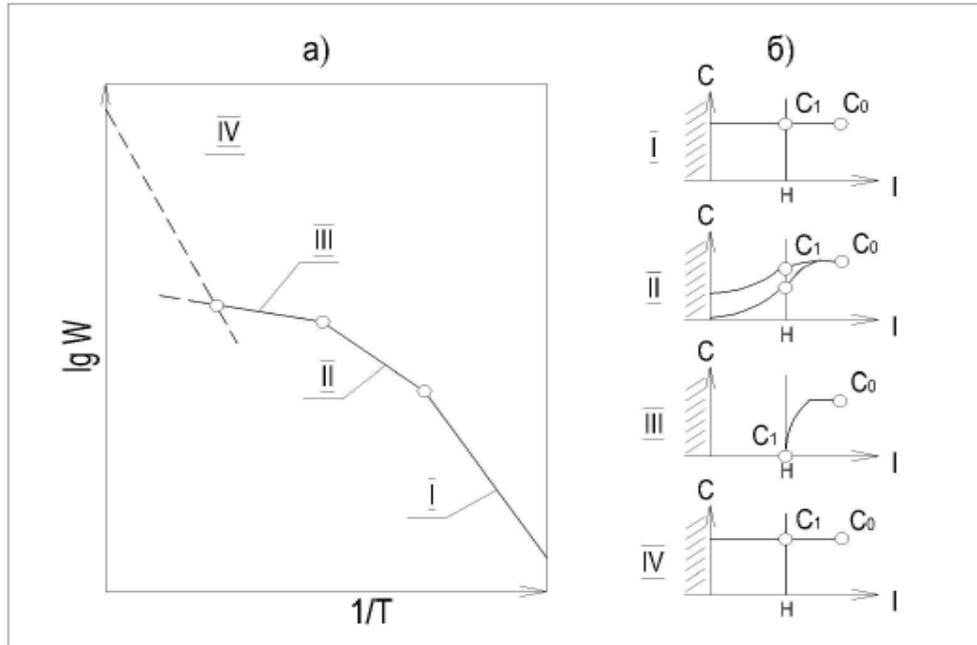


Рис. 2. Вероятные области протекания процесса нейтрализации ОГ в каналах сотовой матрицы КН СУ ПА:
 l – нормаль, восстановленная к стенке (заштрихована) канала;
 H – глубина пористого слоя катализатора

Для реакций 1-го порядка:

$$\left(\frac{dm}{dt}\right) = \left[\left(\frac{Nu_D \cdot D}{d_{экв}} \sqrt{D_{эф} \cdot k^l} \right) / \left(\frac{Nu_D \cdot D}{d_{экв}} + \sqrt{D_{эф} \cdot k^l} \right) \right] \cdot c_0,$$

где Nu_D – диффузионный критерий Нуссельта, определяемый гидродинамикой течения ОГ в канале; D – коэффициент диффузии в объеме; $d_{экв}$ – характерный линейный размер, эквивалентный диаметру канала матрицы КН; c_1 – концентрация реагирующего вещества у поверхности активного слоя со стороны ядра потока ОГ; c_0 – концентрация реагирующего вещества в «ядре» потока ОГ:

1. При $\frac{Nu_D D}{d_{экв}} \gg \sqrt{D_{эф} \cdot k^l}$ и $L \gg H$,

где $L = \sqrt{\frac{D_{эф}}{k^l} \cdot c_1^{n-1}}$ – глубина проникновения реакции внутрь пористого слоя; H – толщина пористого слоя – «внутренняя кинетическая область».

2. При $\frac{Nu_D D}{d_{экв}} \gg \sqrt{D_{эф} \cdot k^l}$ и $H \gg L \gg \delta$, где δ – средний диаметр отдельных пор – «внутренняя диффузионная область».

3. При $\sqrt{D_{эф} \cdot k^l} \gg \frac{Nu_D \cdot D}{d_{экв}}$ скорость суммарного процесса определяется диффузией в объеме – «внешняя диффузионная область».

4. Наконец, при $LS\delta$ и $\frac{Nu_D \cdot D}{d_{экв}} \gg k$, где k – «истинная» константа скорости реакции на поверхности – «внешняя кинетическая область».

Литература

1. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. М.: Наука, 1986. 304 с.
2. Рабочие характеристики каталитических конвертеров с керамическими и металлическими носителями // Химия в интересах устойчивого развития. 1997. № 5. С. 303–310.
3. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987. 502 с.