

# УТОЧНЕННАЯ АНАЛИТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ КАТАЛИЗА ОТРАБОТАВШИХ ГАЗОВ В УСЛОВИЯХ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР

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

**И.А. Онищенко;**

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

Приводится аналитическая модель и метод расчета процесса окисления газов в блочном автомобильном нейтрализаторе. Метод позволяет определить граничные условия физико-химического процесса, влияние диффузии в пористом катализаторе и его эффективность, тепловые эффекты окисления монооксида углерода, углеводородов и сажи. Модель является теоретической основой для прогнозирования пожароопасной работы автомобильных нейтрализаторов при низких температурах в Арктике.

*Ключевые слова:* двигатель, нейтрализатор, окисление газов, тепловой эффект, пожарная опасность, аналитическая модель

## IMPROVED ANALYTICAL MODEL OF NEUTRALIZATION OF EXHAUST GASES AT LOW TEMPERATURES

V.N. Lozhkin; I.A. Onishchenko; O.V. Lozhkina.  
Saint-Petersburg university of State fire service of EMERCOM of Russia

An analytical model and a method for calculating the oxidation of gases in a block automotive neutralizer are given. The method makes it possible to determine the boundary conditions of the physicochemical process, the effect of diffusion in the porous catalyst and its efficiency, the thermal effects of oxidation of carbon monoxide, hydrocarbons and soot. The model is the theoretical basis for predicting the fire dangerous operation of automotive neutralizers at low temperatures in the Arctic.

*Keywords:* engine, neutralizer, gas oxidation, thermal effect, fire hazard, analytical model

Расчетное исследование пожароопасных режимов работы каталитического нейтрализатора (КН) отработавших газов (ОГ) в условиях низких температур окружающей среды [1] с анализом диапазона изменения температуры и концентраций веществ в КН позволили авторам [2] обосновать гипотезу возможного протекания процесса гетерогенного катализа по четырем предельным механизмам, ранее предложенным Д.А. Франк-Каменецким [3] и развитым Г.К. Боресковым [4] для гранулированного катализатора.

В условиях аномально холодного климата Арктики для блочного автомобильного КН вероятно ожидать протекание результирующей химической реакции под влиянием «торможения» диффузии реагирующих веществ ОГ в порах активного слоя [2].

В настоящей работе приводятся результаты теоретического и на его основе экспериментально-расчетного исследования этого важного, для практики, физико-химического явления применительно к авторской моноблочной конструкции КН пожарного автомобиля [5].

### **Обоснование физической и математической модели для оценки эффективности процесса катализа**

Модель разработана для квазистационарного режима работы двигателя при постоянной нагрузке и частоте вращения коленчатого вала, когда можно допустить, что

в реакторе КН устанавливается термодинамическое равновесие при постоянстве во времени значений температуры, концентраций реагирующих веществ, скоростей переноса массы и тепла (диффузии) в порах активного слоя катализатора.

Согласно зависимости Аррениуса, проанализированной в работе [2], скорость химической реакции гетерогенного катализа рассчитывается в предположении одинаковой доступности всей активной поверхности катализатора, что маловероятно для реального процесса доставки реагирующих веществ к внутренней поверхности извилистых (нерегулярных) каналов пор.

Эта проблема методически решается путем введения понятия «эффективного коэффициента диффузии»  $D_{эф}$  с условным допущением того, что в объеме слоя пористого катализатора проходит объемная, а не поверхностная реакция [4]. В данном методическом упрощении реального процесса диффузии скорость контактной реакции для всего объема катализатора в моноблочном конверторе (КН) можно представить уравнением:

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

где  $c$  – концентрация реагирующего вещества в пористом слое КН;  $\Delta$  – оператор Лапласа  $W'(c)$  – «эффективная скорость» химической реакции, определяемая количеством реагирующего вещества в единицу времени в единице объема, по кинетическому уравнению  $n$ -го порядка:

$$W'(c) = k' \cdot c^n,$$

где  $k'$  – константа «якобы» объемной (по аналогии с [3], – «псевдообъемной») химической реакции.

Таким образом, для реальной контактной реакции, протекающей в КН при существенном влиянии процессов переноса тепла и вещества в порах катализатора, нанесенного на стенки каналов блока, решение поставленной задачи определения эффективности катализа и, следовательно, тепловыделения (тепловой напряженности – пожарной опасности) сводится, по сути, – к расчету степени использования ( $\eta$ ) пористого слоя КН. По определению [3] коэффициент эффективности ( $\eta$ ) есть соотношение наблюдаемой скорости реакции к ее значению, которое достигается (в предположении абсолютной доступности поверхности пор «без диффузионного торможения») для всего слоя катализатора. Предполагаем, что концентрация реагирующих веществ и температура в порах катализатора имеют такие же значения, как и на его поверхности [5, 6].

Допускаем, что перенос реагирующих веществ и продуктов реакции внутри пористого слоя из-за малого поперечного сечения пор может осуществляться с помощью молекулярно-конвективной, Кнудсена (при взаимодействии с поверхностью пор) и Фольмера (вдоль поверхности пор) диффузии молекул. В случае если поперечный размер поры больше среднего расстояния свободного пробега молекул (для близкого к атмосферному давлению,  $10^{-7}$  м), то следует рассматривать молекулярно-конвективный механизм переноса ( $D_{мол}$ ). В самых маленьких порах, у которых диаметр в разы меньше средней длины свободного пробега молекул, протекание переноса будет отвечать механизму Кнудсена, для которого коэффициент диффузии вычисляется с помощью выражения [4]:

$$D_{кн} = 97 \cdot r \sqrt{T/M},$$

где  $r$  – радиус поры, м;  $T$  – температура ОГ, К;  $M$  – молекулярная масса реагирующего вещества.  $D_{кн}$  имеет размерность  $\text{м}^2/\text{с}$ .

В отличие от молекулярно-конвективной диффузии при механизме Кнудсена коэффициент диффузии одного компонента не будет находиться в зависимости от природы других веществ ОГ и от создаваемого давления в реакторе КН. Для области перехода

с торможением движения молекул как со стороны стенок пор, так и от соседних молекул, для расчета коэффициента диффузии используем выражение [4]:

$$1/D = 1/D_{\text{кн}} + 1/D_{\text{мол.}}$$

Помимо рассмотренных механизмов диффузионных процессов, может быть и двумерная миграция адсорбированных молекул вдоль стенок капилляров (диффузия Фольмера), значение которой можно оценить по методологии [4]. Но, как указывается в этой же работе, серьезным барьером для передвижения молекул вдоль поверхности окажется высокая энергия активации и высокая энергетическая неоднородность реальной каталитической поверхности в КН.

При оценке протекания процесса диффузии не в отдельно взятом капилляре, а в каталитическом слое стенки канала, надо применять уже рассмотренную [1, 2] квазигомогенную модель с эффективным коэффициентом диффузии  $D_{\text{эф}} = \frac{D\varepsilon}{\xi}$ , где  $\varepsilon$  – параметр пористости в слое катализатора;  $\xi$  – показатель, характеризующий извилистость пути мигрирующей молекулы в капиллярах, а также диффузионное торможение в связи с расширением и сужением пор. Данные многочисленных исследований, которые были проанализированы в работе [4], указывают на то, что значения коэффициента  $\xi$  находятся в пределах 2 ... 8.

В таком феноменологическом представлении физики диффузии реагирующих веществ формируется математическая модель результирующего процесса гетерогенного катализа в форме уравнений, описывающих одновременное протекание процессов массопереноса и химической реакции в активном слое пористого носителя КН. При этом реагирующие вещества и продукты реакции перемещаются в слое в противоположных направлениях. Для упрощения представляем трапецеидальную (или треугольную) форму канала пористого слоя катализатора в развернутом виде до плоской поверхности (пластины). При данных условиях одна из сторон пластины с пористой структурой взаимодействует с ОГ, а другая сторона, обращенная к металлической фольге, и боковые поверхности не омываются ОГ. В теории такую пластину называют бесконечной (или полубесконечной) [4]. Такая модель вполне адекватна, так как толщина активного слоя  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  несравнимо меньше площади внутренней поверхности каналов моноблока.

Рассмотрим пример с каталитической реакцией первого порядка, протекающей в слое  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Ввиду малости концентраций реагирующих веществ и продуктов реакций [1, 2], возможно не учитывать конвективный перенос компонентов (стефановский поток) и неравенство значений коэффициентов переноса. Исходное дифференциальное уравнение для квазигомогенной модели примет вид:

$$D_{\text{эф}} \frac{d^2 c}{dl^2} = k' c \quad (1)$$

с граничными условиями  $c=c_l$  (при  $l=L$ );  $\frac{dc}{dl} = 0$  (при  $l=0$ ), где  $k' = k \cdot S_v$  – константа скорости реакции, отнесенная к единице общего объема активного слоя каналов;  $S_v$  – поверхность пор,  $\text{м}^2/\text{м}^3$  для всего объема пористого слоя;  $c_l$  – концентрация реагента у наружной поверхности слоя;  $l$  – координата по нормали к поверхности (расстояние от изолированной стороны слоя);  $k$  – константа скорости реакции, определяемая зависимостью Аррениуса;  $L$  – толщина слоя;  $dc/dl$  – градиент изменения концентрации.

Роль внутридиффузионных процессов в слое катализатора определяем безразмерным параметром Тиле (модуль Тиле):

$$\psi = L \sqrt{\frac{k'}{D_{\text{эф}}}}$$

Для реакции первого порядка параметр «модуль Тиле» не зависит от концентрации и уравнение (1) принимает следующий вид:

$$\frac{d^2 c}{dx^2} = \psi^2 c, \quad (2)$$

где  $x = l / L$ .

Граничные условия:  $c=c_1$  (при  $x=1$ );  $dc/dx=0$  (при  $x=0$ ).

Решение уравнения (2) определяется в виде функции  $c(x)$ . Для вычисления наблюдаемой (макроскопической) скорости реакции в слое катализатора необходимо провести интегрирование этой функции по безразмерной координате  $x$ :

$$\left(\frac{dm}{dt}\right) = W_H = \int_0^1 k' \cdot c(x) dx,$$

для эффективности пористого катализатора будем иметь:

$$\eta = \frac{W_H(c)}{W_K(c_1)} = \frac{\int_0^1 k' \cdot c(x) dx}{k' \cdot c_1}. \quad (3)$$

Решение уравнения (3) для полубесконечной пластины [4] представляет собой:

$$\eta = th \psi / \psi,$$

где  $th \psi$  – гиперболический тангенс модуля Тиле.

Если определяющий размер в модуле Тиле взять как отношение объема активного слоя в канале  $V_c$  к его наружной поверхности  $S_c$ , то:

$$\psi = \frac{V_c}{S_c} \cdot \sqrt{\frac{k'}{D_{\text{эф}}}}.$$

По аналогии с работой [4] отношение концентраций внутри слоя и у поверхности записываем выражением:  $c/c_1 = ch(\psi x) / ch(\psi)$ , где  $ch$  – функция гиперболического косинуса.

Для градиента концентраций, выписанного в нормализованной форме, будет справедливым выражение:

$$\frac{d(c/c_1)}{dx} = \psi \left[ \frac{sh(\psi x)}{ch(\psi)} \right] = \psi [(c/c_1)^2 - (c_i/c_1)^2]^{1/2},$$

где  $c_i$  – концентрация в центре слоя;  $sh$  – функция гиперболического синуса.

Для кинетического уравнения не первого порядка в правую часть уравнения (1) нужно вместо  $k'c$  вписать реальную кинетическую функцию, выразив ее через компоненту, находящуюся в недостатке по отношению к стехиометрии, так как концентрация этого вещества по глубине слоя будет изменяться сильнее. В таком случае решение сводится к однокомпонентной диффузии, и при переходе от уравнения (1) к уравнению (2) в качестве модуля Тиле по аналогии с работой [4] окончательно будем использовать выражение:

$$\psi = L \sqrt{\frac{W(c)}{D_{\text{эф}} \cdot c}}.$$

Для расчета констант реакций окисления в соответствии с уравнением:

$$k = z_k \cdot \exp(-E/RT)$$

кинетические константы (энергия активации  $E$ , Дж/моль и значения предэкспоненциального множителя зависимости Аррениуса  $z_k$ , сек<sup>-1</sup>) для окислительной реакции СО (окси углерода) во влажном и сухом состоянии, СН<sub>4</sub> (метана) и С<sub>3</sub>Н<sub>8</sub> (пропана) целесообразно назначать на основании анализа большого экспериментального материала, приведенного в работе [6].

Как было отмечено ранее, эффективность катализа и, следовательно, тепловыделения (тепловой напряженности – пожарной опасности) будет напрямую зависеть от степени использования ( $\eta$ ) пористой структуры катализатора  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, то есть от конструкции КН, а температурный потенциал, развиваемый экзотермической окислительной реакцией в слое катализатора  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $\Delta T$ , °С), будем определять на основе эксперимента в соответствии с уравнением:

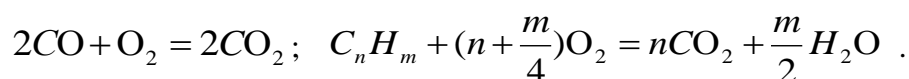
$$D_{эф} \frac{dc}{dl} \cdot \Delta H = \lambda \frac{dT}{dl}$$

После интегрирования выражение приобретает вид:

$$\Delta T = T - T_1 = \frac{(-\Delta H) \cdot D_{эф}}{\lambda} (c_1 - c),$$

где  $T$  – температура активного слоя в произвольной точке, К;  $c$  – концентрация активного вещества (реагента) в этой точке с произвольной температурой активного слоя, моль /м<sup>3</sup>;  $\Delta H$  – изменение энтальпии вследствие экзотермичности окислительной реакции, кДж/моль;  $\lambda$  – коэффициент тепловой проводимости пористого катализатора, Вт/(мК);  $c_1$  и  $T_1$  – значения концентрации и температуры на внешней поверхности активного слоя  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Реальный химизм окислительного процесса в слое  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> сложен из-за взаимодействия между собой промежуточных продуктов реакции. Упрощая, будем считать результирующий процесс протекающим по схемам:



Из-за малого количества окиси углерода и углеводородов в ОГ по отношению к воздуху и отсутствия сведений по физическим константам для сложного газа, каким являются ОГ двигателей внутреннего сгорания, полагаем процесс диффузии в среде ОГ эквивалентным процессу диффузии в воздухе при таких же физических условиях.

### **Результаты экспериментально-расчетного исследования на основе разработанной модели**

Для получения необходимых данных об эффективности и термической напряженности работы КН на разных нагрузочных и скоростных режимах работы двигателя была оборудована экспериментальная установка, схема которой показана на рисунке. Результаты измерений и расчетов даны в таблице.

При испытаниях для измерения температуры ОГ в выпускной трубе и КН были установлены термопары. Отбор ОГ на анализ их дымности ( $D$ , %) и токсичности ( $C_{CO}$ , млн<sup>-1</sup>,

$C_{CO}$ ,  $\text{млн}^{-1}$ ) производился из вставки, в которую были вмонтированы пробоотборные зонды. Было предусмотрено измерение температур в реакторе КН термомпарами. Противодавление, которое создавалось в КН, измерялось с помощью пьезометра. Температуры определялись потенциометром.

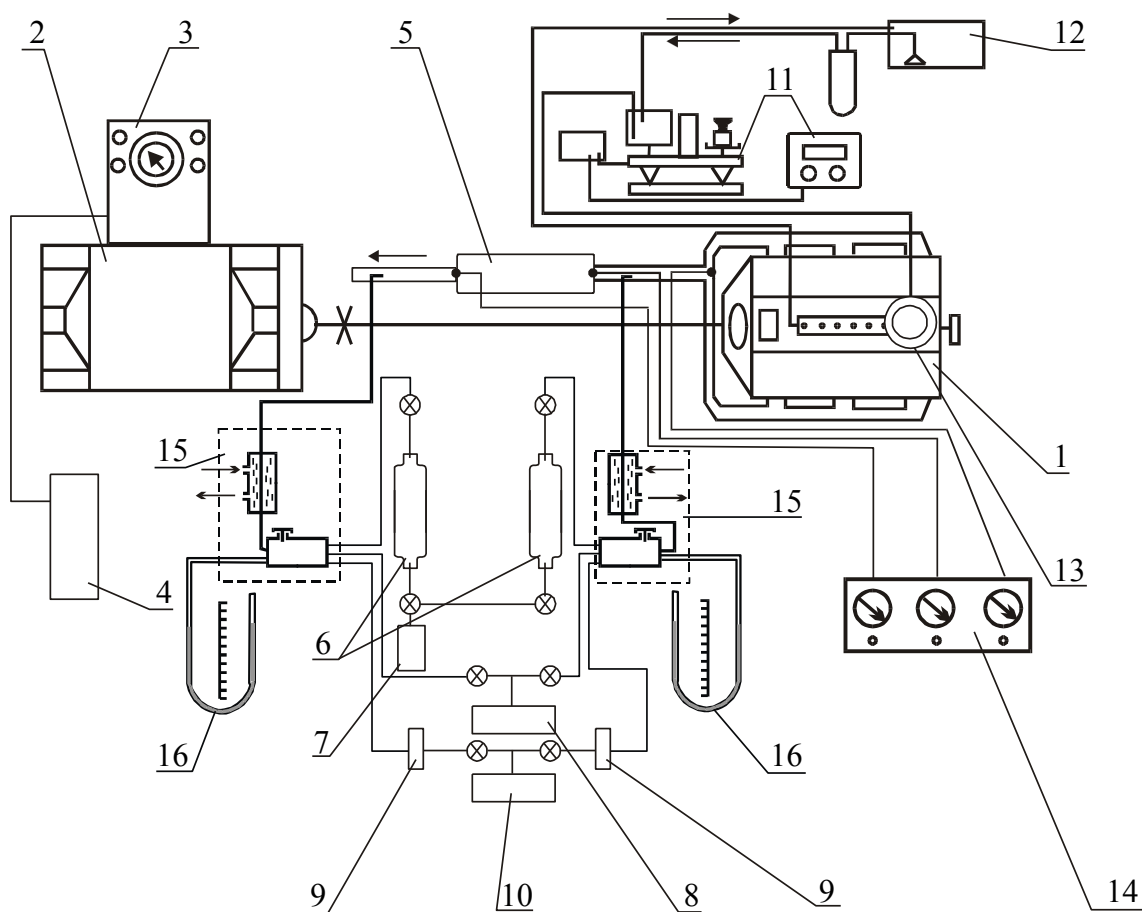


Рис. 1. Схема экспериментальной установки КН на дизеле 8ЧН 12/12 для исследования показателей его работы:

- 1 – двигатель внутреннего сгорания; 2 – асинхронная (балансирная) электромашина; 3 – весы;  
 4 – пульт; 5 – блочный катализатор; 6 – баллоны с поверочными газовыми смесями;  
 7 – вакуумный насос; 8 – прибор для измерения дымности (дымомер); 9 – сажевый фильтр;  
 10 – «газоанализатор»; 11 – топливный расходомер; 12 – бак для топлива; 13 – датчик  
 массового расхода воздуха; 14 – измерительный блок; 15 – система охлаждения;  
 16 – «пьезометр»

Анализ полученных результатов (табл.) показывает, что в условиях протекания процесса гетерогенного катализа во «внутренней диффузионной области», в зависимости от скорости химической реакции, определяемой температурой и концентрацией реагирующих веществ, возможен широкий спектр вероятных реализаций эффективности использования пористого материала активного слоя катализатора  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $\eta$ ) 20...93 %. Меньшие значения отвечают полной нагрузке (режимы 2 и 3), большие значения – режиму холостого хода без нагрузки (режим 1). В результате произведенных вычислений на режимах максимальной нагрузки, вследствие больших температур, а, следовательно, и высокой скорости химической реакции с значительным торможением результирующего процесса катализа и доставкой реагирующих веществ (диффузией), степень использования пористого материала ( $\eta$ ) может принимать значение менее 1 %.

Таблица. Данные измерений и расчетов параметров при работе дизеля 8ЧН 12/12 на режимах нагрузочных характеристик с КН

Условия испытаний:  $V=755$  мм рт. ст.,  $t_{окр}=23$  °С, отн. влажность 86 %.

$\theta_{впр}=18$  град п.к.в. до ВМТ;  $g_{ЦН}=80$  мм<sup>3</sup>/цикл;  $P_{ф}=19,0$  МПа

1	2	3	4	5	6		7	8		9	10
№ режима	$Ne, кВт$	$t_{ог}, °C$	$G_T, кг/ч$	$G_B, кг/ч$	$C_{CO}, млн^{-1}$		$\eta_{CO}, \%$	$C_{CH}, млн^{-1}$		$\eta_{CH}, \%$	$\psi$
	$n, мин^{-1}$			$G_{ог}, кг/ч$	$G_{CO}, г/ч$			$G_{CH}, г/ч$			
				до КН	после КН	до КН		после КН			
1	$\frac{0}{800}$	100	1,8	$\frac{159}{161}$	$\frac{270}{42,0}$	$\frac{210}{32,7}$	22	$\frac{80,0}{8,5}$	$\frac{80,0}{8,5}$	–	0,495
2	$\frac{101,7}{1800}$	540	25,4	$\frac{510}{535}$	$\frac{3080}{1592}$	$\frac{420}{217,1}$	86	$\frac{380,0}{107,8}$	$\frac{100,0}{28,4}$	74	4,73
3	$\frac{122,5}{2600}$	560	34,2	$\frac{764}{798}$	$\frac{1730}{1334}$	$\frac{290}{224}$	83	$\frac{386,0}{116,8}$	$\frac{90,0}{36,8}$	76	$4,55 \cdot 10^3$
11	12		13	14		15	16	17	18	19	20
№ режима	$D, \%$		$\eta_D, \%$	$C_C, г/м^3$		$G_{NOx}, г/ч$	$q_{CO}, кДж$	$q_{CH}, кДж$	$q_C, кДж$	$q_{\Sigma}, кДж$	$\eta$
	до КН	после КН		$G_C, г/ч$							
				до КН	после КН	$C_{NOx}, млн^{-1}$					
1	4	2	5	$\frac{0,05}{8,05}$	$\frac{0,03}{4,83}$	$\frac{33,3}{130}$	95	–	108	203	0,93
2	62	32	48	$\frac{0,96}{513}$	$\frac{0,36}{193}$	$\frac{1463,1}{1720}$	14025	3326	10816	28167	0,21
3	50	44	–	$\frac{0,70}{560}$	$\frac{0,75}{560}$	$\frac{2004,7}{1580}$	11322	3352	–	14674	$2,2 \cdot 10^{-4}$

Оценка эффекта по выделяемому теплу при прохождении окислительных реакций в КН по значениям CO, CH и саже, рассчитанной по измерениям дымомером ( $D, \%$ ), показывает, что для исправного состояния топливной аппаратуры и цилиндропоршневой группы двигателя 8ЧН 12/12 суммарный тепловой эффект каталитического процесса в порах КН может изменяться в диапазоне значений 203–2 8167 КДж. Меньшее из которых соответствует режиму «холостого хода» (режим 1 без внешней нагрузки), большее – режиму максимального крутящего момента (режим 2 максимальной внешней нагрузки).

В результате проведенных теоретических и экспериментально-расчетных исследований показано, что в условиях низких температур Арктики следует ожидать протекание результирующей кинетики гетерогенного катализа в КН пожарной и аварийно-спасательной техники во внутри диффузионной области.

Разработанные авторами теоретическая модель и методика расчета показателей эффективности процесса катализа и тепловыделения (тепловой напряженности – пожарной опасности) рекомендуется использовать в качестве методической основы для диагностирования пожарно-аварийных режимов работы топливной аппаратуры и цилиндропоршневой группы двигателей пожарной и аварийно-спасательной техники в условиях Арктики.

## Литература

1. Ложкин В.Н., Онищенко И.А., Ложкина О.В. Расчетное исследование пожароопасных режимов работы каталитических нейтрализаторов в условиях Арктики // Науч.-аналит. журн. «Вестник С.-Петерб. ун-та ГПС МЧС России». 2016. № 3. С. 7–16.
2. Ложкин В.Н., Онищенко И.А., Ложкина О.В. О моделировании химической кинетики на макро и нано уровнях в задачах нейтрализации отработавших газов автотранспорта // Природные и техногенные риски (физико-математические и прикладные аспекты). 2016. № 3 (19). С. 30–34.
3. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987. 502 с.
4. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. М.: Наука, 1986. 304 с.
5. Lozhkin V.N., Lozhkina O.V. Model for device for storage of excess heat and for neutralization of exhaust gases of fire trucks used in Arctic zone // Pozharovzryvobezopasnost – Fire and Explosion Safety. 2016. V. 25. pp. 84–91.
6. Померанцев В.В., Арефьев К.М., Ахмедов Д.Б. Основы практической теории горения: учеб. пособие для вузов / под ред. В.В. Померанцева. 2-е изд., перераб. и доп. Л.: Энергоатомиздат. Ленинград. отд-ние, 1986. 312 с.

## References

1. Lozhkin V.N., Onishchenko I.A., Lozhkina O.V. Raschetnoe issledovanie pozharoопасnyh rezhimov raboty kataliticheskikh nejtralizatorov v usloviyah Arktiki // Nauch.-analit. zhurn. «Vestnik S.-Peterb. un-ta GPS MCHS Rossii». 2016. № 3. S. 7–16.
2. Lozhkin V.N., Onishchenko I.A., Lozhkina O.V. O modelirovanii himicheskoy kinetiki na makro i nano urovnyah v zadachah nejtralizacii otrabotavshih gazov avtotransporta // Prirodnye i tekhnogennye riski (fiziko-matematicheskie i prikladnye aspekty). 2016. № 3 (19). S. 30–34.
3. Frank-Kameneckij D.A. Diffuziya i teploperedacha v himicheskoy kinetike. M.: Nauka, 1987. 502 s.
4. Boreskov G.K. Geterogennyj kataliz. M.: Nauka, 1986. 304 s.
5. Lozhkin V.N., Lozhkina O.V. Model for device for storage of excess heat and for neutralization of exhaust gases of fire trucks used in Arctic zone // Pozharovzryvobezopasnost – Fire and Explosion Safety. 2016. V. 25. pp. 84–91.
6. Pomerancev V.V., Aref'ev K.M., Ahmedov D.B. Osnovy prakticheskoy teorii goreniya: ucheb. posobie dlya vuzov / pod red. V.V. Pomeranceva. 2-e izd., pererab. i dop. L.: Ehnergoatomizdat. Leningrad. otd-nie, 1986. 312 s.