

УДК 519.2

Е. В. Ведь

Национальный технический университет
«Харьковский политехнический институт»
(г. Харьков, e-mail: helen.ved@gmail.com)

МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ДООКИСЛЕНИЯ СО НА ТВЁРДОЙ ПОВЕРХНОСТИ КАТАЛИЗАТОРА

Рассматривается протекание трехуровневого процесса реакции окисления монооксида углерода до диоксида углерода на твёрдой поверхности катализатора. Предложена модель описания первого уровня процесса – кинетики конверсии монооксида углерода, протекающей на поверхности катализатора.

Розглядається протікання трирівневого процесу реакції окиснення монооксиду вуглецю до діоксиду вуглецю на твердій поверхні катализатора. Запропоновано модель опису першого рівня процесу – кінетики конверсії монооксиду вуглецю, що протікає на поверхні катализатора.

Реакция доокисления монооксида углерода до диоксида углерода молекулярным кислородом является примером простой, но важной реакции. Она исследуется многие годы. В первую очередь ее изучают как процесс окисления СО на металлах группы платины [1–7]. Важность этой реакции обусловлена тем, что, несмотря на относительную простоту кинетического механизма, она включает в себя весь набор явлений, присущий другим более сложным реакциям. К таким явлениям относятся химическая неидеальность, неизотермичность, критическое поведение, диффузия [8–14]. Реакция доокисления монооксида углерода до диоксида углерода молекулярным кислородом также важна в экологическом отношении, так как она происходит при нейтрализации промышленных выбросов и выпускных автомобильных газов. Окисление монооксида углерода происходит в несколько этапов. Реализация этих этапов протекает по ударному (Или–Ридила [14]) или безударному (Лэнгмюра–Ханшельвуда [15]) механизмам.

Последний механизм является адсорбционным. В связи с отличием актов элементарной кинетики для этих механизмов между собой выяснение действительных механизмов представляет собой достаточно серьезную задачу в области химической кинетики [15]. Принято считать, что адсорбция кислорода на металлах группы платины носит диссоциативный характер и характеризуется низкой энергией активации [8, 11, 12]. Десорбционная способность кислорода имеет немалую энергию активации и зависит от количества ранее адсорбированного кислорода [11–14]. Адсорбция монооксида углерода осуществляется мономолекулярно с низкой энергией активации, а десорбция имеет значительную энергию активации, тоже зависящую от предшествующей адсорбции монооксида углерода [11, 12, 14]. Помимо двухмаршрутного механизма, реакцию доокисления моделируют и трехмаршрутным, который дополнительно учитывает существование адсорбированного молекулярного кислорода [13–15]. Одним из главных является вопрос о том, можно ли распространить данные о реакции при низком давлении на область высоких давлений газовой смеси. По общему мнению, в области высоких давлений маршруты и стадии не меняются, но происходит изменение констант скорости реакции отдельных стадий [12–15]. В настоящей работе, имея в виду настраивание схемы описания реакции доокисления монооксида углерода, доведенной до уровня течения газовой смеси во внутреннем пространстве каталитического нейтрализатора, принято представление о двухмаршрутном механизме в области низких давлений. Возможная неточность, связанная с выбором конкретного механизма, не носит принципиального характера.

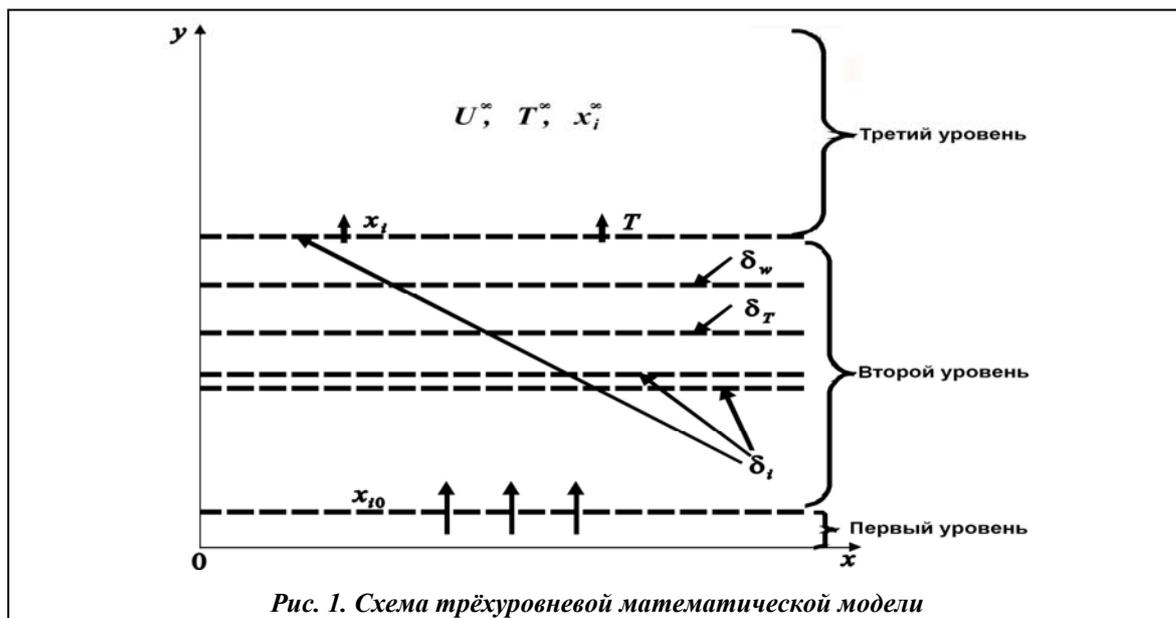


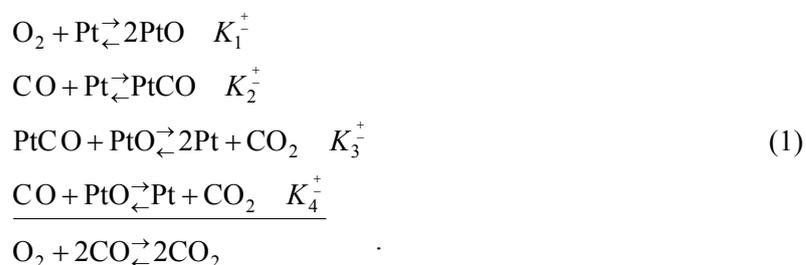
Рис. 1. Схема трёхуровневой математической модели

ра, поскольку, как это следует из дальнейшего изложения, результаты, получаемые на уровне реакционной поверхности, входят отдельным блоком в последующие построения.

В настоящей работе принята трехуровневая схема описания каталитической конверсии газовой смеси. Рассматриваются две основные возможности такой конверсии. Одна, в которой кислород, монооксид углерода и диоксид углерода составляют всю газовую смесь. Другая – когда перечисленные газы находятся в среде нейтрального газа так, что их суммарная концентрация значительно меньше концентрации нейтрального газа. Первый случай соответствует различным процессам, протекающим в области химической технологии, а второй – нейтрализации выпускных газов автомобильных двигателей с искровым зажиганием.

Первый уровень описания, относящийся к процессу непосредственных химических превращений, протекающему на поверхности катализатора, использует стандартное положение о наличии двух временных масштабов каталитической реакции – быстрого и медленного. По быстрому временному масштабу устанавливается равновесие [11–15]. Уравнения химической кинетики рассматриваются в стационарном приближении по промежуточным веществам, которые представляют собой поверхностные соединения с металлом на каталитической поверхности [8–15]. Концентрации компонентов газовой смеси, подвергающейся конверсии, играют роль внешних адиабатически меняющихся параметров в уравнениях поверхностной каталитической кинетики [15]. Схема трёхуровневого описания представлена на рис.1, на котором используются обозначения, принятые в тексте.

Целью исследования является каталитическая реакция доокисления монооксида углерода следующего вида [15]:



В стехиометрических уравнениях реакций (1) над сплошной чертой записаны стадии протекания реакции, а под чертой – суммарная брутто-реакция. Справа в соответствующих строках протекания каждой стадии реакции записаны константы ее скорости. Приняты стандартные обозначения: O_2 – для молекулярного кислорода; CO – для монооксида углерода;

CO₂ – для диоксида углерода; Pt– для активных центров платины, на которых непосредственно протекают химические превращения; PtO и PtCO – для комплексов, образуемых такими активными центрами. Для концентраций химических соединений – формул, заключенных в квадратные скобки, использованы обозначения

$$\begin{aligned} [PtO] &= x_5, & P(O_2) &= x_{10}, & P(CO_2) &= x_{30}, \\ [PtCO] &= y_5, & P(CO) &= x_{20}, \end{aligned}$$

в которых P(.) обозначает парциальное давление соответствующего компонента газовой смеси вблизи каталитической поверхности (на расстоянии порядка длины свободного пробега молекулы компонента).

Для изменения во времени концентраций промежуточных веществ x и y с учетом того обстоятельства, что сумма мест, занятых промежуточными веществами и свободными местами, есть величина постоянная, можно записать следующие уравнения:

$$\begin{aligned} \dot{x}_s &= 2K_1^+ x_{10} (1 - x_s - y_s) - 2K_1^- x_5^2 - K_3 x_s y_s - K_4 x_{20} x_5, \\ \dot{y}_s &= K_2^+ x_{20} (1 - x_s - y_s) - 2K_2^- y_5 - K_3 x_s y_s, \end{aligned} \quad (2)$$

в которых знак «точка» над буквой означает производную во времени. Скорость образования диоксида углерода $\dot{W}(CO_2)$ даётся следующим выражением:

$$\dot{W}(CO_2) = K_3 x_s y_s + K_4 x_{20} x_5.$$

Из условия постоянства скорости брутто-реакции (1) следует существование соотношений между величинами x_{10} , x_{20} , x_{30} такого вида:

$$\begin{aligned} 2x_{10} + x_{20} &= 2x_{10}^H, \\ x_{20} + x_{30} &= x_{20}^H, \end{aligned}$$

в которых x_{10} и x_{20} – значения величин x_{10} и x_{20} в начальные моменты времени. Основываясь ниже на положении о том, что скорости изменения поверхностных промежуточных веществ значительно больше, чем объемных, систему уравнений (2) можно рассматривать как алгебраическую. Исключая переменную y_s , вместо (2) можно получить одно уравнение для переменной

$$x = \frac{2K_1^+ x_{10} (K_3 x_5 + K_2^-)^2 \cdot (1 - x_5)^2}{(K_2^+ x_{20} + K_2^- + K_3 x_5) \left[K_2^+ K_3 x_{20} (1 - x_5) + (K_4 x_{20} + 2K_1^- x_5) (K_2^+ x_{20} + K_2^- + K_3 x_5) \right]}. \quad (3)$$

Для реакции (1) и представления (3) для x_s величины k_i^\pm ($i = 1, \dots, 4$) зависят от абсолютной температуры T по аррениусовскому закону. Величины k_i^\pm весьма чувствительны к величине температуры. Они определяются на основании экспериментальных данных и для низких величин давления газовой смеси имеют такой вид [15]:

$$\begin{aligned} k_1^+ &= 0,2 \cdot 10^6; & k_2^+ &= 0,45 \cdot 10^6; \\ k_1^- &= 0,16 \cdot 10^3 \exp\left\{-2,1 \cdot 10^5 / 8,3T\right\}; & k_2^- &= 10^3 \exp\left\{-1,46 \cdot 10^5 / 8,3T\right\}; \\ k_3 &= 0,40 \cdot 10^4 \exp\left\{-4,6 \cdot 10^4 / 8,3T\right\}; & k_4 &= 0,45 \cdot 10^6 \exp\left\{-4,2 \cdot 10^3 / 8,3T\right\}. \end{aligned}$$

В представлении (3) выражение в квадратных скобках строго положительно на том основании, что $0 \leq x_s \leq 1$. Поскольку справедливо неравенство $k_1^- \gg k_3 x_5$ в широком диапазоне изменения температуры $500 \text{ K} \leq T \leq 2000 \text{ K}$, постольку представление (3) можно упростить до следующего:

$$x_5 = \frac{2k_1^+ (k_2^-)^2 \cdot (1 - x_5)^2 x_{10}}{(k_2^+ x_{20} + k_2^-) \left[k_2^+ k_3 x_{20} (1 - x_5) + (k_4 x_{20} + 2k_1^- x_5) (k_2^+ x_{20} + k_2^-) \right]} \quad (4)$$

Ниже изучается уравнение (4) в интервале температур $500 \text{ K} \leq T \leq 1000 \text{ K}$. Для этого интервала в выражении, заключенном в квадратные скобки, в знаменателе (4) следует оставить слагаемые $k_2^+ \cdot (k_3 + k_4 \cdot b) \cdot x_{20}$ и $k_2^+ (2 \cdot k_1^- - k_3) \cdot x_{20} \cdot x_s$. В ходе реакции в этом случае, когда величина взята с избытком, то есть не равна нулю при $x_{20} \rightarrow 0$, слагаемое $2 \cdot k_1^- \cdot k_2^+ \cdot x_s$ всегда будет доминировать. В противоположном случае, когда $x_{10} \rightarrow 0$, слагаемое $2 \cdot k_1^- \cdot k_2^+ \cdot x_s$ будет очень мало. Для немалых значений величин x_{10} и x_{20} в указанном выше интервале температур неравенство $k_2^+ \cdot (k_3 + k_4 \cdot x_{20}) \cdot x_{20} \gg k_2^+ (2 \cdot k_1^- - k_3) \cdot x_s$ выполняется всегда, кроме случая: $x_{10} \neq 0, x_{20} \rightarrow 0$.

Рассмотрение конечной стадии реакции в случае, когда $x_{20} \neq 0, x_{10} \rightarrow 0$, то есть когда вещество x_{20} взято с избытком, приводит к такому уравнению для величины x_s :

$$x_s = \frac{2k_1^+(k_2^-)^2 \cdot (1-x_s)^2 x_{10}}{(k_2^+)^2 k_4 x_{20}}. \quad (5)$$

Уравнение (5) является квадратным, и его решение можно записать как

$$x_s = s + 1 - \sqrt{(s+1)^2 - 1},$$

$$\frac{1}{2}s = \frac{2k_1^+(k_2^-)^2}{(k_2^+)^2 k_4 x_{20}}. \quad (6)$$

Знак «минус» перед корнем квадратным в выражении (6) выбран из тех соображений, что при $s \rightarrow \infty$ величина x_s стремится к нулю. Для больших значений величины s выражение для x_s с точностью до второго порядка по малости величины $1/s$ принимает такой вид:

$$x_s = \frac{k_1^+(k_2^-)^2 x_{10}}{(k_2^+)^2 k_4 x_{20}}.$$

Для случая, когда $x_{10} \neq 0, x_{20} \rightarrow 0$, то есть вещество x_{10} взято с избытком, для x_s может быть записано уравнение

$$x_s = \frac{k_1^+}{k_1^-} x_{10} (1-x_s)^2,$$

решение которого представлено в следующем виде:

$$x_s = \frac{\sqrt{k_1^+/k_1^-} \cdot \sqrt{x_{10}}}{1 + \sqrt{k_1^+/k_1^-} \cdot \sqrt{x_{10}}}.$$

В окрестности начала реакции, когда $x_{10} \approx x_{10}^H, x_{20} \approx x_{20}^H$, выражение для x_s можно записать таким образом:

$$x_s = \frac{\left[2k_1^+(k_2^-)^2 / (k_2^+)^2 \cdot k_4 \right] \sqrt{x_{10}^H / (x_{20}^H)^3}}{1 + \left[2k_1^+(k_2^-)^2 / (k_2^+)^2 \cdot k_4 \right] \sqrt{x_{10}^H / (x_{20}^H)^3}}. \quad (7)$$

Для ситуации, в которой x_{10} и x_{20} изменяются во всем диапазоне от начала до конца реакции, кроме случая, когда $x_{20} \rightarrow 0$, для величины x оказывается справедливым обобщение (7) вида

$$x_s = \frac{\left[2k_1^+(k_2^-)^2 / (k_2^+)^2 \cdot k_4 \right] \sqrt{x_{10} / (x_{20})^3}}{1 + \left[2k_1^+(k_2^-)^2 / (k_2^+)^2 \cdot k_4 \right] \sqrt{x_{10} / (x_{20})^3}}. \quad (8)$$

Для вычисления величины y_s из второго уравнения системы (2) следует такое представление:

$$y_s = \frac{k_2^+ x_{20} (1 - x_s)}{k_2^+ x_{20} + k_2^- + k_3 x_s}, \quad (9)$$

в котором величина x_s вычисляется из (8).

Строение выражений (6)–(9) таково, что множители, стоящие перед величинами $\sqrt{x_{10}}$ и $\sqrt{x_{10} / x_{20}}$, представляют собой дроби, в числителе и знаменателе которых находятся экспоненты с предэкспоненциальными множителями. Произведения и частные от этих предэкспоненциальных множителей имеют своими результатами константы, значения которых определяются с помощью выражений (7). Произведения и частные от экспонент дают своим результатом экспоненту, в которой в показателе в качестве множителя при величине обратной температуры стоят суммы и разности множителей отдельных экспонент – участников произведений и частных. С учетом сказанного для величины x_s выражения (7) и (9) принимают следующий вид:

$$x_s = \frac{Ae^{B/T} \cdot \sqrt{x_{10}}}{1 + Ae^{B/T} \cdot \sqrt{x_{10}}};$$

$$x_s = \frac{ce^{B/T} \cdot \sqrt{x_{10} / x_{20}^3}}{1 + ce^{B/T} \cdot \sqrt{x_{10} / x_{20}^3}}; \quad (10)$$

в котором A, B, C, D – постоянные, сконструированные на основании вышеописанных уравнений. С помощью этих формул, которые кусочно описывают зависимость величины x_s от величин x_{10} и x_{20} , можно получить общее выражение, которое описывает кусочные выражения (10). Такое выражение записывается не единственным образом. Имея в виду наиболее простое выражение, можно использовать любого представителя из следующего семейства:

$$x_s = \frac{Ae^{B/T} \cdot \sqrt{x_{10}}}{1 + Ae^{B/T} \cdot \sqrt{x_{10}}} \cdot \left(\frac{x_{10}}{x_{10} + x_{20}^4} \right)^m + \frac{ce^{D/T} \cdot \sqrt{x_{10} / x_{20}^3}}{1 + ce^{D/T} \cdot \sqrt{x_{10} / x_{20}^3}} \cdot \left(\frac{x_{20}^n}{x_{10} + x_{20}^n} \right)^m, \quad (11)$$

в котором постоянные m и n подлежат определению с помощью процедуры идентификации по экспериментальным данным.

Чтобы найти изменение во времени величины x_{30} , необходимо воспользоваться следующей зависимостью для определения \dot{x}_{30} :

$$\dot{x}_{30} = \frac{k_2^+ k_3 x_{20} (x_{30}) x_s (1 - x_s)}{k_2^+ x_{20} (x_{30}) + k_2^- + k_3 x_s} + k_4 x_{20} (x_{30}) x_s,$$

$$x_{20} (x_{30}) = x_{20}^H - x_{30}. \quad (12)$$

Выражение (12) с подстановкой в него уравнения (11), определяющего x_s , и выражения (3), записанного для x_{10} , превращается в уравнение для переменной x_{20} первого порядка с двумя параметрами m и n .

Совокупность уравнений и соотношений (3), (11), (12) представляют собой модель химической кинетики конверсии газовой смеси как функции времени и температуры. Переменная x_{20} олицетворяет концентрацию диоксида углерода в газовой смеси в результате поверхностной реакции. Сами поверхностные концентрации x_s и y_s явно в модели не фигурируют.

руют. След от поверхностной реакции сосредоточен в постоянных A, B, C, D , которые, в свою очередь, сформированы константами скорости k_i^+ ($i = 1, \dots, 4$).

Для того чтобы исключить зависимость от времени из уравнений модели и перейти к координатам, можно использовать мезокосмическую скорость движения газовой смеси в реакционном объеме $-U^\infty$. Соответствующая замена переменных имеет такой вид: $dl = U^\infty dt$, в котором dl – элемент длины в направлении движения газовой смеси; t – время реакции.

Предлагаемая модель является моделью первого уровня описания, относящейся к протеканию химического процесса на поверхности катализатора. Величины x_{10}, x_{20}, x_{30} , которые в модели первого уровня описания являются внешними (экзогенными) параметрами, должны определяться в модели второго уровня описания.

Литература

1. Быков В. И. Влияние диффузии, размера и геометрии поверхности твердого катализатора на скорость каталитической реакции / В. И. Быков, Н. В. Киселев, В. М. Киселев // Вестн. Краснояр. ун-та. Сер. физ.-мат. наук. – 2005. – Т. 22, № 9. – С. 167–173.
2. Макеев А. Г. Автоколебания скорости гетерогенной каталитической реакции: сравнение стохастического и детерминистического подходов к моделированию / А. Г. Макеев, Н. Л. Семендяев // Мат. моделирование. – 1996. – Т. 8, № 8. – С. 76–96.
3. Цыбенкова С. Б. Базовые модели термокинетики / С. Б. Цыбенкова // Физ.-хим. кинетика в газовой динамике. – 2008. – № 6. – С. 44–57.
4. Deur J. Simulation of Engine Exhaust Aftertreatment with CFD using detailed chemistry / J. Deur // Environmental Engin. Sci. – 2008. – Vol. 25, № 7. – P. 1017–1030.
5. Kinetic model of the oxygen-free methane conversion on a platinum catalyst / M. Wolf, O. Deutsmann., F. Behreudt, J. Warnats // Catalysis Letters. – 1999.–№ 61. – P. 15–30.
6. Raja L. Navier-Stokers gleichungen mit boundary-layer anatz / L. Raja, O. Deutschmann // Catalysys Today. – 2000. – Vol. 59, № 1. – P. 47–60.
7. Tuttlies U. Modellierung der NO_x Speicherung und Reduction on Barium Shrinking Core Model / U. Tuttlies, V. Schueisser, G. Eigenberger // Chem. Engin. Sci. – 2004. – Vol. 59, № 22. – P. 4731–4735.
8. Исследование реакции окисления окиси углерода кислородом на платиновых катализаторах / В. И. Маршнева, Г. К. Боресков, Г. С. Яблонский, В. Ф. Ким // Кинетика и катализ. – 1984. – Т. 25, № 3. – С. 662–669.
9. Маршнева В. И. Исследование автоколебаний скорости в реакции окисления окиси углерода на нанесенной на силикагель платине / В. И. Маршнева, Г. К. Боресков // Кинетика и катализ. – 1984. – Т. 25, № 4. – С. 875–883.
10. Быков В. И. Область множественности стационарных состояний в реакции окисления СО на Pt / В. И. Быков, Ю. Г. Зархин, Г. С. Яблонский // Теор. и эксперимент. химия. – 1980. – Т. 16, № 4, С. 487–491.
11. Анализ стационарных режимов реакции окисления СО на Pt / Г. С. Яблонский, В. И. Быков, М. Г. Слинько, Ю. И. Кузнецов // Докл. АН. СССР. – 1976. – Т. 229, № 4. – С. 917–919.
12. Быков В. И. Динамика реакции окисления окиси углерода на платине / В. И. Быков, Г. С. Яблонский, М. Г. Слинько // Докл. АН. СССР. – 1976. – Т. 229, № 6. – С. 1356–1359.
13. Некоторые вопросы динамики реакции окисления СО на платиновых катализаторах / В. И. Елохин, В. И. Быков, М. Г. Слинько, Г. С. Яблонский // Докл. АН. СССР. – 1981. – Т. 238, № 3. – С. 615–618.
14. Кинетическая модель реакции окисления СО на металлах платиновой группы / В. П. Иванов, В. И. Елохин, Г. С. Яблонский и др. // Кинетика и катализ. – 1981. – Т. 22, № 4. – С. 1040–1047.
15. Быков В. И. Влияние диффузии, размера и геометрии поверхности твердого катализатора на скорость каталитической реакции / В. И. Быков, Н. В. Киселев, В. М. Киселев // Вестн. Краснояр. ун-та. – 2005. – № 9. – С. 167–172.

Поступила в редакцию
08.08.12