

УДК 541.128.13

ЧИСЛЕННАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ ДЕТАЛЬНОГО МЕХАНИЗМА НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ВЫХЛОПНЫХ ГАЗОВ ДВИГАТЕЛЕЙ ВНУТРЕННЕГО СГОРАНИЯ

Шаймарданов А.С., Женса А.В., Кольцова Э.М.

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Москва, e-mail: kolts@muctr.ru*

На основе мультиплетной теории гетерогенно-каталитических процессов, объясняющей наличие поверхностных реакционных центров, с использованием модифицированного уравнения Аррениуса составлено математическое описание кинетики реакций, протекающих на поверхности катализатора. В результате анализа литературных источников разработан детальный механизм нейтрализации выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания на платиново-родиевом катализаторе. Выполнена реализация механизма в кросс-платформенном пакете объектно-ориентированных программных средств с открытым кодом для решения проблем, связанных с химической кинетикой, термодинамикой и процессами переноса Cantera.

Ключевые слова: каталитическая нейтрализация, механизм, математическое моделирование

NUMERICAL SIMULATION OF EXHAUST GAS CATALYTIC COMBUSTION REACTION MECHANISM

Shaymardanov A.S., Jensa A.V., Koltsova E.M.

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, e-mail: kolts@muctr.ru

On the basis of the multiplet theory of heterogeneous catalytic processes, which explains the presence of surface reaction sites, using a modified Arrhenius equation the mathematical description of the kinetics of reactions on the catalyst surface was developed. On the analysis of literary sources a detailed mechanism for the neutralization of exhaust gases of internal combustion engines on the platinum-rhodium catalyst was prepared. Completed implementation of the reaction mechanism in cross-platform suite of object-oriented software tools for problems involving chemical kinetics, thermodynamics, and/or transport processes Cantera.

Keywords: catalytic combustion, reaction mechanism, numerical simulation

Повышение требований к производительности и эффективности устройств очистки газовых выбросов от транспортных средств на основе двигателей внутреннего сгорания с экономической и экологической точек зрения, усложнение и удорожание технологических процессов требуют более универсальных и точных способов расчета параметров и свойств каталитических блоков с использованием вычислительной техники. Поэтому существует необходимость в разработке кинетических моделей нейтрализации выхлопных газов, учитывающих как многокомпонентность выхлопных газов двигателей, так и вариативность их состава.

При гетерогенном катализе катализатор и реагирующие вещества находятся в разных фазах, катализатором является твёрдое тело, а реагирующие вещества находятся в газообразном состоянии, реакция протекает на поверхности раздела двух фаз, то есть на поверхности катализатора. В настоящее время нет единой теории гетерогенного катализа, однако для металлических катализаторов существует теория мультиплетов, основные положения которой состоят в следующем:

– Активный центр катализатора представляет собой совокупность определенного числа адсорбционных центров, расположен-

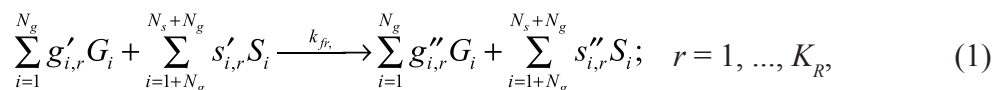
ных на поверхности катализатора в геометрическом соответствии со строением молекулы, претерпевающей превращение.

– При адсорбции реагирующих молекул на активном центре образуется мультиплетный комплекс, в результате чего происходит перераспределение связей, приводящее к образованию продуктов реакции.

Таким образом, все гетерогенные каталитические реакции протекают в несколько стадий: сближение молекул реагирующих веществ с поверхностью катализатора, ориентация молекул на активных центрах катализатора, адсорбция молекул реагирующих веществ, сопровождающаяся деформацией связей в молекулах, химическое превращение адсорбированных (и активированных) молекул, десорбция продуктов реакции и удаление этих продуктов от поверхности катализатора.

Разработка адекватного механизма поверхностных реакций – довольно сложный процесс. Во-первых, этот механизм должен включать все возможные реакции между рассматриваемыми веществами, во-вторых, быть применимым для широкого диапазона условий. Для этого в него включаются только элементарные стадии и выражения для глобальных скоростей, скоростylimитирующие стадии не рассматриваются, так как

в результате изменения окружающих условий они могут оказаться некорректными.



где G – газообразные вещества; S – поверхностные вещества; N_g – число газообразных веществ в системе; N_s – число поверхностных веществ; K_R – число элементарных реакций; $g'_{i,r}$, $g''_{i,r}$ – стехиометрические коэффициенты газообразных реагентов и продуктов для r -й реакции соответственно; $s'_{i,r}$, $s''_{i,r}$ – стехиометрические коэффициенты поверхностных реагентов и продуктов для r -й реакции соответственно.

Молярная скорость для необратимой r -й реакции механизма:

$$\hat{R}_r = k_{f,r} \left(\prod_{j=1}^{N_g} [G_j]^{n_{j,r}} \right) \left(\prod_{j=1+N_g}^{N_s+N_g} [S_j]^{n_{j,r}} \right), \quad (2)$$

$$r = 1, \dots, K_R.$$

Тогда суммарная скорость образования/расходования i -го вещества в каталитической системе:

$$R_i = M_i \sum_{r=1}^{K_R} (g''_{i,r} - g'_{i,r}) \hat{R}_{i,r}; \quad i = 1, \dots, N_g; \quad (3)$$

$$R_i = M_i \sum_{r=1}^{K_R} (s''_{i,r} - s'_{i,r}) \hat{R}_{i,r};$$

$$i = 1 + N_g, \dots, N_s + N_g.$$

Константа скорости адсорбции компонентов газовой фазы на поверхности катализатора для малых значений коэффициента адсорбции определяется:

$$k_{f,r} = S_r \frac{\prod_{i=1}^{N_s} \sigma_i^{n_{i,r}}}{(\Gamma_{tot})^m} \sqrt{\frac{RT}{2\pi M_r}}; \quad r = 1, \dots, K_g, \quad (4)$$

где K_g – число адсорбционных реакций; N_s – число поверхностных веществ; S_r – коэффициент адсорбции для r -й реакции; Γ_{tot} –

$$k_{f,r} = A_r \cdot T^{\beta_r} \cdot e^{-\frac{E_r}{RT}} \cdot \prod_{i=1}^{N_s} \Theta_i^{\mu_{i,r}} e^{-\frac{\epsilon_{i,r}}{RT}}; \quad r = K_g + 1, \dots, K_R, \quad (8)$$

где A_r , E_r – предэкспоненциальный множитель и энергия активации для r -й реакции; β_r – температурная экспонента; Θ_i – доля реакционных центров, занятых i -м веществом; $\mu_{i,r}$, $\epsilon_{i,r}$ – коэффициенты модификации температурной экспоненты и энергии активации соответственно.

Нейтрализация выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания подразумевает полное окисление монооксида углерода, образовавшегося в ходе сжигания топлива, до окисления несгоревших углеводородов до

Любая реакция гетерогенного механизма записывается в виде

плотность реакционных центров, описывающих максимальное количество вещества, которое может быть адсорбировано единицей поверхности, моль/м²; M_r – молекулярная масса адсорбируемого вещества, г/моль; T – температура, К; m – сумма стехиометрических коэффициентов поверхностного вещества; σ_i – число поверхностных реакционных центров, занимаемых адсорбируемым веществом; $\eta_{i,r}$ – порядок реакции по поверхностному веществу.

Причем для поверхностных реакций, которые могут включать адсорбцию вещества на поверхность, взаимодействие между адсорбированными веществами и десорбцию с поверхности, принято, что число поверхностных реакционных центров постоянно:

$$\sum_{i=1}^{N_s} (v''_{i,r} - v'_{i,r}) \sigma_i = 0. \quad (5)$$

Для значений S_r близких к единице, вследствие немаксвеллового распределения скорости у поверхности катализатора

$$k_{f,r} = \frac{S_r}{1 - S_r/2} \frac{\prod_{i=1}^{N_s} \sigma_i^{v_{i,r}}}{(\Gamma_{tot})^m} \sqrt{\frac{RT}{2\pi M_r}},$$

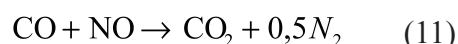
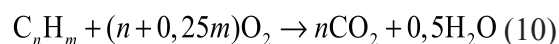
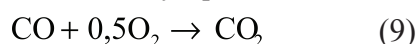
$$r = 1, \dots, K_R. \quad (6)$$

Состояние каталитической поверхности определяется температурой и долей занятости реакционных центров Θ_i для каждого адсорбированного вещества:

$$\Theta_i = \frac{[S_i] \sigma_i}{\Gamma_{tot}}; \quad i = 1, \dots, N_s; \quad \sum_{i=1}^{N_s} \Theta_i = 1. \quad (7)$$

Константа скорости поверхностных реакций описывается модифицированным уравнением Аррениуса:

воды и диоксида углерода и восстановление оксидов азота до молекулярного азота:



Катализаторы окисления обычно содержат благородные металлы или их комбинацию. Платина наиболее эффективна в реакциях окисления оксида углерода (9)

и в отношении парафинов (10). Это объяснимо тем, что каталитическая реакция всегда начинается со стадии адсорбции, где парафинам требуется дегидрогенизация, в чем платина наиболее активна. При температурах 700–900 °С частицы платины быстро агрегируются в окислительной среде и незначительно в восстановительной, но, с другой стороны, такие яды, как свинец и фосфор, блокирующие активные центры катализатора, действуют на платину гораздо медленнее, чем на другие благородные металлы. Активности платины недостаточно для восстановления оксидов азота оксидом углерода (11) из-за его ингибирующего действия на этот металл, поэтому зачастую используют платиново-родиевые композиции. Родий обладает большей адсорбционной емкостью по отношению к кислороду

и существенно расширяет диапазон эффективности катализатора по соотношению воздух/топливо. К тому же родий не ингибируется адсорбцией оксида углерода и слабее других металлов восстанавливает оксиды азота до аммиака в восстановительной среде.

В результате анализа литературных источников составлен детальный механизм нейтрализации выхлопных газов на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2/\text{Pt/Rh}$ катализаторе, содержащий 8 газообразных (N_g) и 24 поверхностные (N_s) вещества, состоящий из 66 элементарных стадий (K_R), включающих диссоциирующую адсорбцию O_2 , адсорбцию C_3H_6 (с учетом, что молекула занимает 2 реакционных центра), CO , NO ; поверхностные реакции образования и десорбции CO_2 , H_2O , N_2 (таблица).

Детальный механизм

№ п/п	Реакция	A/S	E, кДж/моль	Модификатор	Примечание
1	2	3	4	5	6
<i>Окисление CO на Pt</i>					
1	$\text{O}_2 + 2\text{Pt}(s) \rightarrow 2\text{O}(s)$	$S_1 = 0,07$			[2]
2	$\text{H}_2 + 2\text{Pt} \rightarrow 2\text{H}(s)$	$S_2 = 0,046$		$\mu_{2,\text{Pt}(s)} = -1$	[2]
3	$\text{H}_2\text{O} + \text{Pt}(s) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(s)$	$S_3 = 0,75$			[2]
4	$\text{CO}_2 + \text{Pt}(s) \rightarrow \text{CO}_2(s)$	$S_4 = 0,005$			[3, 4]
5	$\text{CO} + \text{Pt}(s) \rightarrow \text{CO}(s)$	$S_3 = 0,84$			[5]
6	$2\text{O}(s) \rightarrow 2\text{Pt}(s) + \text{O}_2$	$A_6 = 3,7 \cdot 10^{21}$	$E_6 = 232,2$	$\epsilon_{6,\text{O}(s)} = -90$	[6]
7	$2\text{H}(s) \rightarrow 2\text{Pt}(s) + \text{H}_2$	$A_7 = 3,7 \cdot 10^{21}$	$E_7 = 67,4$	$\epsilon_{7,\text{H}(s)} = -6$	[6]
8	$\text{H}_2\text{O}(s) \rightarrow \text{Pt}(s) + \text{H}_2\text{O}$	$A_8 = 10^{13}$	$E_8 = 40,3$		[6]
9	$\text{CO}(s) \rightarrow \text{CO} + \text{Pt}(s)$	$A_9 = 10^{13}$	$E_9 = 136,4$	$\epsilon_{9,\text{H}(s)} = -6$	[3, 4]
10	$\text{CO}_2(s) \rightarrow \text{CO}_2 + \text{Pt}(s)$	$A_{10} = 10^{13}$	$E_{10} = 27,1$		[3, 4]
11	$\text{O}(s) + \text{H}(s) \rightarrow \text{OH}(s) + \text{Pt}(s)$	$A_{11} = 3,7 \cdot 10^{21}$	$E_{11} = 11,5$		[6]
12	$\text{OH}(s) + \text{Pt}(s) \rightarrow \text{O}(s) + \text{H}(s)$	$A_{12} = 5,77 \cdot 10^{21}$	$E_{12} = 74,9$		[6]
13	$\text{H}(s) + \text{OH}(s) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(s) + \text{Pt}(s)$	$A_{13} = 3,7 \cdot 10^{21}$	$E_{13} = 17,4$		[6]
14	$\text{H}_2\text{O}(s) + \text{Pt}(s) \rightarrow \text{H}(s) + \text{OH}(s)$	$A_{14} = 3,66 \cdot 10^{21}$	$E_{14} = 73,6$		[6]
15	$\text{OH}(s) + \text{OH}(s) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(s) + \text{O}(s)$	$A_{15} = 3,7 \cdot 10^{21}$	$E_{15} = 48,2$		[6]
16	$\text{H}_2\text{O}(s) + \text{O}(s) \rightarrow \text{OH}(s) + \text{OH}(s)$	$A_{16} = 2,35 \cdot 10^{20}$	$E_{16} = 41$		[6]
17	$\text{CO}(s) + \text{O}(s) \rightarrow \text{CO}_2(s) + \text{Pt}(s)$	$A_{17} = 3,7 \cdot 10^{20}$	$E_{17} = 108$	$\epsilon_{17,\text{CO}(s)} = -33$ $\epsilon_{17,\text{NO}(s)} = 90$	[3, 4]
18	$\text{CO}_2(s) + \text{Pt}(s) \rightarrow \text{CO}(s) + \text{O}(s)$	$A_{18} = 3,7 \cdot 10^{21}$	$E_{18} = 165,1$	$\epsilon_{18,\text{O}(s)} = 45$	[3, 4]
19	$\text{C}(s) + \text{O}(s) \rightarrow \text{CO}(s) + \text{Pt}(s)$	$A_{19} = 3,7 \cdot 10^{21}$		$\epsilon_{19,\text{CO}(s)} = 33$	[3, 4]
20	$\text{CO}(s) + \text{Pt}(s) \rightarrow \text{C}(s) + \text{O}(s)$	$A_{20} = 3,7 \cdot 10^{21}$	$E_{20} = 218,5$	$\epsilon_{20,\text{O}(s)} = 45$	[3, 4]
<i>Окисление C₃H₆ на Pt</i>					
21	$\text{C}_3\text{H}_6 + 2\text{Pt}(s) \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6(s)$	$S_{21} = 0,98$			[7]
22	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{O}(s) + \text{Pt}(s) \rightarrow \text{C}_3\text{H}_5(s_2) + \text{OH}(s)$	$S_{22} = 0,05$		$\mu_{22,\text{Pt}(s)} = -0,9$	[8, 9, 10]
23	$\text{C}_3\text{H}_6(s) \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + 2\text{Pt}(s)$	$A_{23} = 10^{13}$	$E_{23} = 72,7$		[7]
24	$\text{C}_3\text{H}_5(s_2) + \text{OH}(s) \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{O}(s) + \text{Pt}(s)$	$A_{24} = 3,7 \cdot 10^{21}$	$E_{24} = 31$		[10]
25	$\text{C}_3\text{H}_6(s) \rightarrow \text{C}_3\text{H}_5(s) + \text{H}(s)$	$A_{25} = 10^{13}$	$E_{25} = 75,4$		[4, 11]
26	$\text{C}_3\text{H}_5(s) + \text{H}(s) \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6(s)$	$A_{26} = 10^{13}$	$E_{26} = 48,8$		[4, 11]

1	2	3	4	5	6
27	$C_3H_5(s) + Pt(s) \rightarrow C_2H_3(s) + CH_2(s)$	$A_{27} = 3,7 \cdot 10^{21}$	$E_{27} = 108,2$		[4, 11]
28	$C_2H_3(s) + CH_2(s) \rightarrow C_3H_5(s) + Pt(s)$	$A_{28} = 3,7 \cdot 10^{21}$	$E_{28} = 3,2$		[4, 11]
29	$C_2H_3(s) + Pt(s) \rightarrow CH_3(s) + C(s)$	$A_{29} = 3,7 \cdot 10^{21}$	$E_{29} = 46$		[4, 11]
30	$CH_3(s) + C(s) \rightarrow C_2H_3(s) + Pt(s)$	$A_{30} = 3,7 \cdot 10^{21}$	$E_{30} = 46,9$		[4, 11]
31	$C_3H_5(s_2) + O(s) \rightarrow C_3H_4(s_2) + OH(s)$	$A_{31} = 3,7 \cdot 10^{21}$	$E_{15} = 15$		[10]
32	$C_3H_4(s_2) + O(s) \rightarrow C_3H_3(s_2) + OH(s)$	$A_{32} = 3,7 \cdot 10^{21}$			[10]
33	$C_3H_3(s_2) + O(s) \rightarrow C_2H_2(s_2) + CHO(s)$	$A_{33} = 1,36 \cdot 10^{40}$			[10]
34	$CHO(s) + Pt(s) \rightarrow OH(s) + C(s)$	$A_{34} = 1,36 \cdot 10^{40}$			[4, 11]
35	$C_2H_2(s_2) + O(s) \rightarrow CHO(s) + CH(s_2)$	$A_{35} = 1,36 \cdot 10^{40}$			[10]
36	$CH(s_2) + O(s) \rightarrow OH(s) + C(s)$	$A_{36} = 3,7 \cdot 10^{40}$			[10]
37	$CH_3(s) + Pt(s) \rightarrow CH_2(s) + H(s)$	$A_{37} = 1,262 \cdot 10^{22}$	$E_{37} = 70,4$		[4, 11]
38	$CH_2(s) + H(s) \rightarrow CH_3(s) + Pt(s)$	$A_{38} = 3,09 \cdot 10^{22}$			[4, 11]
39	$CH_2(s) + Pt(s) \rightarrow CH(s) + H(s)$	$A_{39} = 7 \cdot 10^{22}$	$E_{39} = 59,2$		[4, 11]
40	$CH(s) + H(s) \rightarrow CH_2(s) + Pt(s)$	$A_{40} = 3,09 \cdot 10^{22}$			[4, 11]
41	$CH(s) + Pt(s) \rightarrow C(s) + H(s)$	$A_{41} = 3,09 \cdot 10^{22}$			[4, 11]
42	$C(s) + H(s) \rightarrow CH(s) + Pt(s)$	$A_{42} = 1,25 \cdot 10^{22}$	$E_{42} = 138$		[4, 11]
43	$C_2H_3(s) + O(s) \rightarrow C_2H_3O(s) + Pt(s)$	$A_{43} = 3,7 \cdot 10^{19}$	$E_{43} = 62,3$		[8, 9]
44	$C_2H_3O(s) + Pt(s) \rightarrow C_2H_3(s) + O(s)$	$A_{44} = 3,7 \cdot 10^{21}$	$E_{44} = 196,6$	$\epsilon_{44,O(s)} = 45$	[4, 11]
45	$CH_3(s) + CO(s) \rightarrow C_2H_3O(s) + Pt(s)$	$A_{45} = 3,7 \cdot 10^{21}$	$E_{45} = 82,9$		[4, 11]
46	$C_2H_3O(s) + Pt(s) \rightarrow CH_3(s) + CO(s)$	$A_{46} = 3,7 \cdot 10^{21}$		$\epsilon_{46,O(s)} = 33$	[4, 11]
47	$CH_3(s) + O(s) \rightarrow CH_2(s) + OH(s)$	$A_{47} = 3,7 \cdot 10^{21}$	$E_{47} = 36,6$		[4, 11]
48	$CH_2(s) + OH(s) \rightarrow CH_3(s) + O(s)$	$A_{48} = 3,7 \cdot 10^{21}$	$E_{48} = 25,1$		[4, 11]
49	$CH_2(s) + O(s) \rightarrow CH(s) + OH(s)$	$A_{49} = 3,7 \cdot 10^{21}$	$E_{49} = 25,1$		[4, 11]
50	$CH(s) + OH(s) \rightarrow CH_2(s) + O(s)$	$A_{50} = 3,7 \cdot 10^{21}$	$E_{50} = 25,2$		[4, 11]
51	$CH(s) + O(s) \rightarrow C(s) + OH(s)$	$A_{51} = 3,7 \cdot 10^{21}$	$E_{51} = 25,1$		[4, 11]
52	$C(s) + OH(s) \rightarrow CH(s) + O(s)$	$A_{52} = 3,7 \cdot 10^{21}$	$E_{52} = 224,8$		[4, 11]
<i>Восстановление NO на Pt</i>					
53	$NO + Pt(s) \rightarrow NO(s)$	$S_{53} = 0,85$			[12]
54	$NO(s) \rightarrow NO + Pt(s)$	$A_{54} = 10^{16}$	$E_{54} = 140$		[13]
55	$2N(s) \rightarrow N_2 + 2Pt(s)$	$A_{55} = 3,7 \cdot 10^{21}$	$E_{55} = 113,9$	$\epsilon_{55,CO(s)} = -75$	[1, 12]
56	$NO(s) + Pt(s) \rightarrow N(s) + O(s)$	$A_{56} = 5 \cdot 10^{20}$	$E_{56} = 107,8$	$\epsilon_{56,CO(s)} = 3$	[1, 12]
57	$N(s) + O(s) \rightarrow NO(s) + Pt(s)$	$A_{57} = 3,7 \cdot 10^{21}$	$E_{57} = 128,1$	$\epsilon_{57,O(s)} = -45$	[1, 12]
<i>Окисление-восстановление на Rh</i>					
58	$O_2 + Rh(s_1) \rightarrow 2O(s_1)$	$S_{58} = 0,01$		$\mu_{58,Rh(s_1)} = -1$	[14,15]
59	$CO + Rh(s_1) \rightarrow CO(s_1)$	$S_{59} = 0,5$			[14,15]
60	$NO + Rh(s_1) \rightarrow NO(s_1)$	$S_{60} = 0,5$			[14,15]
61	$2O(s_1) \rightarrow O_2 + 2Rh(s_1)$	$A_{61} = 3 \cdot 10^{21}$	$E_{61} = 293,3$		[14,15]
62	$CO(s_1) \rightarrow CO + Rh(s_1)$	$A_{62} = 10^{14}$	$E_{62} = 132,3$	$\epsilon_{62,N(s_1)} = -41,9$ $\epsilon_{62,CO(s_1)} = -18,8$	[14,15]
63	$NO(s_1) \rightarrow NO + Rh(s_1)$	$A_{63} = 5 \cdot 10^{13}$	$E_{63} = 108,9$		[14,15]
64	$2N(s_1) \rightarrow N_2 + 2Rh(s_1)$	$A_{64} = 1,11 \cdot 10^{19}$	$E_{64} = 136,9$	$\epsilon_{64,NO(s_1)} = -16,7$	[14,15]
65	$CO(s_1) + O(s_1) \rightarrow CO + 2Rh(s_1)$	$A_{65} = 3,7 \cdot 10^{20}$	$E_{65} = 59,9$		[14,15]
66	$NO(s_1) + Rh(s_1) \rightarrow N(s_1) + O(s_1)$	$A_{66} = 2,22 \cdot 10^{22}$	$E_{66} = 79,5$		[14,15]

Значения энергии активации для некоторых поверхностных реакций зависят от доли занятых реакционных центров. Плотность реакционных центров активной фазы на единицу удельной поверхности катализатора для системы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2/\text{Pt/Rh}$ с отношением активного металла $\text{Pt:Rh} = 5:1$ составляет $2,72 \cdot 10^{-9}$ моль/см².

Кинетические параметры, приведенные в таблице, совместно с уравнениями (1)–(8) образуют кинетическую модель нейтрализации выхлопных газов. Для решения системы полученных нелинейных уравнений применяется модифицированный алгоритм Ньютона, поиск решения осуществляется путём построения последовательных приближений и основан на принципах простой итерации.

Детальный механизм окисления CO , C_3H_6 и восстановления NO на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2/\text{Pt/Rh}$ катализаторе был реализован в кроссплатформенном пакете объектно-ориентированных программных средств с открытым кодом для решения проблем, связанных с химической кинетикой, термодинамикой и процессами переноса Cantera. Пакет состоит из «ядра», которое обеспечивает основные вычислительные возможности, и языковых интерфейсов, которые предоставляют доступ к ядру из различных сред, в том числе MATLAB, Python, Fortran 90 и C++, возможна интеграция в пакеты вычислительной гидрогазодинамики Ansys-Fluent, OpenFOAM и др.

Cantera работает с объектами, которые представляют собой компоненты моделирования – газовые смеси, реакторы, кинетические модели, поверхности, уравнения состояния, ОДУ интеграторы и так далее, предоставляет быстрые, эффективные алгоритмы, способность работать, в отличие от большинства доступных коммерческих химических решателей, с очень большими механизмами реакций. Так, химический решатель, входящий в состав коммерческого пакета Ansys-Fluent, не позволяет реализовать механизм с числом реакций более 50, не позволяет использовать модификаторы для поверхностных реакций, без которых невозможно моделирование эффекта «поверхностного взрыва» [1] при одновременном окислении CO и восстановлении NO в разработанном механизме нейтрализации выхлопных газов на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2/\text{Pt/Rh}$ катализаторе.

Термодинамические характеристики, такие как энтропия, энтальпия образования, теплоемкость веществ, входящих в механизм, рассчитывались на основе термодинамических констант чистых веществ из открытой базы данных NASA Thermo Build.

Таким образом, на основе мультиплетной теории гетерогенно-каталитических процессов, объясняющей наличие поверхностных реакционных центров, с использованием модифицированного уравнения Аррениуса составлено математическое описание кинетики реакций, протекающих на поверхности катализатора.

В результате анализа литературных источников разработан детальный механизм нейтрализации выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2/\text{Pt/Rh}$ катализаторе, состоящий из 66 элементарных стадий и содержащий 8 газообразных и 24 адсорбированных на поверхности катализатора веществ.

Разработанный детальный механизм нейтрализации выхлопных газов на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2/\text{Pt/Rh}$ катализаторе реализован в кроссплатформенном пакете объектно-ориентированных программных средств с открытым кодом для решения проблем, связанных с химической кинетикой, термодинамикой и процессами переноса Cantera, позволяющем работать с большими кинетическими схемами реакций и использовать модификаторы для реакций, протекающих на поверхности катализатора. На эффективность гетерогенного каталитического процесса в целом значительное влияние оказывают параметры используемого носителя катализатора, такие как пористость, удельная поверхность, газо-, гидродинамическое сопротивление, термостойкость, механическая прочность и т.д.

Возможность интеграции в пакеты вычислительной гидрогазодинамики обеспечит возможность расчета оптимальных параметров и свойств каталитических блоков различной структуры с использованием таких пакетов, как Ansys-Fluent, OpenFOAM.

Работа выполнена в рамках государственных контрактов с Министерством образования и науки РФ (№ 16.515.11.5044, П 961) и гранта РФФИ (11-08-00979-а).

Список литературы

1. Макеев А.Г. Математическая модель реакции $\text{NO} + \text{CO}/\text{Pt}(100)$. Сравнение результатов расчетов с экспериментальными данными // Математическое моделирование. – 1996. – Т. 10, №2. – С. 115–127.
2. Rinnemo M., Deutschmann O., Behrendt F., Kasemo B. // *Combustion and Flame*. – 1997. – Vol. 111, № 4. – P. 312–326.
3. Wolf M., Deutschmann O., Behrendt F., Warnatz J. *Catalysis Letters*. – 1999. – Vol. 61, № 1-2. – С. 15–25.
4. Zerkle D.K., Allendorf M.D., Wolf M., Deutschmann O. // *Journal of Catalysis*. – 2000. – Vol. 196, № 1. – P. 18–39.
5. Campbell C.T., Ertl G., Kuipers H., Segner J. *Surface Science Letters*. – 1981. – Vol. 107, №1-2. – P. 207–219.
6. Deutschmann O., Schmidt R., Behrendt F., Warnatz J. *Twenty-Sixth Symposium (International) on Combustion*. – 1996. – Vol. 26. – P. 1747–1754.
7. Tsai Y.L., Xu.C., Koel B.E. Chemisorption of ethylene, propylene and isobutylene on ordered Sn/Pt(III) surface alloys // *Surface Science*. – 1997. – Vol. 385, №1. – P. 37–59.
8. Shustorovich E., Sellers H. The UBI-QEP method: a practical theoretical approach to understanding chemistry on transition metal surfaces // *Surface Science Reports*. – 1998. – Vol. 31, № 1-3. – P. 1–119.
9. Veser G., Schmidt L.D. Ignition and extinction in the catalytic oxidation of hydrocarbons over platinum // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 1996. – Vol. 42. – P. 1077–1087.
10. Harnsen J.M.A., Hoebink J.H.B.J., Schouten J.C. Transient kinetic modeling of the ethylene and carbon monoxide oxidation over a commercial automotive exhaust gas catalyst // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2000. – Vol. 39, № 3. – P. 599–609.
11. Wolf M., Deutschmann O., Behrendt F., Warnatz J. *Catalysis Letters*. – 1999. – Vol. 61, № 1-2. – P. 15–25.
12. Gruyters M., Pasteur A.T., King D.A.. Simulation of oscillatory behaviour in the reduction of NO by hydrogen on Pt{100}: the role of non-linear restructuring // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. – 1996. – №92. – P. 2941–2949.
13. Shustorovich E., Bell A.T. Decomposition and reduction of NO on transition metal surfaces: bond order conservation Morse potential analysis // *Surface Science*. – 1993. – Vol. 289, №1-2. – P. 127–138.
14. Oh S.H., Fisher G.B., Carpenter J.E., Goodman D.W. *Journal of Catalysis*. – 1986. – Vol. 100, №2, – P. 360–376.
15. Altman E.I. A temperature-programmed desorption study of NO on Rh particles supported on $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ {0001} // *Journal of Catalysis*. – 1988, – Vol. 113, №1. – P. 185–192.

Рецензенты:

Бессарабов А.М., д.т.н., профессор, зав. Учебно-научным центром, ФГУП «Государственный НИИ химических реактивов и особо чистых химических веществ», г. Москва;
Быков В.И., д.ф.-м.н., профессор, зав. кафедрой математики и информационных технологий Московской академии предпринимательства при Правительстве Москвы, г. Москва.

Работа поступила в редакцию 27.10.2011.