

شبیه سازی مبدل‌های کاتالیستی تبدیل CO به CO₂ در اتومبیل‌ها

کیوان شایسته، امیر حیدری، مریم اصغرپور

اردبیل- خیابان دانشگاه - دانشگاه محقق اردبیلی - دانشکده فنی و مهندسی - هیات علمی گروه مهندسی شیمی
K_shayesteh200@yahoo.com

چکیده

در صنعت خودروسازی برای حفاظت از محیط زیست و جلوگیری از آلودگی هوا، از مبدل‌های کاتالیزوری جهت کاهش آلاینده‌های حاصل از مونوکسید کربن، هیدرو کربن‌های نسوخته و اکسیدهای نیتروژن در لوله آگزوز اتومبیل‌ها استفاده می‌شود. همچنین تلاش‌های گسترده جهت تعیین بهترین سیستم مبدل و شرایط عملکرد برای رسیدن به حداقل میزان آلاینده‌های خودروها انجام می‌گیرد.

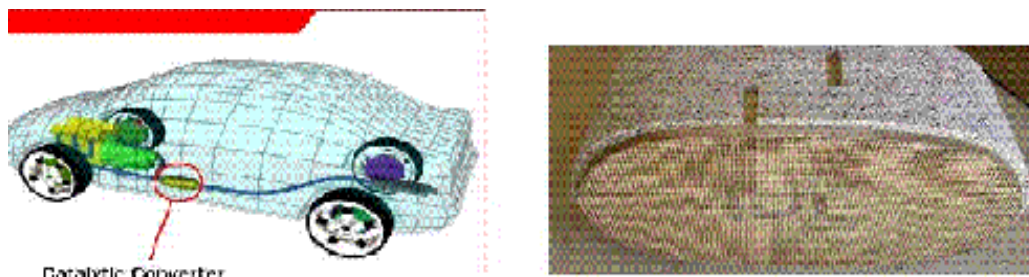
در این تحقیق ابتدا سینتیک واکنش اکسیداسیون مونوکسید کربن به دی اکسید کربن مورد بررسی قرار گرفت و سپس بر اساس شکل مبدل، مدل‌سازی رآکتور دیواره کاتالیستی انجام شد و شرایط مرزی و اولیه نیز مطابق شکل تعیین گردید. معادله به روش اختلاف محدود^۱ منجر به یک دستگاه n معادله و n مجهول می‌گردد که به کمک نرم افزار E.E.S حل گردید. نتایج برنامه بصورت گراف می‌باشد که در حالت پایا با احتساب پروفیل سرعت ارائه شده است.

واژه‌های کلیدی: احتراق ناقص - مدل‌سازی - مبدل‌های کاتالیستی - آگزوز اتومبیل - محیط زیست.

مقدمه

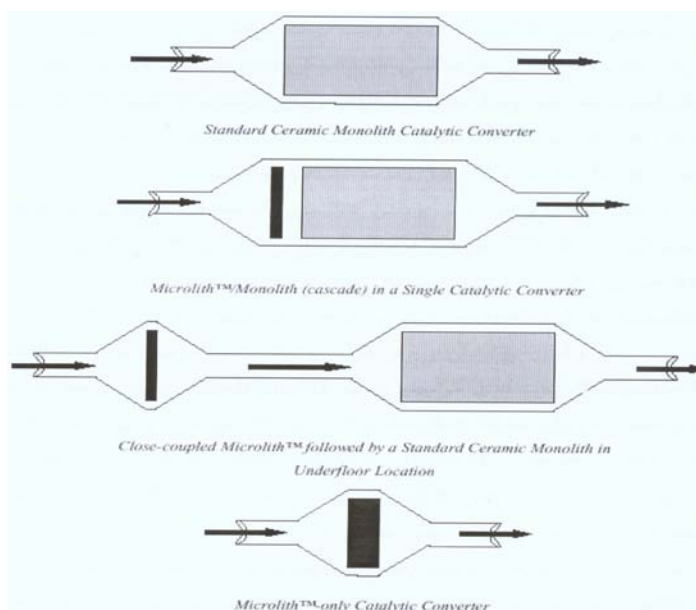
بیش از ۸۰ درصد فرآیندهای شیمیایی کاتالیستی می‌باشند و با این وجود هنوز انتخاب کاتالیست و شرایط عملکرد مناسب بر پایه آزمایش استوار می‌باشد. با توجه به اهمیت کاتالیست‌ها در پیشرفت واکنش‌های شیمیایی، تولید کاتالیست حدود ۲۰ درصد تولید ناخالص ملی در کشورهای صنعتی به خود اختصاص داده است. ضمناً به دلیل مصرف ناچیز کاتالیست در حین انجام واکنش شیمیایی، درصد بسیار ناچیزی از کل هزینه را شامل می‌شود بطوریکه استفاده از کاتالیست در تولیدات صنعتی هزینه‌ای در حدود یک دهم تا دو دهم درصد از کل هزینه را به خود اختصاص می‌دهد.

با توجه به عوارض جبران ناپذیر آلودگی‌های حاصل از خودروها که می‌توانند مشکلات بزرگی برای سلامتی انسان ایجاد نماید، لازم است این پدیده مهلک جدی گرفته شود. در این راستا کاربرد مبدل‌های کاتالیستی اساسی‌ترین طرح کنترل آلودگی حاصل از خودروها می‌باشد. برای اولین بار در سال ۱۹۷۵ شرکت Chrysler Aveger در آگزوز خودروهای دیزلی خود از کاتالیزورهای پلاتینی جهت کاهش بار آلودگی استفاده نمود. بطور کلی مبدل‌های کاتالیزوری خودروها به دو دسته دو منظوره و سه منظوره تقسیم می‌شوند. مبدل‌های کاتالیزوری دو منظوره قادر می‌باشند گازهای آلاینده مونوکسید کربن و هیدرو کربن‌های نسوخته را به دی اکسید کربن و آب اکسید نمایند و تأثیری روی اکسیدهای نیتروژن ندارد. مبدل‌های کاتالیزوری سه منظوره علاوه بر کارکرد مبدل‌های دو منظوره، قادر به احیای اکسیدهای نیتروژن نیز می‌باشند. به مبدل‌های سه منظوره، مبدل‌های اکسیداسیون و احیا نیز گفته می‌شود. محل قرار گرفتن مبدل کاتالیستی در داخل آگزوز و نیز شکل مبدل در شکل ۱ ارائه شده است.



شکل ۱- شکل و محل قرار گرفتن مبدل کاتالیستی در داخل آگزوز

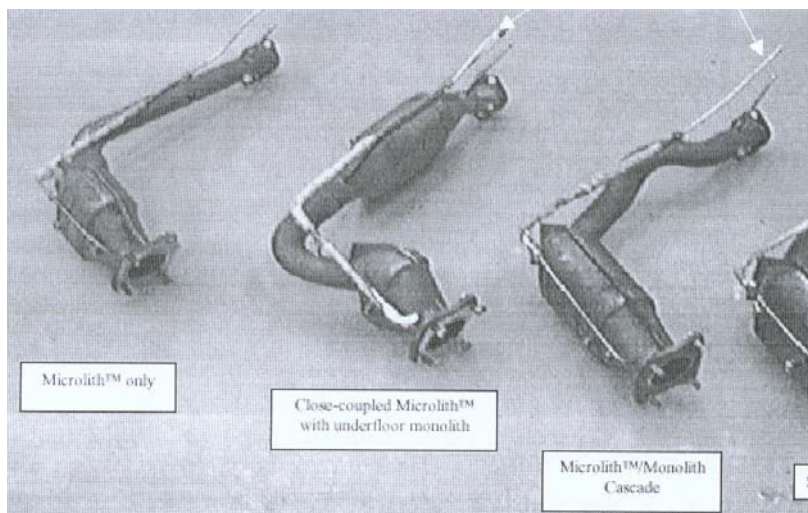
براساس تحقیقات کالج مرکز مهندسی محیط زیست دانشگاه کالیفرنیا ، ۳ نمونه مبدل کاتالیستی که توسط شرکت Precision Combustion بر پایه تکنولوژی میکرو لیت ۱ آماده گردید. سپس مقایسه با سیستم مونولیت صورت گرفت. ضمناً حالت پشت سرهم ۲ نیز بررسی گردید. شکل ۲ و ۳ حالات مختلف مورد بررسی را نشان می دهد. آزمایشات روی خودروی فورد اسکورت ۹۷ انجام گردید و نتایج نشان دهنده بهترین عملکرد در سیستم پشت سرهم مونولیت و میکرو لیت می باشد. لازم به ذکر است دانسیته سلولی در سیستمهای میکرو لیت حدود ۳۸۰ سلول در هر سانتی متر مربع و در سیستمهای مونولیت حدود ۶۰ تا ۹۰ سلول در هر سانتی متر مربع می باشد. در حال حاضر با توجه به اهمیت بسیار بالای این موضوع ، تحقیقات گسترده ای در دنیا در حال انجام می باشد.



شکل ۲- طرح شماتیک مبدل کاتالیستی آگزوز خودرو

¹ -Microlith

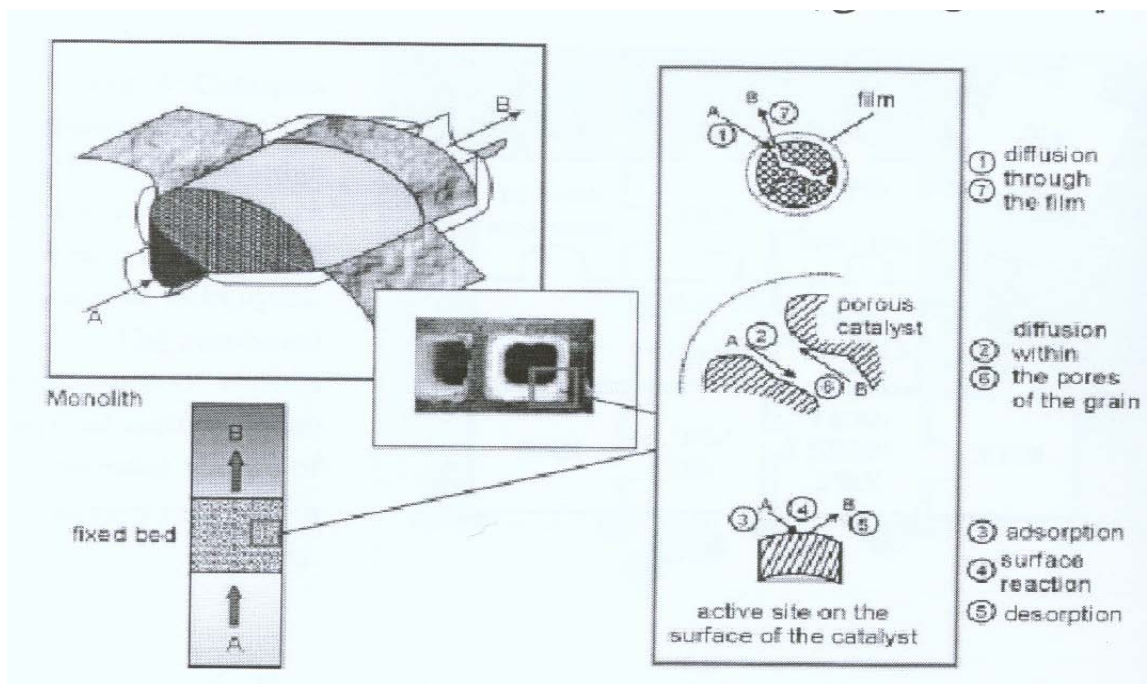
² -Cascade



شکل ۳- نمونه های مبدل کاتالیستی آگزوز خودرو

سینتیک واکنش اکسیداسیون CO

با توجه به انجام واکنش شیمیایی در داخل مبدل کاتالیستی بررسی سینتیک واکنش امری اساسی می باشد. مکانیزم انجام واکنش هتروژن در شکل ۴ مشاهده می شود. همانگونه که ملاحظه می شود مقاومت های هفت گانه ای شامل نفوذ از توده به سطح کاتالیست، نفوذ در خلل و فرج کاتالیست، جذب سطحی، واکنش های شیمیایی، دفع از سطح، نفوذ از خلل و فرج به سطح کاتالیست و نفوذ به توده گاز جهت انجام واکنش موجود می باشد. با توجه به شکل کاتالیست مورد استفاده در آگزوز، مقاومت اصلی در انجام واکنش به مراحل جذب سطحی، واکنش های شیمیایی و دفع از سطح بستگی داشته که در زیر به طور مختصر به آن پرداخته می شود.



شکل ۴- مقاومت های هفت گانه واکنش های هتروژن

در محدوده دمای بین 60 تا 160 کلوین، سرعت واکنش با دما افزایش می‌یابد، که یقیناً به افزایش ثابت سرعت واکنش با دما مربوط می‌شود. دماهای بالای 180 کلوین ما را به کاهش سرعت واکنش و کاهش سوخت می‌دهد، که دلالت بر انرژی فعالسازی ظاهری منفی دارد. ماکزیمم سرعت واکنش در 160 کلوین است. بیشترین دلیل کاهش پوشش¹ تعادلی CO با افزایش دما است که توسط افزایش سرعت واکنش جبران نمی‌شود. رفتار آن در محدوده دمای بالا به یک واکنش از نوع لانگمیر-هینشلوود اشاره دارد. با فرض واکنش لانگمیر-هینشلوود می‌توان یک مکانیزم که آنالیز کمی و تعیین انرژی فعالسازی واقعی واکنش سطحی را منظور می‌کند، مطرح نمود. مکانیزم زیر می‌تواند مطرح شود:



عبارت زیر برای سرعت واکنش دفع CO₂ مطرح می‌شود:

$$R_{CO_2} = dN_{CO_2} / (A dt)$$

$$R_{CO_2} = k_{d,CO_2} \Theta_{CO_2} = - \frac{d\Theta_o}{dt} \quad (6)$$

برای دماهای بالای دمای دفع CO₂ روی Oxygen- precovered gold (حدود 120 کلوین)، پوشش تعادلی CO₂، Θ_{CO_2} ، خیلی پایین و تقریباً ثابت است. بنابراین می‌توان شرایط پایا را برای Θ_{CO_2} بکار برد:

$$\frac{d\Theta_{CO_2}}{dt} = -k_{d,CO_2} \Theta_{CO_2} + k_r \Theta_{CO} \Theta_o \cong 0 \quad (7)$$

با حذف Θ_{CO_2} از معادلات (6) و (7) حاصل به صورت زیر می‌شود:

$$R_{CO_2} = k_r \Theta_{CO} \Theta_o = - \frac{d\Theta_o}{dt} \quad (8)$$

ثابت تعادل برای یک محدوده پوشش پایین تقریباً ثابت است:

$$K \equiv \frac{k_{a,CO}}{k_{d,CO}} = \frac{\Theta_{CO}}{P_{CO}(1 - \Theta_{CO})} \approx \frac{\Theta_{CO}}{P_{CO}} \quad \text{for} \quad \Theta_{CO} \ll 1 \quad (9)$$

¹ -Coverage

² - Langmuir- hinshelwood

در فشار CO و دماهای بالای 160k ، پوشش تعادلی CO پایین است. (حدود 0.05ML در دمای 180K و 10^{-6} mbar و $P_{CO} = \Theta_{CO}$) بنابراین می توان از Θ_{CO} از مخرج کسر در طرف راست معادله صرفنظر کرد. با ترکیب معادلات (8) و (9) و حذف Θ_{CO} بدست می آید :

$$R_{CO_2} = -\frac{d\Theta_o}{dt} = \frac{k_{a,co}k_r}{k_{d,co}} p_{co} \Theta_o \equiv k_{exp} \Theta_o \quad (10)$$

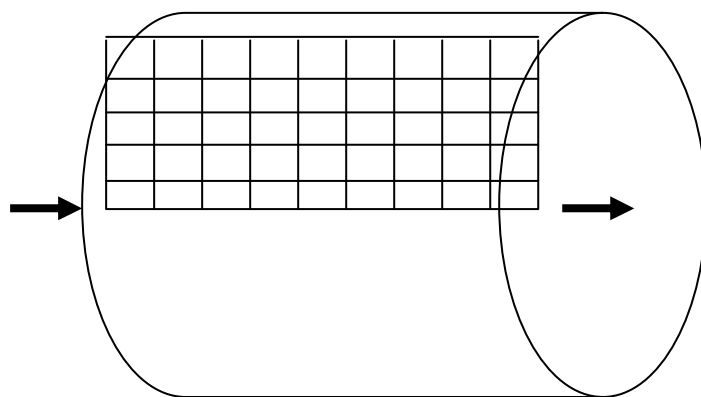
که به صورت یک معادله شبه درجه اول شده است و k_{exp} ثابت سرعت واکنش تجربی است که با کاربرد معادله آربنوس به صورت زیر بدست می آید:

$$k_{exp} = k_{a,co} p_{co} \frac{v_r}{v_{d,co}} e^{-(E_r - E_{d,co})/RT} \quad (11)$$

که E_d انرژی دفع CO و E_r انرژی فعالسازی مرحله اکسیداسیون معادله (4) و v_r و $v_{d,co}$ فاکتورهای فرکانسی مربوط می باشد. با توجه به معادله (11) انرژی فعالسازی ظاهری واکنش کلی، $E_r - E_{d,co}$ ، می تواند از شیب نمودار $(\ln k_{exp})$ بر حسب $(\frac{1}{T})$ بدست آید.

مدلسازی سیستم

یک برش طولی از استوانه (رآکتور لوله ای) در نظر گرفته می شود. به دلیل وجود تقارن در این صفحه نسبت به محور استوانه فقط نیم صفحه از محور استوانه تا جداره آن شبکه بندی می شود بطوریکه هر نقطه روی این صفحه نمایانگر نقطه ای از مکان هندسی دایره ای است که حول محور استوانه قرار دارد. با برقراری موازنه جرم برای ترکیب شونده A و با در نظر گرفتن نفوذ و حرکت توده ای در جهت Z و نفوذ در جهت r نهایتاً معادله مشتق جزئی زیر حاصل می شود:



شکل ۵- طرح شماتیک یک گذر مبدل دیواره کاتالیستی

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{V_{z(r)}}{Z_0} \frac{\partial C_A}{\partial Z} + \frac{\partial C_A}{\partial t} = \frac{D_{AB}}{r_0^2} \left[\left(\frac{r_0}{z_0} \right)^2 \frac{\partial C_A}{\partial Z^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_A}{\partial r} \right] \quad (12) \\ \\ \text{I.C. : } \frac{\partial C_A}{\partial t} = 0 \quad \text{at } t=0 \\ \\ \text{B.C : } \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial C_A}{\partial r} = 0 \quad \text{at } r=0 \\ \\ \frac{D_{AB}}{r_0} \frac{\partial C_A}{\partial r} = r_A \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{A} \rightarrow \text{Product} \\ -r_A = kc_A \end{array} \right. \quad \text{at } r=R \end{array} \right. \end{array} \right.$$

شرط مرزی $r=0$ وجود تقارن نسبت به خط مرکزی لوله را نشان می‌دهد و در شرط مرزی $r=R$ فرض شده که واکنشی در جداره داخلی لوله صورت می‌پذیرد. معادله (12)، معادله تغییرات غلظت سیال عبوری از داخل استوانه است. در (شکل 2)، جهت شعاع و جهت Z طول را نشان می‌دهد. هر چند که تعداد تقسیم بندیها به صورت دلخواه است، اما هر چه قدر تعداد نقاط بیشتر باشد، دقت بررسی بالا رفته و در مقابل میزان محاسبات افزایش می‌یابد. معادله (12) یک معادله سهموی است که بندرت می‌توان از راه تحلیلی حل نمود و بنابراین از حل عددی استفاده می‌گردد. در اینجا تفاضل مرکزی¹ برای مشتق مکان و تفاضل پیش‌رو² برای مشتق زمان مورد استفاده قرار می‌گیرد.

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial C}{\partial r} = \frac{1}{2\Delta r} (C_{i,j+1,n} - C_{i,j-1,n}) \quad (13) \\ \\ \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} = \frac{1}{\Delta r^2} (C_{i,j+1,n} - 2C_{i,j,n} + C_{i,j-1,n}) \quad (14) \\ \\ \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{\Delta t} (C_{i,j,n+1} - C_{i,j,n}) \quad (15) \end{array} \right.$$

حل عددی به روش ضمنی حالت پایا :

با در نظر گرفتن حالت پایا، معادله (12) به شکل زیر در می‌آید:

$$\frac{V_{z(r)}}{z_0} \frac{\partial C_A}{\partial Z} = \frac{D_{AB}}{r_0^2} \left[\left(\frac{r_0}{z_0} \right)^2 \frac{\partial^2 C_A}{\partial Z^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial Z^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_A}{\partial r} \right] \quad (16)$$

با قرار دادن تفاضل مرکزی در (16) و تأثیر شرایط مرزی، سه معادله به صورت زیر حاصل می‌شود:

If $r=0$;

$$(1 - F_z \left(\frac{r_0}{z_0} \right)^2) C_{i+1,j} - (1 + F_z \left(\frac{r_0}{z_0} \right)^2) C_{i-1,j} + (2F_z \left(\frac{r_0}{z_0} \right)^2 + 4F_r) C_{i,j} - 4F_r C_{i,j-1} = 0$$

¹ - Central Difference

² - Forward Difference

IF $0 < r < 1$;

$$(1 - F_z \left(\frac{r_0}{z_0}\right)^2) C_{i+1,j} - (1 + F_z \left(\frac{r_0}{z_0}\right)^2) C_{i-1,j} + (2F_z \left(\frac{r_0}{z_0}\right)^2 + 2F_r) C_{i,j} - (F_r + \frac{F}{2r\Delta r}) C_{i,j+1} + (\frac{F}{2r\Delta r} - F_r) C_{i,j-1}$$

$i=0$

IF $r=1$;

$$\left(\frac{r_0}{z_0}\right)^2 \frac{1}{\Delta z^2} C_{i+1,j} - \left(\frac{2}{\Delta z^2} \left(\frac{r_0}{z_0}\right)^2 + \frac{2}{\Delta r^2} + \frac{2k \cdot r_0}{\Delta r \cdot D_{AB}} + \frac{k}{D_{AB}}\right) C_{i,j} +$$

$$\left(\frac{r_0}{z_0}\right)^2 \frac{1}{\Delta z^2} C_{i-1,j} + \frac{2}{\Delta z^2} C_{i,j-1} = 0$$

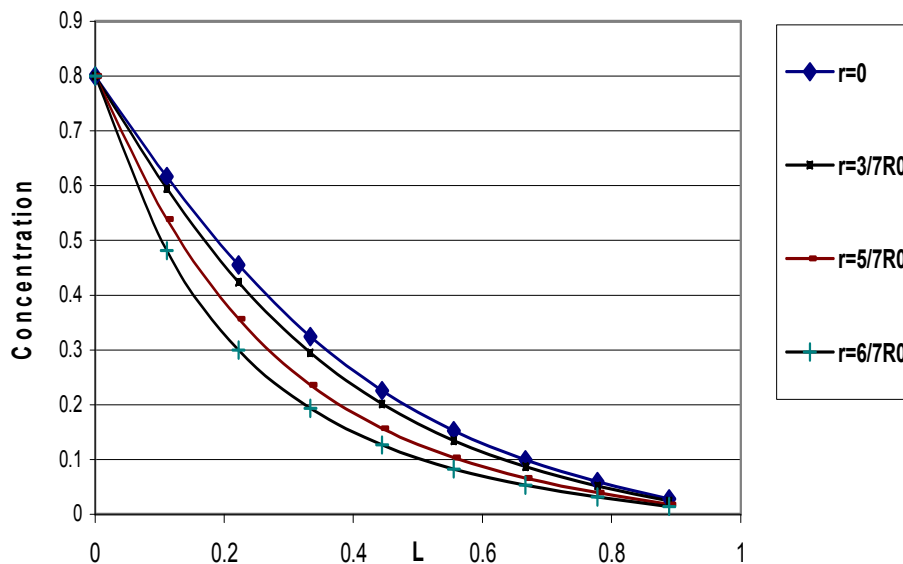
که مقادیر F و F_r و F_z به صورت زیر است:

$$F = \frac{2 \cdot \Delta z \cdot D_{AB} \cdot z_0}{V_{z(r)} \cdot r_0^2} , \quad F_z = \frac{D_{AB} \cdot \Delta t}{r_0^2 \cdot \Delta z^2} , \quad F_r = \frac{D_{AB} \cdot \Delta t}{r_0^2 \cdot \Delta r^2}$$

سرعت V_z نیز با الگوی جریان آرام در نظر گرفته می شود:

$$V_{z(r)} = \bar{V} \left(1 - \left(\frac{r}{r_0}\right)^2\right)$$

با تعمیم معادلات و باز کردن آنها برای هر نقطه درون شبکه یک دستگاه n معادله و n مجهول بدست می آید که برنامه حل این دستگاه توسط نرم افزار E.E.S¹ تنظیم گردید و مورد استفاده قرار گرفت. خروجی برنامه شامل گراف و غلظت در نقاط مشخصی از مبدل کاتالیستی می باشد. یک مثال موردی توسط این نرم افزار مورد ارزیابی قرار گرفت که گراف حاصله در نمودار ۱ ارائه شده است.



نمودار ۱- نمودار غلظت طول به روش ضمنی

¹ -Engineering Equation Solver

بحث و نتیجه گیری

۱. قابلیت این نرم افزار تعیین غلظت گاز مونوکسید کربن در هر موقعیت مکانی در داخل مبدل کاتالیستی می باشد.
۲. با توجه به نمودار بالا، در هر طول مشخص با نزدیکتر شدن به سطح کاتالیست (افزایش شعاع) غلظت کاهش می یابد.
۳. با توجه به نمودار بالا در هر شعاع مشخص، با افزایش طول راکتور غلظت کاهش می یابد.
- با بررسی تفصیلی نتایج حاصل از اجراهای متعدد نرم افزار در شرایط متفاوت، نتایج دیگری به شرح زیر بدست می آید که بواسطه حجم بالای این نتایج، از ارائه آنها صرفنظر شده است.
۴. با کاهش شعاع هر مجرای مبدل، سیال به دیواره کاتالیستی نزدیکتر شده، در نتیجه بیشتر تحت تاثیر دیواره کاتالیستی قرار می گیرد و غلظتها بیشتر کاهش می یابد.
۵. با کاهش دبی ورودی سیال، سرعت عبوری کاهش یافته در نتیجه بیشتر تحت تاثیر جدار کاتالیستی قرار گرفته و غلظت نسبت به حالت قبل کاهش بیشتری می یابد.
۶. هر قدر ضریب نفوذ و ثابت سرعت واکنش به تبعیت از دما کاهش داده شود، اثر واکنش شیمیایی کمزگتر شده و کاهش غلظت نسبت به دماهای بالاتر، کندتر خواهد شد.

مراجع

1. G.Lenaers, On-board real life emission measurements on a 3 way catalyst gasoline car in motor way-, rural- and city traffic and on two Euro-1 diesel city buses , Science of The Total Environment, Volumes 189-190, 28 October 1996, Pages 139-147
2. P. Granger_, J.J. Lecomte, L. Leclercq, G. Leclercq , An attempt at modelling the activity of Pt-Rh/ Al_2O_3 three-way catalysts in the CO C NO reaction , Applied Catalysis A: General 208 (2001) 369-379
3. Elena Bekyarova¹, Paolo Fornasiero, Jan Kasøpar*, Mauro Graziani , CO oxidation on Pd/CeO₂±ZrO₂ catalysts , Catalysis Today 45 (1998) 179-183
4. Juan A. Botas, Miguel A. Gutiérrez-Ortiz, M. Pilar González-Marcos, José A. González-Marcos, Juan R. González-Velasco , Kinetic considerations of three-way catalysis in automobile exhaust converters , Applied Catalysis B: Environmental 32 (2001) 243-256
5. R.M. Heck, R.J. Farrauto, Automobile exhaust catalysts, Applied Catalysis 221 (1-2) (2000) 443-457.
6. G.C. Koltsakis, A.M. Stamatelos, Catalytic automotive exhaust aftertreatment, Progressive Energy Combustion Science 23 (1997) 1-39.
7. J. Kaspar, P. Fornasiero, N. Hickey, Automotive catalytic converters: current status and some perspectives, Catalysis Today 77 (4) (2003) 419-449.
8. G.C. Koltsakis, P.A. Konstantinidis, A.M. Stamatelos, Development and application range of mathematical models for 3-way catalytic converter, Applied Catalysis B: Environmental 12 (1997) 161-191.
9. P.N. Botsaris, D. Bechrakis, P.D. Sparis, An estimation of three-way catalyst performance using artificial neural network during cold start, Applied Catalysis A: General 243 (2) (2003) 285-292.
10. W.W. Pulkrabek, Engineering Fundamentals of the Internal Combustion Engine, Prentice Hall Inc., USA 1997.