Archive of SID

مجموعه مقالات اولین کنفرانس بین المللی تهویه مطبوع و تاسیسات حرارتی و برودتی
۳۱ اردیبهشت ۱۳۹۴، ایران، تهران، مرکز همایش‌های صدا و سیما
مجری: انجمن علمی مهندسی حرارتی و برودتی ایران
HVACconf-IRSHRAE-1-084

مطالعه ساختار و نقش کاتالیست‌های سه راهه در کاهش نشر آلاینده‌های خروجی دودکش

سید مهدی حسینی بغدادآبادی، کارشناس ارشد مهندسی هوا-فضا، دانشگاه علم و صنعت ایران؛ baghdaba@gmail.com
علی ذبیحی، استادیار مهندسی مکانیک، دانشگاه شهید بهشتی ؛ a_zabihi@sbu.ac.ir

چکیده

در دهه‌های اخیر، کیفیت هوا به دلیل شهرنشینی و صنعتی شدن به طور جدی وخیم شده است. مخصوصا، ذرات ریز (کمتر از ۲,۵ میکرومتر، که توسط آژانس حافظت محیطی آمریکا اعلام شده است) به عنوان یکی از جدی‌ترین منابع آلودگی هوا، باعث اثرات سلامتی معکوس از مجرای تنفسی تا اندام‌های ریوی شده است. وضع قوانین سختگیرانه نشر خروجی دودکش وسایل احتراقی منجر به استفاده وسیع از کاتالیست‌های سه راهه(TWC) شده است. گازهای خروجی دودکش از یک TWC عبور می‌کند تا اثرات آلودگی را کاهش دهد.

در این مقاله ضمن معرفی کاتالیست‌های سه راهه، روش‌های مدل سازی و جدیدترین کارهای انجام شده در جهت بهبود عملکرد آن‌ها و همچنین نقش آن‌ها در کاهش نشر آلاینده‌ها مورد بررسی قرار می‌گیرد.

کلمات کلیدی: کاتالیست سه راهه، نشر آلاینده‌ها، مونولیت، نانوکامپوزیت

مقدمه

محدودیت‌های نشر سخت‌گیرانه برای انتشارات ذرات ریز از فرایندهای صنعتی به نیاز مبرم به وسیله تصفیه با عملکرد بالا با قیمت انرژی پایین منجر شده است[۱]. هوای با کیفیت ضعیف اثرات به شدت مخربی روی سلامت عمومی دارد. هر سال ۴ میلیون سال-عمر به خاطر آلودگی از دست می‌رود[۲].

اجزای خروجی دودکش خودروها یکی از منابع مهم آلودگی است. این اجزا شامل ترکیبات ناشی از اجزای سوخت محترق نشده و اجزای تشکیل شده در حین فرایند احتراق است. اجزای منتشر شده از دودکش به دو دسته تقسیم می شوند: آنهایی که بوسیله قانون تنظیم شده‌اند نظیر مونوکسید کربن، اکسیدهای نیتروژن، هیدروکربن‌ها و اجزای تنظیم نشده نظیر آلدهیدها، اجزای آروماتیک تک حلقه‌ای و اجزای آروماتیک چند حلقه‌ای . اجزای تنظیم نشده به خاطر تشکیل دود و مه در مناطق شهری و اثرات بالقوه بر روی سلامتی انسان می‌تواند مهم باشد[۳].

انتشارات دود و ذرات معلق از موتورهای با سوخت‌های مختلف، موانع بزرگی بوده و محل تمرکز بیشتر تحقیقات محیطی است. ذرات معلق(PM) به عنوان منبع سیال و روان هوای سمی مورد توجه است[۴].

فلزات گران قیمت کاتالیستی برای افزایش فعالیت اکسایش-کاهش به کار می‌رود. بازده بالای ۹۰٪ TWCها در دامنه باریکی از نسبت‌های سوخت به هوا نزدیک نسبت استوکیومتری به دست می‌آید. مدل‌های ریاضیاتی TWCها باعث فهم بهتر پدیده شیمیایی و فیزیکی اصولی و بهبود طراحی TWC می‌شود. توجه ویژه بر روی خصوصیات تبدیلی و حرارتی گذرا متمرکز است[۵].

بهینه‌سازی مبدل‌های یکپارچه سه راهه به انتخاب ماده کاتالیستی و مهندسی شیمی برای پیاده سازی و اجرای آن تکیه دارد. شبیه سازی نه تنها به بهینه‌سازی هندسه مبدل(حجم، مقطع عرضی، ماده مونولیت، اندازه کانال، قطعه‌بندی آجری، خصوصیات wash-coat(پوشش شستشو) کمک می‌کند، بلکه در پیاده‌سازی مبدل در خط لوله اگزوز(فاصله از موتور، اثر کاتالیست روشن-خاموش، پیش‌گرم کردن الکتریکی و ...)، اثر شرایط کاری(وضع و شرایط موتور، فراهم کردن هوای ثانویه یا حوادث عملکردی نظیر احتراق ناقص) و مانند این‌ها نیز به طور موثری کاربرد دارد. کارهای تجربی و مدل‌سازی انجام شده در مقالات و پژوهش‌ها را می‌توان به چهار دسته تقسیم کرد: (۱) شبیه‌سازی مبدل با یا بدون صحه‌گذاری تجربی (۲) مطالعه روش‌ها و فرایندهای خاص (۳) تحصیل و کسب داده‌ها با هدف مدل سازی و (۴) مطالعات تجربی که اطلاعاتی برای انتخاب فرضیات مدل مناسب فراهم می‌کند[۶].

رواج سوخت دیزلی منجر به تمرکز برای کاهش انتشارات از موتورهای رقیق‌سوز و بهبود سیستم‌های جدید تکمیلی شده است. در بعضی سیستم‌ها اجزای عمده نگران‌کننده و ذرات ریز هستند. آجرهای کاتالیستی تکمیلی اتومبیل شامل زیرلایه‌ها یا مونولیت‌های چند کاناله می‌باشد. کانال‌ها اغلب مقطع عرضی مربعی دارند اگرچه مونولیت‌های با کانال‌های با اشکال مقطع عرضی دیگر نیز ساخته می‌شوند. یک لایه نازک از پوشش شستشو(washcoat) در تمام دیواره کانال به کار می‌رود و کاتالیست فعال در پوشش شستشو جاسازی می‌شود. سیستم‌های شستشوی نهایی رقیق، شامل دو آجر کاتالیستی جداگانه است، کاتالیست اکسیداسیون دیزل(DOC) و تله رقیق(LNT). ابتدا در طول عمل رقیق سازی به تبدیل می شود(اغلب بوسیله DOC با پایه پلاتین). سپس به خاطر واکنش با عناصر کمیاب خاکی نظیر اکسیدباریم موجود در LNT در آن ذخیره می‌شود تا ترکیب نیترات تشکیل دهد. بنابراین به طور موقت در زیرلایه نگه داشته می‌شود[۷].

مواد مورد استفاده در مبدل‌های کاتالیستی

در سال های متمادی مقدار فلزات گروه پلاتین داخل خاک و جو افزایش یافته است به طوری‌که منجر به کاربرد جهانی مبدل‌های کاتالیستی در وسیله‌های موتوری شده است. اجزای فعال مبدل‌های کاتالیستی اتومبیل شامل فلزات گروه پلاتین نظیر پالادیم، پلاتین و رودیم است که بر روی ماده سرامیکی که با Al_2O_3 یا دیگر اکسیدهای فلزی(CeO_2 و

www.Hvacconf.ir
www.SID.ir

Archive of SID

(ZrO_2) پوشش داده شده، پشتیبانی می‌شود. پالادیم و پلاتین در اکسیدا سیون CO و HC به CO_2 و H_2O فعال می شود در حالی که رودیم کاهش NO_x به N_2 را تسریع می‌کند. علی رغم اثر مفید بالای مبدل‌های کاتالیستی اتومبیل بر روی محیط، خصوصا اتمسفر، جنبه‌های منفی کاربردشان نیز باید مد نظر قرار گیرد. فلزات گروه پلاتین ممکن است در طول فعالیت ماشین به صورت ذرات نانو از مبدل کاتالیستی آزاد شود و به صورت گرد و غبار یا در آب و خاک انباشته شود[۸].

جهت پایداری ساختار سطح از اکسیدهای لاندانیم و باریم استفاده می‌شود. ذخیره و آزادسازی اجزای گاز خروجی مختلف، واسطه‌های واکنش و محصولات به صورت یکجا همراه با واکنش‌های محل‌های خاص روی سطح پوشش شستشو اتفاق می‌افتد. نه فقط جذب شیمیایی اجزای گاز در محل فلز نجیب(پلاتین و رودیم)، که همچنین ذخیره اکسیژن دراجزای سریم و زیرکونیم، جذب سطحی CO_2 و HC بر روی نگهدارنده $\gamma - Al_2O_3$ و دیگر فرایندهای سهیم در کارکرد کاتالیست سه راهه اتفاق می‌افتد. در رژیم گذرا این فرایندها وقتی نرخ جریان ورودی، دما و غلظت اجزا با زمان تغییر می‌کند، مهم می‌شوند[۹].

ویژگی‌های یک کاتالیست از فاکتورهای گوناگونی چون اندازه ذره و شرایط آماده سازی نیز نتیجه می‌شود[۱۰].

در یک کاتالیست معمولی ساخته شده از ذرات فلز قیمتی ظریف که روی یک جامد نظیر آلومینا قرار می‌گیرد، تراکم ذرات فلزی تحت شرایط دما بالا در محیط اکسایش-کاهش اجتناب ناپذیر است. دلیل عمده زوال و بدتر شدن کاتالیست‌های سه راهه نیز همین است. در کاتالیست‌های پراوسکیت($LaRhO_3$ ، $LaFeO_3$ ، $LaPdO_3$ و...) خودشکل‌گیر، زوال کاتالیست شدیدا فرونشانده می‌شود. بنابراین مصرف فلزات گرانبها به میزان زیادی کاهش می‌یابد. در مدل خودشکل‌گیر، فرض می‌شود اتم‌های فلز گرانبها به داخل یا بیرون ماتریس میزبان پراوسکیت حرکت می‌کنند. بنابراین رشد دانه‌های فلزقیمتی به خاطر این حرکت پی در پی اتم‌های فلز گرانبها بین محلول جامد و نانوذرات فلزی در طی واکنش‌های کاتالیستی سه راهه متوقف می‌شود[۱۱].

TWCهای پالادیم نسل جدید کاتالیست با عملکرد بهبود یافته را در مقایسه با تکنولوژی‌های شامل رودیم تشکیل می‌دهد. پالادیم مقاومت بهتری در برابر سینترن(ر سوب گذاری) حرارتی دارد و ضمن اینکه قیمت کمتری از رودیم دارد، در اکسیداسیون هیدروکربن‌ها و مونوکسیدکربن نیز فعال‌تر است. اکسیدسریم(CeO_2) نقش عمده‌ای در بهبود پایداری حرارتی کمکی بازی می‌کند، پراکندگی فلز نجیب را افزایش می‌دهد و تحت شرایط نوسانی به عنوان گنجایش انباره اکسیژن عمل می‌کند. یک اشکال مهم CeO_2 این است که هنگامی‌که در شرایط دما بالا استفاده می‌شود، بی اثرسازی قابل توجه زوج اکسایش-کاهش به دلیل رسوب ذرات CeO_2 اتفاق می‌افتد. در سال‌های اخیر اکسید مرکب $CeO_2 - ZrO_2$ (CZ) به خاطر مساحت سطح بالا، پیداری حرارتی و گنجایش انباره اکسیژن، به طور وسیعی به عنوان محافظ کاتالیست به کار می‌رود. مشارکت زیرکونیم در داخل شبکه سریمی کاهش غلظتی را ایجاد می‌کند که می‌تواند CeO_2 را در مقابل سینتر شدن تثبیت کند، پایداری حرارتی و بازده TWC را ارتقا دهد[۱۲].

تحقیقات اخیر بر روی بهبود مواد جدید با پایداری حرارتی پیشرفته متمرکز شده است. با وجود کارهای زیاد انجام شده در این زمینه ، فهم اساسی ارتباط بین پایداری منسوج، خصوصیات اکسایش-کاهش و ترکیب اکسید مخلوط هنوز دچار کمبود است. طراحی نانو ساختار می‌تواند خواص جدیدی به این مواد ببخشد. با اتخاذ طراحی مناسب سیستم $CeO_2 - ZrO_2$ و در نظر گرفتن نقش ترکیب(سنتز)، مواد نانوساختار با پایداری حرارتی بالا را می‌توان تولید نمود. اضافه کردن Al_2O_3 به اکسیدهای مخلوط $CeO_2 - ZrO_2$ ابزاری نیرومند است که با استفاده از استراتژی‌های سنتز معمولی می‌توان مواد نانوکامپوزیت با پایداری حرارتی بالای ۱۳۷۳ K را بو سیله آن تولید نمود. با نانوساختار کردن هگزاآلومینات شامل اکسید سریم به همراه سنتز میکروامولسیون معکوس می‌توان به پایداری حرارتی بالای ۱۵۷۳ K دست یافت[۱۳].

کاتالیست طلا برای اکسیداسیون مونوکسیدکربن به کار می‌رود. این کاتالیست‌ها از ذرات طلا با قطر بین ۲ تا ۵ نانومتر تشکیل شده است که به همراه اکسیدهای فلز انتقالی به عنوان ترقی‌دهنده فعالیت کاتالیست می‌شود. فلز انتقالی در بیشتر موارد یک عنصر ردیف اول نظیر تیتانیم، منگنز،آهن یا کبالت ا ست. کاتالیست طلا با دمای فعالیت پایین نزدیک به اکسیدا سیون هیدروکربن و مونوکسیدکربن می‌تواند در فازهای بی‌باری و شروع دما پایین مناسب باشد [۱۴].

شرایط کاری کاتالیست‌های سه راهه

برای شرایط کاری حالت پایا، نقطه کاری بهینه در نسبت سوخت/هوا استوکیومتری است. تحت شرایط کاری واقعی مبدل کاتالیستی تحت شرایط ناپایداری بسیار زیادی قرار دارد. دما، دبی جریان و ترکیب جریان گازی دودکش در میان مونولیت لانه زنبوری مبدل با شیوه رانندگی و با مقیاس زمانی چند ثانیه‌ای تغییر می‌کند. از سال ۱۹۸۰، بسیاری از محققان با اثر انحرافات و آشفتگی‌ها در ترکیب گاز تغذیه کننده بر روی بازده کاتالیست سه راهه سروکار داشته‌اند. بیشتر محققان موافقند که عملکرد کاتالیست سه راهه وقتی ترکیب گاز خروجی دودکش با مقادیر میانگین، فرکانس‌ها و دامنه‌های مختلف نوسان می‌کند، تحت تاثیر قرار می‌گیرد. مدل‌های ریا ضیاتی مختلفی در پژوهش‌های مختلف ارایه شده‌اند و روش‌های بهینه‌سازی زیادی نیز به کار گرفته شده‌اند[۱۵].

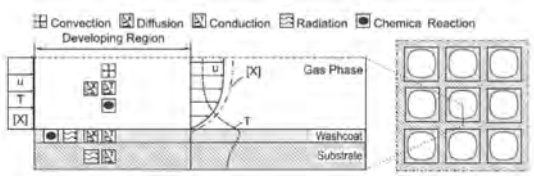
برهم کنش پیچیده بین سینتیک شیمیایی و پدیده انتقال جرم، مومنتوم و انرژی منجر به احتراق سوخت ناقص می شود که این پدیده شروع تشکیل آلاینده موتورهای احتراق داخلی است..

کاتالیست سه راهه معمولا در ترکیب با راکتورهای مونولیتی(لانه زنبوری) برای تصفیه گازهای خروجی د.ودکش استفاده می‌شود.

ساختار راکتور مونولیتی شامل تعداد زیادی کانال‌های موازی کوچک با القای یک جریان لمینار به سمت داخل، است. ماده کاتالیستی بر روی ماده متخلخل با سطح زیاد با نام پوشش اشباع می‌شود، که کانال‌های زیرلایه را در امتداد محیط مرطوب شده پوشش می‌دهد. دیفیوژن واکنش‌دهنده‌ها در میان فاز گازی و پوشش شستشوی متخلخل با واکنش‌های کاتالیستی همراه می‌شود که بر روی سطح فلز قیمتی در سطح مشترک جامد-گاز داخل پوشش شستشوی متخلخل اتفاق می‌افتد. فرایندهای فیزیکی و شیمیایی در یک راکتور مونولیتی در شکل زیر نشان داده شده است.

www.SID.ir

Archive of SID



شکل۱- فرایندهای فیزیکی و شیمیایی در یک ساختار مونولیتی[۱۶]

درون فاز گازی انتقال جرم جابجایی و دیفیوژنی، انتقال مومنتوم و انرژی در جهت‌های محوری و شعاعی اتفاق می‌افتد. در پایین دست ناحیه توسعه پروفیل جریان آرام، دما و غلظت اجزا توسعه می یابد. داخل پوشش شستشوی متخلخل انتقال جابجایی و دیفیوژن مومنتوم می‌تواند صرف‌نظر شود. برعکس، انتقال جرم نفوذی اثر مهمی بر رفتار تبدیل کاتالیست دارد. بالانس انرژی جامد تحت تاثیر انتقال دیفیوژن(هدایت)، تشعشع و واکنش‌های شیمیایی(آنتالپی واکنش) است[۱۶].

ساختار محافظ کاتالیست متخلخل در ضمن آماده سازی کاتالیست در دو سطح کنترل می‌شود: سطح ساختار ماکرومتخلخل شامل مخلوطی از ذرات با اندازه های مختلف همراه با رفتار حرارتی معین و سطح ساختار مزومتخلخل که با ذرات ماده مخصوص و ساختار مزومتخلخل تعریف شده تعیین می شوند(نظیر آلومینا، سیلیکا و زیولیت‌ها). اطلاعات درباره ساختار متخلخل(توزیع اندازه خلل و فرج، اندازه‌های نوعی ذرات و ...) در سطوح مقیاسی میکرو و نانو از تکنیک‌های عکس‌برداری میکروسکوپی به دست می‌آید [۱۷].

سینتیک واکنش قابل اطمینان برای کاربرد موفق مدل‌های کاتالیست سه راهه برای کاهش زمان و منابع مورد نیاز جهت بهبود و پیاده‌سازی مبدل‌های کاتالیستی با عملکرد کنترل نشر اصلاح شده، حساس و ضروری است.

[۱۸].

تکنولوژی‌های کاتالیستی در سه سطح طبقه‌بندی می‌شوند: مقیاس ماکرو، مقیاس میمرو یا مینی و مقیاس نانو.در زمینه تهیه کاتالیست‌های اکسید فلزی از نانوساختارها با استفاده از تکنیک‌ها و استراتژی‌های نوین سنتز کاتالیستی در سال‌های اخیر پیشرفت قابل توجهی داشته است.

معیارهای عملکرد مناسب در طراحی بستر کاتالیست شامل موارد زیر است:

(۱) افت فشار کم

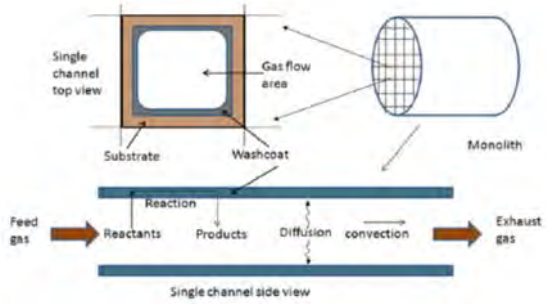
(۲) بار کاتالیستی بر حجم واکنش‌دهنده بالا

(۳) نرخ انتقال جرم بیرونی بالا از سطح کاتالیست به داخل آن

طراحی کاتالیست سه بعدی بوسیله (۱) بهینه سازی اندازه و/یا شکل یک ماده کاتالیستی در مقیاس نانو برای افزایش دانسیته محل‌های کاتالیستی فعال (۲) یکپارچه کردن مواد کاتالیست با توابع مختلف در جهت عمودی (۳) ترکیب انواع مختلف ماده کاتالیستی جهت تولید کاتالیست‌های نانو-کامپوزیت. خواص کاتالیزوری استثنایی کاتالیست نانو-کامپوزیتی از مواد کاتالیست رایج، برای سیستم کاتالیست سریم/(نیکل، نقره یا مس) جهت کنترل آلودگی هوا ارایه شده است[۱۹].

سیستم تشخیص on-board یک سیستم کامپیوتری است که برای مانیتور کردن تجهیزات عمده موتور جهت اندازه‌گیری و کنترل انتشارات طراحی می شود. وجود یک کنترلر سوخت بهینه برای کاتالیست سه راهه استفاده کننده از مدل فیزیکی گذرا ، نقش مهمی در خطوط راهنمای سیستم تشخیص on-board و کاهش انتشارات دارد.

شکل زیر شماتیکی از مبدل کاتالیستی سه راهه close-coupled و پدیده فیزیکی که در یک کانال منفرد اتفاق می‌افتد را نشان می‌دهد[۲۰]. زیرلایه شامل تعداد زیادی کانال‌های جریان موازی است که سطح تماس کافی(بین گازخروجی و مواد کاتالیستی فعال) را بدون ایجاد فشار عقب‌نشینی، فراهم می‌کند. قطرهای هیدرولیکی این وسایل چندین مزیت دارد، برای مثال افزایش انتقال جرم و حرارت به خاطر نسبت سطح به حجم بزرگ. با وجود داشتن مساحت سطح زیاد، مونولیت‌ها مساحت سطح ویژه(متر مربع بر گرم) پایینی دارند که فلزات کاتالیستی فعال به طور مناسب و کافی روی آن پراکنده شوند[۲۱].



شکل۲- شماتیکی از مبدل کاتالیستی سه راهه close-coupled[۲۰].

تبدیل آلاینده‌های گاز خروجی در یک کانال کاتالیست سه راهه بوسیله سه فرایند متوالی کنترل می‌شود، انتقال جرم بیرونی(بین توده گاز و سطح پوشش شستشو)، انتقال جرم داخلی(دیفیوژن منافذ و سطح پوشش شستشو) و واکنش‌های شیمیایی(پدیده شیمیایی در سطح کاتالیست: جذب سطحی، واکنش و واجذبی). از آنجا که نفوذپذیری اجزای شیمیایی واکنشی در فاز گازی و داخل پوشش شستشو توابع ضعیفی از دما هستند، نرخ انتقال جرم داخلی و خارجی اندکی با دما افزایش می یابد بر خلاف نرخ‌های واکنش که به صورت نمایی با دما افزایش پیدا می‌کند. بنابراین دمای رو شن-خاموش بالا(که در آن تبدیلات بالای ۵۰٪ هستند)، مقاومت عمده تبدیلات کاتالیست به خاطر انتقال جرم داخلی و بیرونی است به طوری‌که دانشی از مشخصه‌های انتقال جرم ساختارهای پشتیبان کاتالیست برای طراحی بهینه و سیله تخلیه گاز خروجی بعد از سیستم‌های تصفیه، ضروری است.

وابستگی نرخ‌های انتقال جرم و واکنش کاتالیستی به دما و غلظت واکنش به دو رژیم کاری در آن واکنش شیمیایی یا انتقال جرم غالب هستند، منجر می شود: (۱) رژیم سینتیک در دمای پایین و (۲) رژیم کنترل شده انتقال جرم خارجی در دماهای کاری بالا[۲۱].

در میان پیشنهادات متناوب برای کاهش NO_x ، فرایندهای کاتالیستی ناهمگن به خاطر دسترسی به سطوح کاهش بالای NO_x به N_2 ، بسیار مورد توجه هستند. بسیاری از اجزا می‌توانند به عنوان عاملی برای کاهش NO استفاده شوند. با وجود این مونوکسیدکربن دوام می‌آورد و از این رو در مدت فرایند احتراق تولید می‌شود و به طور کاتالیستی می‌تواند با NO واکنش داده و طبق واکنش‌های زیر CO_2 ، N_2 و/یا N_2O را تولید کند.

$$2NO + 2CO \rightarrow N_2 + 2CO_2$$
$$2NO + CO \rightarrow N_2O + CO_2$$

www.SID.ir

Archive of SID

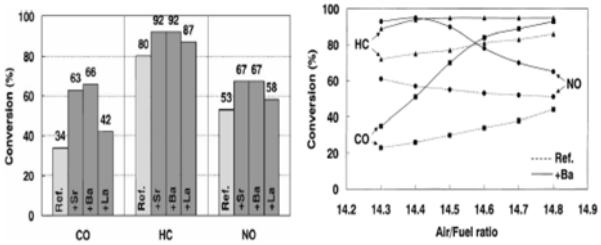
کاتالیست‌های فلز نجیب بیشترین استفاده را برای کاهش NO با CO دارند[۲۲].

رسیدن به بازده تبدیل نزدیک ۱۰۰٪ تحت شرایط کاری نرمال در کاتالیست سه راهه، برای وسایلی که super-ultra-low emissiom نامیده می شوند، حقیقت دارد. بازده تبدیل کاتالیست سه راهه به واکنش شیمیایی و محدودیت‌های انتقالی وابسته است[۲۳].

اولین مبدل کاتالیستی در اتومبیل‌ها یک کاتالیست اکسیداسیون مونوکسیدکربن(CO) و هیدروکربن‌ها بود(HC). مشخص شده است که رودیم فعالیت احیای NO_x بالاتری نسبت به عناصر فعال نظیر پلاتین و پالادیم دارد. کاهش نشر HC جهت کاهش دودمه فتوشیمیایی حایز اهمیت است. برای بدست آوردن کاتالیست سه راهه کارآمدتر از ترکیب پالادیم با رودیم استفاده می‌شود[۲۴].

جهت بررسی اثر فلزات افزایش دهنده عملکرد کاتالیست سه راهه، به یک کاتالیست سه راهه pd/Al_2O_3 عناصر اصلی(Ba, Sr, La) اضافه می شود. نتایج نشان داد (۱) عملکرد کاتالیست سه راهه با عناصر اساسی تقویت شد و با کاهش الکترونگاتیوی یون‌های اضافه شده($Ba > Sr > La$) عملکرد کاتالیست افزایش یافت. (۲) دمای تجزیه حرارتی اکسیدپالادیم با کاهش الکترونگاتیوی عناصر تقویتی افزایش یافت. اضافه کردن باریم ممکن است منجر به افزایش عملکرد کاتالیست در تبدیل NO_x شود.

نمودارهای زیر اثر اضافه شدن فلزات تقویت کننده بر روی عملکرد کاتالیست سه راهه حول نسبت سوخت/هوای استوکیومتری و همچنین مقایسه عملکرد کاتالیست پالادیم تنها با کاتالیست پالادیم به همراه باریم را نشان می‌دهد[۲۴].



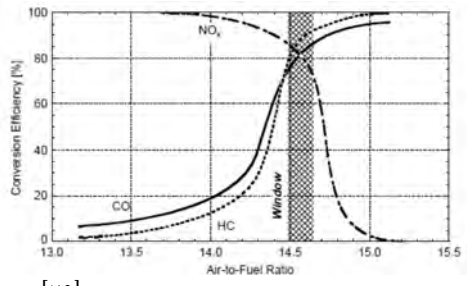
(ب) (الف)

شکل۳- الف: مقایسه عملکرد کاتالیست pd و $pd-Ba$ ب:اثر فلزات اضافه شده به کاتالیست مرجع پالادیم [۲۴].

یکی از سطوح اصلی نشر مربوط به مدت استارت سرد است که لحظاتی پس از روشن شدن موتور است و کاتالیست در دمای بالای کافی نیست تا بتوان از واکنش سریع اطمینان حاصل کرد. تقریبا ۶۰-۸۰٪ انتشارات کل یک وسیله نوعی تقریبا در مدت ۲۰۰ ثانیه شروع سرد اتفاق می‌افتد. در طول این مدت تعیین‌کننده، مبدل سرد است و واکنش شیمیایی نسبتا کند است و نشر آلودگی‌ها زیاد است. یک استراتژی طراحی موثر مبدل کاتالیستی باید برای پدیده فیزیکی و شیمیایی که در طول این پریود گذرا اتفاق می‌افتد، صورت گیرد[۲۵].

بازده کاتالیست سه راهه

بازده تبدیل اجزای مختلف کاتالیست سه راهه برای نسبت هوا به سوخت نزدیک به استوکیومتری در شکل زیر نشان داده شده است.



شکل۴- بازده تبدیل اجزای مختلف کاتالیست سه راهه[۲۶]

بازده یک کاتالیست تابعی از سه فاکتور عمده است: اجزای شیمیایی، دما و زمان رزیدنس. بدون کاهش اجزای درست، کاتالیست آن‌طور که در نظر است کار نمی‌کند و انتشارات گیج کننده تمایل به جریان آزادانه در میان وسیله خواهد داشت. سینتیک شیمیایی به دما با روند نمایی وابسته است. افزایش زمان رزیدنس داخل کاتالیست زمان بیشتر برای پیشروی سینتیک را فراهم می‌کند[۲۶].

بازده‌های تبدیل واکنش‌هایی که در کاتالیست سه راهه اتفاق می‌افتد، فقط در شرایط استکیومتری بالا هستند. تحت شرایط رقیق عمل کاهش NO_x صورت نمی‌گیرد، در حالی‌که اکسیداسیون CO و HC در شرایط غنی از سوخت ناقص می‌ماند[۲۷].

دو راه برای بهبود کیفیت یک فیلتر هوا وجود دارد. اولین راه این است که بازده فیلتراسیون را در تصفیه ذرات معلق در هوا افزایش دهیم. راه دوم این است که آن را نفوذپذیرتر بسازیم تا افت فشار را کاهش دهیم. سختی کار این است که بخواهیم هر دو بازده فیلتراسیون و نفوذپذیری هوا را همزمان بهبود بخشیم. بازده فیلتراسیون وقتی الیاف‌ها بیشتر در داخل پوشش فیلتر فشرده می‌شوند، افزایش می‌یابد اما مقاومت جریان نیز افزایش می‌یابد به تعبیر دیگر افت فشار زیاد می‌شود[۲۸].

در طول سیکل کاری موتور کاتالیست در معرض دماهای بالاست که اثر کهنگی قوی بر روی کاتالیست و پوشش شستشو دارد. اهداف اقتصادی سوخت منجر به تغییراتی شده است که در آن تزریق سوخت در طول مدت کاهش سرعت قطع می‌شود. کاتالیست در معرض اتمسفر اکسید کننده در دمای بالا قرار می‌گیرد و منجر به بی‌اثرسازی اجزای فعال در پوشش شستشو می‌شود. بعضی از این فرایندهای بی‌اثرسازی برگشت‌پذیر هستند. در سیکل‌های پیری موتور، کاتالیست در معرض شرایط مختلف است: استوکیومتری، اکسایش و کاهش با تغییرات دمایی سریع همزمان. این اثرات به دلیل واکنش‌های حرارت‌زا در پوشش شستشو یا به خاطر اثر سردسازی گاز تزریق شده و واکنش‌های کم بر روی سطح پوشش شستشو، باعث ایجاد دماهای مختلف در پوشش شستشو می‌شود[۲۹].

مدل‌سازی و شبیه‌سازی

روش طراحی به کمک کامپیوتر به طور افزاینده‌ای در صنعت مبدل کاتالیستی استفاده می‌شود و مدل‌های با پیچیدگی‌های مختلف ارایه شده است. مدل‌های اولیه یک بعدی کانال مونولیت منفرد، از پیچیدگی‌های انتقال جرم و حرارت صرف‌نظر می‌کردند و از مدل‌های سینتیکی ساده استفاده می‌کردند[۳۰].

مدل‌های کاتالیست‌های سه راهه برای اهداف مختلفی توسعه داده شده است. یک گروه از مدل‌ها بر روی بهبود ترکیبات جدید مواد کاتالیستی

www.SID.ir

Archive of SID

متمرکز است و با سینتیک واکنش با جزییات کامل کار می‌کند. پارامترهای سینتیک عموما از تست بسترهای کاتالیست تغذیه شده با مخلوط گازها به دست می‌آیند. این مدل‌ها اصولا برای شبیه‌سازی وضعیت‌های ثابت یا موقعیت‌های با یک پارامتر ورودی گذرا استفاده می‌شوند. علاوه بر سینتیک واکنش و نرخ‌های کاهش، دیگر فرایندها، نظیر انتقال گاز، دیفیوژن و انتقال حرارت، نقش وابسته را بازی می‌کنند. این مدل ها هنگام تلاش برای شبیه‌سازی آزمایشات با گازهای واقعی، به دلیل تعداد زیاد پارامترها، خیلی پیچیده می‌شوند.

گروه دوم مدل‌ها برای شبیه‌سازی رفتار مبدل‌های کاتالیستی کامل طراحی می شوند. دینامیک جریان، انتقال جرم در فاز گازی، دیفیوژن منفذ، گرمای واکنش و انتقال حرارت با سینتیک واکنش را شامل می‌شود و می‌تواند سیستم پیچیده‌ای را ایجاد کند. این مدل‌ها از یک دسته واکنش‌های کاهش‌یافته استفاده می‌کند تا از پارامترسازی اضافه اجتناب کند. اگر رفتار ترکیبات مختلف پوشش شستشو یا جادادن کاتالیست در سیستم تخلیه تحلیل می شود، فرض یک‌بعدی اغلب مناسب است. در این وضعیت، همه کانال‌های کاتالیست با شرایط جریان و دمای یکسان فرض می‌شوند [۳۱].

یک مدل منفرد نماینده تمام مبدل مونولیت است بنابراین مدل یک‌بعدی به طور موثر نمی‌تواند اثر تغییرات جریان کانال‌های تکی مونولیت را توضیح دهد، در نتیجه هندسه لوله‌های ورودی و خروجی و شکل چهارچوب مونولیت، با مدل‌های دو و سه بعدی ارایه می‌شود.

وقتی همه خواص جریان هیدرولیکی، مبادله انرژی و واکنش‌های شیمیایی داخل کانال‌های مونولیت با استفاده از CFD به صورت سه‌بعدی توضیح داده می‌شوند، سیستم جامعی از معادلات باید حل شوند و چنین محاسباتی به منابع کامپیوتری حجیمی و زمان طولانی(یک شبیه‌سازی منفرد ممکن است چنین روز طول بکشد) نیازمند است. سینتیک واکنشی کاتالیست‌های سه راهه شدیدا غیرخطی است و اغلب شامل ارزیابی اجزای جذب سطحی گذرا است که انجام آن به صورت مستقیم با نرم‌افزار CFD معمولی، بسیار پیچیده و سخت است [۳۲].

هنگام به کارگیری مدل‌های شبیه‌سازی کاتالیست‌های سه راهه برای طراحی کنترلر، توصیف دقیق انتشارات محدود شده بوسیله قانون و انتشارات محرک سنسور (NO_x ، CO ، HC ، H_2 و O_2) بسیار مهم است[۳۳].

آقای سیموند و همکارانش مدل یک بعدی ساده برای مبدل کاتالیستی سه راهه ارایه و تحلیل شده است. مدل واکنش‌های اکسیداسیون هیدرو کربن نسوخته HC و CO و احیای NO را در نظر می‌گیرد با وجود فرضیات ساده‌سازی نظیر شبکه همگن مونولیت استوانه‌ای، فاز گازی ایده‌آل با فشار ثابت و یکنواخت، صرف‌نظر از ترم‌های تراکم و انتقال حرارت هدایت ، صرف‌نظر از انتقال حرارت تشعشعی ، صرف‌نظر از شار انبساط شیمیایی و در نظر گرفتن بیشتر واکنش‌ها به صورت رقیق و غیره، در فاز گازی توافق خوبی حاصل شد[۶].

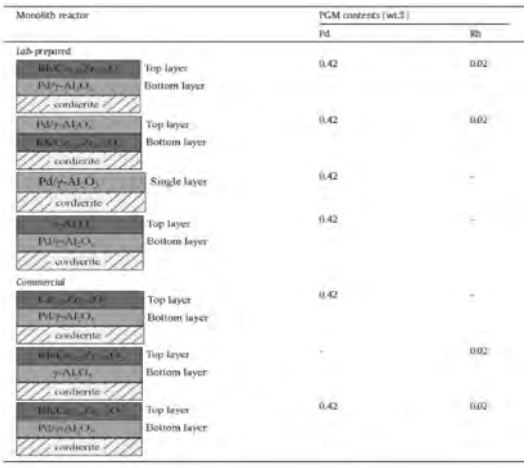
آقای بنجامین و همکارش مدل سازی سه بعدی تله NO_x و ذرات ریز و میدان جریان با استفاده از CFD انجام شده است. این مقاله روش به کار بردن فرض محیط متخلخل در مدل‌سازی TWCها را بررسی می‌کند. فرض محیط متخلخل همراه با حل مدل‌های اصلاح شده معادله انتقال اجزا به کار رفت. در نمونه تله NO_x ، ذخیره NO_x و احیای نیترات توضیح داده شده است. در نمونه فیلتر ذرات ریز دیزل، فیلتراسیون لایه دوده و احیا بوسیله احتراق دوده در طول دوره تناوب احیای آن مدل شد. فرض محیط متخلخل دارای این مزیت است که وقتی با یک مدل سه‌بعدی به کار گرفته می‌شود، جزییات کامل میدان جریان و نیز توزیع اجزای ذخیره شده و انتشارات آلاینده‌ها را پیش‌بینی می‌کند[۷].

بهبود عملکرد کاتالیست سه راهه

فرمولاسیون کاتالیست‌های سه راه تجاری به خاطر قیمت بالاتر پلاتین نسبت به پالادیم از سیستم کاتالیستی Pt/Rh به Pd/Rh شیفت پیدا کرده است. اختلافات عمده‌ای بین دو کاتالیست در فعالیت TWC ذاتیشان، بهگزینی و دوام پایداری‌شان تشخیص داده شده است. متدولوژی پوشش شستشو برای مونولیت‌های TWC تجاری پیشرفته از سیستم مونولیت تک لایه معمولی به سیستم لایه دوگانه تغییر کرده است[۴۵].

آقای کانگ و همکارانش سینتیک واکنش ذاتی کاتالیست مونولیت TWC دوفلزی Pd/Rh دولایه را بهبود دادند.

شکل زیر ساختار کاتالیست‌های مونولیت دولایه به کارگرفته شده توسط این محققان را نشان می‌دهد[۳۴].



شکل۵- ساختار کاتالیست‌های مونولیت دولایه به کارگرفته شده[۳۴].

استفاده از CFD برای مدل سازی سیستم کاتالیستی مزیت‌های آشکاری در پیش‌بینی توزیع دما و غلظت مولکول‌های واکنش دهنده در یک سیستم کاتالیستی دارد. برخی کدهای CFD نظیر FEMLAB, CFX و FLUENT UNS برای مدل‌سازی عملکرد واکنش‌های کاتالیستی به کار گرفته شده‌اند[۳۵].

سختی مداوم قوانین حفاظت محیطی دانشمندان را وادار به بهبود تکنولوژی های سبز برای غلبه بر افزایش بحران آلودگی نموده است. پیشرفت سریع علوم نانو و نانوتکنولوژی در صنعتی سازی اکسید تیتانیم برای کنترل آلودگی محیطی در طول دهه‌های گذشته تاثیر بسزایی داشته است است [۳۶].

تشکیل آمونیاک به طور سنتی به عنوان پدیده نامطلوب در کنترل نشر آلاینده دودکش خودرو شناخته می‌شود اما اخیرا محققان تمایل جدیدی به آمونیاک به عنوان یک کاهنده کلیدی در تکنولوژی کنترل نشر NO_x پیشرفته پیدا کرده‌اند. برای مثال، کاتالیست‌های تله NO_x رقیق(LNT) ، در مدت فاز تولید مجدد تحت شرایط غنی از سوخت، آمونیاک تولید می‌کند و این آمونیاک تشکیل شده می‌تواند ذخیره شود و در پایین دست

www.SID.ir

Archive of SID

SCR(احیای کاتالیستی انتخابی) با NO_x واکنش دهد و منجر به افزایش عملکرد مبدل NO_x شود. به طور مشابه، یک کاتالیست SCR هیدروکربن(HC) مانند Ag/Al_2O_3 می‌تواند با کاتالیست SCR/NH_3 ترکیب شود به طوری‌که آمونیاک تولید شده برروی کاتالیست SCR/HC می‌تواند برای اصلاح عملکرد تبدیل NO_x کلمل استفاده شود[۳۷].

می‌توان با تغییر ماده زیرلایه سرامیکی یا با ساختن پوشش شستشوی متفاوت، فعالیت کاتالیست را اصلاح کرد که منجر به طولانی‌تر شدن عمر کاتالیست سه راهه onboard خواهد شد.

زمانی که کاتالیست در مدت کارکرد خود در معرض دماهای بیش از ۸۰۰ درجه سانتیگراد قرار گیرد، باعث بازسازی سطح و پوشش شستشوی زوج فلز نجیب می شود. فلزات نجیب انباشته شده و سینتر(رسوب)، کاهش مساحت سطح فعال کلی در دسترس برای حذف آلاینده‌ها را در پی خواهد داشت[۳۸]. یکی از اقتصادی‌ترین راه‌ها برای حذف دوده از دودکش گازوییلی، ترکیب یک کاتالیست سه راهه و یک فیلتر ذرات ریز در یک وسیله یکپارچه به نام "فیلتر ذرات ریز گازوییلی کاتالیز شده"(cGPF) است. این وسیله شامل فیلتر سرامیکی با پوشش شستشوی سه راهه است که به طور ظریفی داخل سیستم منفذ دیواره پراکنده شده است. از آن‌جا که cGPF به صورت همزمان چهار آلاینده CO ، HC ، NO و دوده را برطرف می‌کند، به عنوان کاتالیست چهار راهه نیز شناخته می‌شود[۳۹].

به منظور اطمینان از اینکه اجزای سیستم کنترل نشر کاتالیستی با گذشت زمان به طور صحیح کار کند، سیستم نظارت on-board قوی و موثر ضروری است. به دلیل اینکه از انتشارات آلاینده بخش کوچکی از وسیله‌های دارای نقص فنی به محاسبه و در نظر گرفتن بخش بزرگی از انتشارات کلی مرتبط با خودرو معتقد می‌شویم، نظارت on-board توانایی کاهش موثر هیدروکربن و اکسید نیتروژن آلوده‌کننده هوا را دارد[۴۰].

موتورهای گاز طبیعی فشرده(CNG) به دلیل نشر کمتر اکسیدهای نیتروژن و ذرات ریز (PM) به عنوان پیشنهاد جایگزین موتورهای دیزلی مطرح می‌شوند. اگرچه نشر NO_x و PM از موتورهای دیزلی با آخرین تکنولوژی روز با انتشارات موتورهای CNG قابل قیاس هستند، انتشارات آلاینده از موتورهای CNG با احتراق جرقه‌زن به همراه کاتالیست سه راهه کمتر از انتشارات موتورهای دیزلی با تکنولوژی روز به همراه وسایل پس از عمل(aftertraetment) هستند[۴۱].

تحقیقات نشان داده است که هر دو مقاومت انتقال جرم درونی و بیرونی، تبدیلات کاتالیست سه راهه در دمای روشن-خاموش بالا را محدود می‌کنند. بنابراین مقاومت‌های دیفیوژن در لایه مرزی(انتقال جرم بیرونی) و در پوشش شستشو (انتقال جرم داخلی) باید تا حد امکان کم شود تا بتوان به تبدیل بالا دست یافت[۴۲]. بیشتر تلاش‌های محققان بر روی کاتالیست‌های فلز نجیب روی اثر فرایندهای فیزیکی(فرایندهای انتقال جرم و حرارت در مقیاس کانال و مونولیت، توزیع جریان و ....) و مدل‌سازی واکنش شیمیایی در مبدل کاتالیست سه راهه متمرکز بوده است. هنگام بررسی یک کاتالیست جدید و واکنش‌های جدید، مشکل اصلی کمبود داده‌های سینتیکی مورد نیاز برای بررسی‌های تجربی زمان‌بر است. در هر صورت این آزمایشات برای هر کاتالیست جدید باید انجام شوند[۴۳].

کاتالیست‌های سه راهه عملکرد ضعیفی را تحت تاثیر اکسیژن اضافه از خود نشان می‌دهند. به همین دلیل تکنولوژی‌های جدید جهت حذف NO_x از موتورهای رقیق سوز ارایه شده است، شامل تجزیه کاتالیستی NO_x ، کاهش انباره (NSR) و کاهش کاتالیستی انتخابی(SCR) بوسیله آمونیاک یا هیدروکربن ها. آمونیاک از واکنش بین NO_x خروجی از دودکش تخلیه و عامل کاهنده تزریق شده تولید می‌شود. ترکیب سیستم تله HC و کاتالیست سه راهه برای استارت سرد پیشنهاد می‌شود[۴۴].

مصرف سوخت و نشر CO_2 در وسایل گازوییلی و دیزلی رقیق سوز در مقایسه با وسایل گازوییل‌سوز سنتی که نزدیک نسبت هوا به سوخت استوکیومتری کار می‌کنند، به میزان زیادی کاهش یافته است. اشکال اصلی وسایل رقیق‌سوز دشواری احیای NO_x از دودکش غنی از اکسیژن آن‌هاست. دو تکنولوژی توسعه داده شده و تجاری‌سازی شده در این زمینه وجود دارد. این دو روش ذخیره و کاهش NO_x (NSR) و احیای کاتالیستی انتخابی(SCR) هستند. کاتالیست NSR که تله NO_x رقیق(LNT) نیز نامیده می‌شود، شبیه به کاتالیست سه راهه است. اصلاح کلیدی آن اضافه شدن جزء ذخیره‌سازی نظیر BaO است که ذخیره NO_x در مدت کارکرد نرمال موتورهای رقیق‌سوز (مود سوخت رقیق) را میسر می‌سازد. در مقایسه با تکنولوژی NSR، روش SCR از کاتالیست‌های زئولیتی با تبدیل‌کننده فلز گذرای ارزان‌تر (Fe, Cu) استفاده می‌کند[۴۵].

ترکیب شیمیایی گاز خروجی دودکش، که به نوع موتور احتراقی و شرایط کاری آن وابسته است، ممکن است متاثر از واکنش‌پذیری اجزای HC منفرد در محل نیز باشد. گاز خروجی دودکش موتور گازوییلی استوکیومتری معمولا برای رسیدن به عملکرد بهینه کاتالیست سه راهه شامل $1\% O_2$ است در حالی که موتور گازوییلی رقیق‌سوز گاز تخلیه شامل $5\% O_2$ را منتشر می‌کند[۴۶].

از اواخر ۱۹۷۰ کاتالیست‌های سه راهه برای اکسایش و کاهش همزمان به کار گرفته شدند[۴۷]. گازهای خرجی از دودکش نه فقط شامل هیدروکربن‌ها، مونوکسیدکربن و اکسیدهای نیتروژن است، بلکه مقدار زیادی بخار و دی‌اکسیدکربن نیز حضور دارند که نقش عمده‌ای در عملکرد کاتالیستی TWC دارند. تبدیل بخار آب و تغییر گاز آب بوسیله TWCها افزایش می‌یابد. نقش سریم، به عنوان پیش‌برنده برای واکنش تغییر گاز آب و تبدیل بخار آب شناخته می‌شود[۴۸].

واکنش‌های احیای NO_x در یک سیستم کاتالیستی خیلی تمیز اتفاق می‌افتد، اما در واقعیت TWC مقدار زیادی N_2O تولید می‌کند. خصوصا TWC در موتورهای گازوییل سوز مقدار قابل ملاحظه‌تری نسبت به تکنولوژی‌های دیگر و موتورهای بدون کاتالیست، N_2O تولید می‌کند. استفاده از کاتالیست‌های پروسکیتی به طور عمده‌ای N_2O کمتری نسبت به TWC تجاری معمولی تولید می‌کند [۴۹].

خصوصیات کاهش NO و تشکیل اجزای نیتروژن نظیر N_2O ، NH_3 و HCN بر روی کاتالیست سه راهه با نگهدارنده فلزی از فلزات نجیب با عوامل کاهش مختلف مورد بررسی قرار گرفته است. در دماهای بالای ۹۰۰ کلوین نسبت تبدیل NO بیش از ۹۰٪ بود. بسته به

www.SID.ir

Archive of SID

دماهای مختلف و سوخت به کار رفته ترکیبات نیتروژنی متفاوتی تولید شدند. تشکیل N_2O در دمای نسبتا پایین غالب است[۵۰].

G.C. Koltsakis و همکاران مدل دو بعدی مبدل کاتالیستی ارایه دادند که شامل نوآوری‌های متعددی در رفتار ناپایدار کاتالیست، سینتیک واکنش و روش حل بود. زیر مدل انباره اکسیژن قابلیت محاسبه اکسایش-کاهش و دمای وابسته به دسترسی اکسیژن تحت شرایط کاری ناپایدار را داشت[۵۱].

مراجع

[1] Wan, Huigao, Na Wang, Jianmao Yang, Yinsong Si, Kun Chen, Bin Ding, Gang Sun, Mohamed El-Newehy, Salem S. Al-Deyab, and Jianyong Yu. "Hierarchically structured polysulfone/titania fibrous membranes with enhanced air filtration performance." Journal of colloid and interface science 417 (2014): 18-26.

[2] Hromádko, Jan, Petr Miler, Jiří Hromádko, Vladimír Hönig, and Michal Schwarzkopf. "The influence of three-way catalysts on harmful emission production." Transportation Research Part D: Transport and Environment 15, no. 2 (2010): 103-107.

[3] Westerholm, Roger, Anders Christensen, and Åke Rosén. "Regulated and unregulated exhaust emissions from two three-way catalyst equipped gasoline fuelled vehicles." Atmospheric Environment 30, no. 20 (1996): 3529-3536.

[4] Juwon Kim, Kwanhee Choi, Cha-Lee Myung, Youngjae Lee, Simsoo Park, "Comparative investigation of regulated emissions and nano-particle characteristics of light duty vehicles using various fuels for the FTP-75 and the NEDC mode", Fuel, no 106, (2013):335-343.

[5] Aimard, F., S. Li, and M. Sorine. "Mathematical modeling of automotive three-way catalytic converters with oxygen storage capacity." Control Engineering Practice 4, no. 8 (1996): 1119-1124.

[6] Siemund, S., J. P. Leclerc, D. Schweich, M. Prigent, and F. Castagna. "Three-way monolithic converter: simulations versus experiments." Chemical Engineering Science 51, no. 15 (1996): 3709-3720.

[7] Benjamin, S. F., and C. A. Roberts. "Three-dimensional modelling of NOx and particulate traps using CFD: A porous medium approach." Applied mathematical modelling 31, no. 11 (2007): 2446-2460.

[8] Mieczyńska, Ewa, Andrzej Gniewek, and Anna M. Trzeciak. "Spent automotive three-way catalysts towards CC bond forming reactions." Applied Catalysis A: General 421 (2012): 148-153.

[9] Kočí, P., M. Kubíček, and M. Marek. "Multifunctional aspects of three-way catalyst: Effects of complex washcoat composition." Chemical Engineering Research and Design 82, no. 2 (2004): 284-292.

[10] Pitchon, V., F. Garin, and O. Maire. "Influence of the surrounding atmosphere upon the catalytic performances of three-way catalysts." Applied Catalysis A: General 149, no. 1 (1997): 245-256.

[11] Kizaki, Hidetoshi, and Hiroshi Katayama-Yoshida. "Spinodal nano decomposition in perovskite three-way catalysts: First-principles calculations and Monte Carlo simulations." Chemical Physics Letters 579 (2013): 85-89.

[12] Li, Guangfeng, Qiuyan Wang, Bo Zhao, and Renxian Zhou. "A new insight into the role of transition metals doping with CeO2–ZrO2and its application in Pd-only three-way catalysts for automotive emission control." Fuel 92, no. 1 (2012): 360-368.

[13] Kašpar, Jan, and Paolo Fornasiero. "Nanostructured materials for advanced automotive de-pollution catalysts." Journal of Solid State Chemistry 171, no. 1 (2003): 19-29.

[14] Mellor, J. R., A. N. Palazov, B. S. Grigorova, J. F. Greyling, K. Reddy, M. P. Letsoalo, and J. H. Marsh. "The application of supported gold catalysts to automotive pollution abatement." Catalysis Today 72, no. 1 (2002): 145-156.

[15] Tsinoglou, Dimitrios N., and Grigorios C. Koltsakis. "Effect of perturbations in the exhaust gas composition on three-way catalyst light off." Chemical engineering science 58, no. 1 (2003): 179-192.

[16] Holder, R., M. Bollig, D. R. Anderson, and J. K. Hochmuth. "A discussion on transport phenomena and three-way kinetics of monolithic converters." Chemical engineering science 61, no. 24 (2006): 8010-8027.

[17] Kočí, Petr, František Štěpánek, M. Kubíček, and M. Marek. "Modelling of micro/nano-scale concentration and temperature gradients in porous supported catalysts." Chemical Engineering Science 62, no. 18 (2007): 5380-5385.

[18] Kwon, Hyuk Jae, Joon Hyun Baik, Yong Tak Kwon, In-Sik Nam, and Se H. Oh. "Detailed reaction kinetics over commercial three-way catalysts." Chemical Engineering Science 62, no. 18 (2007): 5042-5047.

[19] Liu, Wei. "Multi-scale catalyst design." Chemical engineering science 62, no. 13 (2007): 3502-3512.

[20] Pankaj Kumar, Imad Makki, James Kerns, Karolos Grigoriadis, Matthew Franchek, Vemuri Balakotaiah, "A low-dimensional model for describing the oxygen storage capacity and transient behavior of a three-way catalytic converter'", Chemical Engineering Science, no73 , (2012): 373-387.

[21] Helder Santos, Mário Costa, "Influence of the three way catalytic converter substrate cell density on the mass transfer and reaction resistances", Chemical Engineering Science, no 107 , (2014): 181-191.

[22] Cristiane Alves Sierra-Pereira, Ernesto Antonio Urquieta-González, "Reduction of NO with CO on CuO or Fe2O3 catalysts supported on TiO2 in the presence of O2, SO2 and water steam", Fuel, no 118, (2014): 137-147.

[23] Santos, H., and M. Costa. "The relative importance of external and internal transport phenomena in three way catalysts." International Journal of Heat and Mass Transfer 51, no. 5 (2008): 1409-1422.

[24] Kobayashi, T., T. Yamada, and K. Kayano. "Effect of basic metal additives on NOx reduction property of Pd-based three-way catalyst." Applied Catalysis B: Environmental 30, no. 3 (2001): 287-292.

[25] Mukadi, L. S., and R. E. Hayes. "Modelling the three-way catalytic converter with mechanistic kinetics using the

www.SID.ir

Archive of SID

[40] Muske, Kenneth R., James C. Peyton Jones, and James W. Howse. "A model-based approach to automotive three-way catalyst on-board monitoring." Journal of Process Control 18, no. 2 (2008): 163-172.

[41] Seungju Yoon, Shaohua Hu, Norman Y. Kado, Arvind Thiruvengadam, John F. Collins, Mridul Gautam, Jorn D. Herner, Alberto Ayala, "Chemical and toxicological properties of emissions from CNG transit buses equipped with three-way catalysts compared to lean-burn engines and oxidation catalyst technologies", Atmospheric Environment, no 83, (2014): 220-228.

[42] Santos, H., and M. Costa. "Modelling transport phenomena and chemical reactions in automotive three-way catalytic converters." Chemical Engineering Journal 148, no. 1 (2009): 173-183.

[43] Li-Ping Ma, Hans-Jörg Bart, Ping Ning, Aimin Zhang, Guozheng Wu, Zhu Zengzang, "Kinetic study of three-way catalyst of automotive exhaust gas: Modeling and application", Chemical Engineering Journal, no 155, (2009): 241-247.

[44] Zukerman, R., L. Vradman, M. Herskowitz, E. Liverts, M. Liverts, A. Massner, M. Weibel, J. F. Brilhac, P. G. Blakeman, and L. J. Peace. "Modeling and simulation of a smart catalytic converter combining NOx storage, ammonia production and SCR." Chemical Engineering Journal 155, no. 1 (2009): 419-426.

[45] Bijesh M. Shakya, Michael P. Harold, Vemuri Balakotaiah, "Modeling and analysis of dual-layer NOx storage and reduction and selective catalytic reduction monolithic catalyst", Chemical Engineering Journal, no 237, (2014): 109-122.

[46] Kang, Sung Bong, Sung Bang Nam, Byong K. Cho, In-Sik Nam, Chang Hwan Kim, and Se H. Oh. "Effect of speciated HCs on the performance of modern commercial TWCs." Catalysis Today (2013).

[47] DiGiulio, Christopher D., Josh A. Pihl, James E. Parks II, Michael D. Amiridis, and Todd J. Toops. "Passive-ammonia selective catalytic reduction (SCR): Understanding NH3 formation over close-coupled three way catalysts (TWC)." Catalysis Today (2014).

[48] Salaün, Marc, Anita Kouakou, Stéphanie Da Costa, and Patrick Da Costa. "Synthetic gas bench study of a natural gas vehicle commercial catalyst in monolithic form: On the effect of gas composition." Applied Catalysis B: Environmental 88, no. 3 (2009): 386-397.

[49] Rodríguez, G. C., K. Kelm, S. Heikens, W. Grünert, and B. Saruhan. "Pd-integrated perovskites for TWC applications: Synthesis, microstructure and N2O-selectivity." Catalysis Today 184, no. 1 (2012): 184-191.

[50] Masaru Takei, Hitoki Matsuda, Yoshinori Itaya, Seiichi Deguchi, Koji Nakano, Koji Nagahashi, Masato Yoshino, Juzo Shibata, Masanobu Hasatani, "NO reduction and the formation of nitrogen compounds over a metal-supported three-way catalyst", Fuel, no 77, (1998):1027-1031.

[51] Koltsakis, G. C., P. A. Konstantinidis, and A. M. Stamatelos. "Development and application range of Newton–Krylov method on a parallel computer." Computers & chemical engineering 26, no. 3 (2002): 439-455.

[26] Depcik, Christopher, and Dennis Assanis. "One-dimensional automotive catalyst modeling." Progress in energy and combustion science 31, no. 4 (2005): 308-369.

[27] Pascal Kiwitz, Christopher Onder, Lino Guzzella, "Control-oriented modeling of a three-way catalytic converter with observation of the relative oxygen level profile", Journal of Process Control, no 22, Issue 6, (2012): 984-994.

[28] Hung, Chi-Ho, and Wallace Woon-Fong Leung. "Filtration of nano-aerosol using nanofiber filter under low Peclet number and transitional flow regime." Separation and purification technology 79, no. 1 (2011): 34-42.

[29] Kallinen, Kauko, Aslak Suopanki, and Matti Härkönen. "Laboratory scale simulation of three-way catalyst engine ageing." Catalysis today 100, no. 3 (2005): 223-228.

[30] Liu, B., R. E. Hayes, Y. Yi, J. Mmbaga, M. D. Checkel, and M. Zheng. "Three dimensional modelling of methane ignition in a reverse flow catalytic converter." Computers & chemical engineering 31, no. 4 (2007): 292-306.

[31] Weilenmann, Martin. "Aspects of highly transient catalyst simulation." Catalysis Today 188, no. 1 (2012): 121-134.

[32] Štěpánek, J., P. Kočí, M. Marek, and M. Kubíček. "Catalyst simulations based on coupling of 3D CFD tool with effective 1D channel models." Catalysis Today 188, no. 1 (2012): 87-93.

[33] Möller, R., C. H. Onder, L. Guzzella, M. Votsmeier, and J. Gieshoff. "Analysis of a kinetic model describing the dynamic operation of a three-way catalyst." Applied Catalysis B: Environmental 70, no. 1 (2007): 269-275.

[34] Kang, Sung Bong, Seok Jun Han, In-Sik Nam, Byong K. Cho, Chang Hwan Kim, and Se H. Oh. "Detailed reaction kinetics for double-layered Pd/Rh bimetallic TWC monolith catalyst." Chemical Engineering Journal 241 (2014): 273-287.

[35] Ramin Maghrebi, Nakisa Yaghobi, Siavash Seyednejadian, Mitra H. Tabatabaei, "CFD modeling of catalyst pellet for oxidative coupling of methane: Heat transfer and reaction", Particuology, no 11, (2013): 506-513.

[36] Jinze Lyu, Lizhong Zhu, Clemens Burda, "Considerations to improve adsorption and photocatalysis of low concentration air pollutants on TiO2", Catalysis Today, no 225, (2014), :24-33.

[37] Oh, Se H., and Ty Triplett. "Reaction pathways and mechanism for ammonia formation and removal over palladium-based three-way catalysts: Multiple roles of CO." Catalysis Today (2013).

[38] Birgersson, Henrik, Lars Eriksson, Magali Boutonnet, and Sven G. Järås. "Thermal gas treatment to regenerate spent automotive three-way exhaust gas catalysts (TWC)." Applied Catalysis B: Environmental 54, no. 3 (2004): 193-200.

[39] B. Opitz, A. Drochner, H. Vogel, M. Votsmeier, "An experimental and simulation study on the cold start behaviour of particulate filters with wall integrated three way catalyst", Applied Catalysis B: Environmental, no 144, (2014): 203-215.

www.SID.ir

Archive of SID

mathematical models for 3-way catalytic converters." Applied Catalysis B: Environmental 12, no. 2 (1997): 161-191.

www.SID.ir