



دانشگاه صنعتی شاهرود
دانشکده مهندسی مکانیک

پایان نامه کارشناسی ارشد

عنوان:

مطالعه اثر پارامترهای هندسی و جریان بر عملکرد مبدل
کاتالیزوری اتومبیل

دانشجو:

علی پیری

استاد راهنما:

دکتر محمد حسن کیهانی

استاد مشاور:

دکتر محمد رضا حیرانی نوبری

تیر ۸۶

تشکر و قدردانی:

با تشکر از اساتید محترم که یاریگر اینجانب در طول دوره بودند، بویژه جناب آقای دکتر محمد حسن کیهانی که راهنمایی اینجانب در انجام این پایان نامه را بر عهده داشتند.

چکیده

آلاینده های اصلی که از احتراق در موتور تولید می شوند، شامل مونوکسید کربن ، هیدرو کربن ها و اکسید های نیتروژن هستند. مبدل کاتالیزوری یکی از مهمترین وسایلی است که برای کنترل آلودگی ناشی از احتراق در موتورها مورد استفاده قرار می گیرد. هنگامی که موتور در حالت سرد راه اندازی می شود، مقداری طول می کشد تا مبدل به دمای فعال شدن برسد. در خلال همین زمان بخش عمده ای از آلاینده ها خارج می شوند. در این پژوهش یک مدل یک بعدی ریاضی و فیزیکی برای بررسی پدیده های که در مبدل رخ می دهند ارائه شده است. اثر پارامتر های هندسی و پارامترهای جریان بر رفتار مبدل مورد بررسی قرار گرفته است. از آنجا که مقدار فلز گرانبها مصرف شده در مبدل یکی از مهمترین عوامل موثر بر هزینه تولید آن است، سعی شده است برای یک مقدار فلز معین توزیع بهینه ممکن بدست آید. نتایج نشان می دهند که با استفاده از یک توزیع پله ای برای فلز گرانبها تا ۵۰ درصد عملکرد مبدل بهبود می یابد.

کلمات کلیدی: مبدل کاتالیزوری ، مدل سازی ریاضی و فیزیکی ، بهینه سازی

فهرست مطالب

فهرست نمودار ها و شکل ها.....	شش
فهرست جداول.....	هشت
فهرست علائم و نشانه ها.....	نه

فصل اول:

مقدمه.....	۱
------------	---

فصل دوم:

مروری بر کار های انجام شده.....	۵
---------------------------------	---

فصل سوم:

گازهای خروجی از موتور وتأثیر آن بر محیط زیست	۱۱
۱-۳ آلاینده های خروجی از موتور.....	۱۱
۱-۱-۳ مونوکسید کربن.....	۱۱
۲-۱-۳ هیدروکربن ها.....	۱۲
۳-۱-۳ اکسیدهای نیتروژن.....	۱۳
۲-۳ مروری بر تاریخچه استفاده از سیستم های کاهش آلودگی	۱۴
۱-۲-۳ پیشرفت های اولیه.....	۱۵
۲-۲-۳ مبدل های کاتالیزوری سه راهه.....	۱۶

فصل چهارم:

- ۱۸ مروری بر ساختار و نحوه کارکرد مبدل های کاتالیزوری
- ۱-۴ عملکرد مبدل های کاتالیزوری
- ۱-۱-۴ مروری بر ساختمان
- ۲-۱-۴ انتقال جرم و حرارت
- ۳-۱-۴ فرایندهای شیمیایی
- ۴-۱-۴ پوشش تر

فصل پنجم:

- مروری بر مدل سازی مبدل ۲۵
- ۱-۵ مدل سازی سینتیکی
- ۲-۵ مدل سازی پدیده های مرتبط با سطح کانال
- ۳-۵ مدل سازی پدیده های فاز گاز
- ۴-۵ مدل سازی پدیده های مرتبط با فاز جامد

فصل ششم:

- ۳۱ مدل سازی ریاضی مبدل کاتالیزوری
- ۱-۶ پارامترهای مهم برای مبدل های کاتالیزوری
- ۱-۱-۶ پارامترهای هندسی:
- ۲-۱-۶ نرخ واکنش های شیمیایی
- ۲-۶ فرمول بندی ریاضی مدل برای کانال منفرد
- ۱-۲-۶ شرایط مرزی و اولیه برای مدل یک بعدی کانال منفرد

۳-۶ معادلات اساسی برای حالت چند بعدی: ۳۴

فصل هفتم:

روش حل معادلات ۳۶

فصل هشتم:

نتایج و بحث ۴۰

۸-۱ پارامترهای مورد استفاده ۴۰

۸-۲ معیار عملکرد مبدل و مقایسه نتایج با مدل کاوندیش ۴۲

۸-۲ اثر پارامترهای هندسی ۴۵

۸-۲-۱ اثر طول مبدل بر کارکرد آن ۴۵

۸-۳ اثر غلظت ورودی آلاینده ها بر کارکرد مبدل ۴۶

۸-۴ اثر دبی جرمی ورودی ۴۷

۸-۵ اثر دمای اولیه فاز جامد بر کارکرد مبدل ۴۸

۸-۶ اثر چگونگی توزیع فلزات گرانبها بر کارکرد مبدل ۴۹

۸-۶-۱ توزیع همگن ۴۹

۸-۶-۲ توزیع متغیر فلز ۵۲

فصل نهم:

نتیجه گیری ۶۰

٦٢.....	ضميمه الف.....
٦٤.....	ضميمه ب.....
٦٧.....	مراجع.....

فهرست نمودارها و شکل ها

شکل (۳-۱): نمونه ازبازدهی تبدیل آلاینده ها

- برای مبدل سه راهه در حالت کارکرد دائم.....۱۶
- شکل (۴-۱) ساختار مبدل کاتالیزوری یکپارچه (مونولیت).....۱۹
- شکل (۴-۲) زمینه سرامیکی در مقابل زمینه فلزی.....۱۹
- شکل (۴-۳): پوشش تر بر روی زمینه سرامیکی و فلزی.....۲۳
- نمودار (۷-۱) الگوریتم حل معادلات حاکم.....۳۹
- نمودار (۸-۱) دمای فاز جامد در زمان های مختلف (محاسبه شده).....۴۳
- نمودار (۸-۲) در صد تبدیل آلاینده ها بر حسب زمان (محاسبه شده).....۴۴
- نمودار (۸-۳) نتایج ارایه شده توسط Cavendish برای تبدیل آلاینده ها.....۴۴
- نمودار (۸-۴) اثر طول مبدل بر بازدهی تبدیل مبدل (محاسبه شده).....۴۶
- نمودار (۸-۵) اثر غلظت ورودی CO بر کارکرد مبدل تا $t=7\theta$۴۶
- نمودار (۸-۶) اثر دبی ورودی بر تبدیل CO.....۴۷
- نمودار (۸-۷) اثر دمای اولیه فاز جامد بر تبدیل CO.....۴۸
- نمودار (۸-۸) اثر مقدار فلز گرانبها بر بازدهی مبدل.....۵۰
- نمودار (۸-۹) تغییر زمانکاهش آلاینده با مقدار فلز.....۵۰
- نمودار (۸-۱۰) غلظت بی بعد CO در طول مبدل برای $a(x)=268$۵۱
- نمودار (۸-۱۱) غلظت بی بعد CO در طول مبدل برای $a(x)=537$۵۲
- نمودار (۸-۱۲) اثر توزیع متغیر فلز بر بازده مبدل.....۵۳

نمودار ۸-۱۳) نتایج بدست آمده توسط کاوندیش برای اثر توزیع فلز..... ۵۳

نمودار ۸-۱۴) توزیع پله ای فلز گرانپها..... ۵۴

نمودار ۸-۱۵) بازده مبدل با توابع توزیع پله ای مختلف..... ۵۵

نمودار ۸-۱۶) توزیع فلز توسط تابع پله ای ۵۷

نمودار ۸-۱۷) اثر توابع پله ای مختلف بر تبدیل Co..... ۵۷

نمودار ۸-۱۸) پاسخ مبدل به تابع پله ای نمودار ۸-۱۵..... ۵۸

فهرست جداول

جدول ۸-۱- مقادیر عددی پارامترهای استفاده شده در مدل سازی..... ۴۱

فهرست علائم و نشانه ها

h	ضریب انتقال حرارت
u	سرعت گاز
ε	ضریب تخلخل مبدل
$K_{m,i}$	ضریب انتقال جرم گونه های شیمیایی
S	سطح ویژه مبدل (سطح مبدل بر واحد حجم مبدل)
T_s	دمای فاز جامد
T_g	دمای فاز گاز
$C_{g,j}$	غلظت گونه j در حالت گاز
$C'_{s,j}$	غلظت گونه j در حالت جامد
$a(x)$	سطح کاتالیزور بر واحد حجم مبدل
ΔH_j	گرمای احتراق گونه j
R_j	نرخ ویژه واکنش شیمیایی برای گونه j
K_s	ضریب هدایت گرمایی جامد
P_{atm}	فشار اتمسفر
Nu	عدد ناسلت
Sh	عدد شروود
$C_{p,g}$	گرمای ویژه گاز
$C_{p,s}$	گرمای ویژه جامد
M_j	جرم مولکولی گونه j

فصل اول

مقدمه:

با گسترش موتورهای اشتعال جرقه ای ، بنزین نقش بسیار مهمی در زندگی ما پیدا کرده است. با پیدایش این موتورها همانند سایر اختراعات بشر، مشکلات دیگری در پی این اختراع پدید آمده است که باید برطرف شوند.

سوختن بنزین در موتور، در حالت ساده به عنوان سوختن هیدروکربن ها با اکسیژن و تولید آب و دی اکسید کربن شناخته می شود. نسبت هوا به سوخت یک پارامتر بسیار مهم در احتراق است. یک واکنش احتراق ایده آل در صورتی که مقدار کافی اکسیژن (نه مقدار مازاد) برای احتراق کامل موجود باشد، واکنش استیوکیومتریک نامیده می شود. در اغلب موارد این حالت امکان پذیر نیست. فرایند احتراق واقعی از تعداد زیادی واکنش های اکسیداسیون و احیاء که به طور همزمان رخ می دهد تشکیل می شود. در انتهای احتراق علاوه بر آب و دی اکسید کربن، محصولات دیگری نیز از احتراق تولید می شوند. بسیاری از این محصولات اضافی، آلاینده هستند.

بسته به شرایط کارکرد موتور مقدار این آلاینده ها توسط نسبت هوا به سوخت در محفظه احتراق تغییر می کند. در خلال فرایند احتراق در موتورها مقادیر قابل توجهی مونوکسید کربن (CO)، هیدروکربن های نسوخته (UHC) و اکسیدهای نیتروژن (NOx) تولید شده وارد اتمسفر

می شوند. مونوکسیدکربن و هیدروکربن های نسوخته از احتراق ناقص سوخت در موتور ناشی می شوند. احتراق مونوکسید کربن مستقیماً به سلامتی انسان صدمه می زند. هیدروکربن ها و NOx ها بعد از واکنش های ثانویه در اثر نور خورشید، منجر به تولید مه دود و صدمه زدن به لایه ازن می شوند.

آلودگی هوا ناشی از مواد خارج شده از اگزوز موتورها اولین بار در دهه ۱۹۵۰ میلادی به عنوان یک مشکل شناخته شد. اولین قانون که کنترل آلودگی اتومبیل ها را مورد توجه قرار داد در سال ۱۹۶۶ در کالیفرنیا آمریکا وضع شد. از آن به بعد، کشورهای مختلف قوانین سخت گیرانه تری را برای کنترل آلودگی وضع کردند.

روش های مختلفی برای کنترل آلودگی اتومبیل ها وجود دارد. این روش ها به دو دسته اصلی طبقه بندی می شوند :

۱- روش های تنظیم موتور که شامل تنظیم زمان جرقه و نسبت هوا به سوخت می شوند.

۲- روش خروج گاز بعد از تصفیه شدن^۱

روش دوم کنترل آلودگی بر خلاف روش اول که بازدهی احتراق را بهبود می بخشد محصولات ناخواسته احتراق را که از موتور خارج می شوند را کاهش می دهد.

یکی از قطعات اصلی سیستم اگزوز اتومبیل که برای کنترل آلاینده ها بکار می روند مبدل کاتالیزوری است. مبدل کاتالیزوری یک واکنش دهنده شیمیایی است.

مبدل کاتالیزوری یک ساختار متخلخل دارد و سطح آن از یک لایه مواد نگهدارنده فلزات گرانبها پوشیده شده است. گازهای خروجی از موتور که آلاینده های فراوانی دارند از این ساختار متخلخل که توسط کانال های موازی ایجاد شده عبور می کنند و به دیواره کانال که متخلخل و پوشیده از مواد اکسید کننده و احیا کننده است، نفوذ می کنند. هیدروکربن های نسوخته و سایر

¹-exhaust after treatments

محصولات احتراق نفوذ کرده به دیواره توسط واکنش های سطحی به مواد غیر مضر تبدیل می شوند.

پدیده های فیزیکی جالبی به طور همزمان در مبدل کالیزوری رخ می دهند. انتقال گرما توسط جابجایی ، هدایت و تابش و واکنش های شیمیایی در فاز گازی، پدیده های نفوذ، واکنش های شیمیایی سطحی و چگالش بخار آب بعضی از این پدیده ها هستند. نوسان جریان و توزیع های مختلف جریان ورودی به مبدل از عواملی هستند که بر کارکرد مبدل تاثیر می گذارند. بنابراین عملکرد مبدل کاتالیزوری تابعی از عوامل مختلف است.

تاثیر مبدل به میزان آلودگی خروجی از موتور باید توسط یک کمیت بیان شود. پارامتری که بازدهی مبدل بر طبق آن بیان می شود به صورت نسبت گونه های تبدیل شده به مقدار اولیه آنها می باشد. در حالت کارکرد حالت پایدار، انتظار می رود که بیش از ۹۰٪ گونه های آلاینده تبدیل شوند.

معیار دیگری برای بررسی عملکرد مبدل زمان فعال شدن مبدل، زمان کاهش آلاینده^۱، است که به زمانی گفته می شود که بیش از ۵۰٪ از آلاینده ها تبدیل می شوند. این پارامتر نشان می دهد که مبدل با چه سرعتی عمل می کند.

در این مطالعه عملکرد مبدل های کاتالیزوری بررسی می شود و بعد از مدل سازی فیزیکی و ریاضی مبدل، اثر پارامترهای مختلف بر عملکرد آن مورد بررسی قرار می گیرد. هدف از این مطالعه بهبود عملکرد مبدل در خلال استارت سرد^۲ با کاهش زمان کاهش آلاینده بدون افزایش هزینه مبدل می باشد.

^۱ -light-off

^۲ - COLD- START

یکی از عوامل مهم در هزینه تولید مبدل، فلزات گرانبهای استفاده شده در آن می باشد. استفاده بهینه از این فلزات گرانبها یکی از روش های بهبود عملکرد مبدل بدون افزایش هزینه است. در نتیجه اثر چگونگی توزیع این فلزات در عملکرد مبدل نیز مورد بررسی قرار می گیرد.

فصل دوم

مروری بر کارهای انجام شده

معرفی مبدل کاتالیزوری به عنوان وسیله ای برای کنترل آلودگی به اوایل دهه ۱۹۷۰ میلادی بازمی گردد. از آن زمان تاکنون مطالعات مختلفی برای بررسی عوامل مختلف که بر کارکرد مبدل اثر می گذارند صورت گرفته است. رفتار مبدل در خلال استارت سرد، بازدهی مبدل در خلال استارت سرد، بازدهی مبدل در حالت کارکرد پایدار و افت فشار در طول مبدل پارامترهای اصلی است که مورد مطالعه قرار گرفته است.

زمینه های مختلفی که برای بررسی عملکرد مبدل مورد توجه قرار گرفته است به صورت زیر می باشند :

- دیفیوژر ورودی مبدل
- هندسه و مواد استفاده شده
- تغییرات در نسبت هوا به سوخت
- سینتیک شیمیایی
- آلاینده های شیمیایی که کارکرد مبدل را تحت تاثیر قرار می دهند.
- مدل یک بعدی برای یک کانال

➤ مدل چند بعدی برای یک کانال

➤ مدل چند بعدی برای کل مبدل

گروهی از مطالعات عمدتاً به افت فشار در مبدل یا کل سیستم آگزوز و توزیع سرعت ورودی می پردازند. هدف اصلی در این مطالعات ایجاد یک پروفیل سرعت تخت در ورودی می باشد تا افت فشار تا حد ممکن کاهش یابد.

مطالعات صورت گرفته در این رابطه در حالت کارکرد پایدار انجام گرفته و قابل کاربرد برای حالت استارت سرد نمی باشند.

مبدل کاتالیزوری بخشی است که برای کاهش آلودگی به سیستم آگزوز اتومبیل اضافه شود. با اضافه شدن مبدل به سیستم آگزوز به خاطر ایجاد مقاومت در برابر جریان خروجی از موتور، افت فشار در این جریان افزایش می یابد.

یکی از روش های کاهش افت فشار ناشی از مبدل در سیستم آگزوز استفاده از مبدل کوتاه تر می باشد.

در هر صورت، مقدار کافی از حجم مبدل برای رسیدن به بازدهی تبدیل مناسب لازم است. از آنجا که قطر مقطع مبدل از قطر لوله آگزوز بزرگتر است یک مخروط یا دیفیوزر در بالا دست مبدل برای اتصال آن به لوله خروجی استفاده می شود. به خاطر فضای محدود در دسترس، این دیفیوزر ورودی باید کوتاه باشد و در نتیجه دارای زاویه انبساط بزرگ است. چنین دیفیوزری بازدهی در ایجاد یک جریان یکنواخت در ورودی مبدل ندارد. [1] Lemme یک آنالیز تئوریک از اثر توزیع جریان غیر یکنواخت بر طول عمر مبدل انجام داد. او این فرض اساسی را بکار برد که بازدهی تبدیل به صورت خطی با مقدار گاز عبوری از مقطع مبدل کاهش می یابد. آنها به این نتیجه رسیدند که توزیع جریان غیر یکنواخت در ورودی مبدل طول عمر مبدل را کاهش می دهد. آنها روش های مختلفی

مانند دیفیوزر مخروطی، کروی و انبساط^۱ ۱۸۰ را آزمایش کردند. پخش کننده مخروطی جریان، به صورت مناسبی توزیع سرعت ورودی تخت را ایجاد می کرد.

مطالعاتی دیگر درباره اثر توزیع سرعت ورودی توسط [2] Wendland and Matthes [3] Kim انجام شد.

دسته ای دیگر از مطالعات به هندسه و مواد استفاده شده در ساخت زمینه^۱ متمرکز شده است. زمینه های فلزی به عنوان یک جایگزین برای زمینه های سرامیکی شناخته شده اند.

[4] Delieu دو مزیت زمینه های فلزی را نسبت به زمینه های سرامیکی را مورد بررسی قرار داد. انعطاف پذیری در طراحی و قابلیت ایجاد سلول های با قطر دیواره کمتر که منجر به ساخت مبدل هایی با چگالی سلولی بیشتر می شود، از ویژگی های زمینه های فلزی است. مقاله های [5] Nonnemann و [6] Kaiser and pelters نیز به طور مشابه این ویژگی زمینه های فلزی را تایید می کنند. ویژگی های دیگر زمینه های فلزی توسط [7] Bisset and Oh هنگام استفاده از گرمکن های الکتریکی برای ایجاد زمان کاهش آلاینده کمتر ارائه شده است.

از سوی دیگر [8] Nishizawa بعضی از ضعف های زمینه های فلزی مانند ضریب انبساط حرارتی بزرگتر، و تمایل آنها برای تغییر شکل دائمی در برابر تنش های حرارتی و مکانیکی را خاطر نشان می کند. قیمت گران تر و چسبندگی ضعیف بین پوشش تر^۲ و زمینه از ضعف های دیگر زمینه های فلزی است. طبیعت غیرمتخلخل زمینه های فلزی هزینه ای دیگر را نسبت به زمینه ای سرامیکی ایجاد می کند.

[9] Jasper مطالعه را برای مقایسه زمان کاهش آلاینده زمینه های سرامیکی و فلزی انجام داد. تحت شرایط توزیع غیر یکنواخت جریان زمینه سرامیکی سریع تر به دمای فعال شدن رسید. [10] Yamamoto یک آزمایش تجربی را برای بررسی اثر پارامترهای هندسی مختلف مانند

¹ - substrate
² - wash-coat

چگالی سلول و ضخامت دیواره کانال انجام داد. نتایج او نشان داد که چگالی سلولی اثر قابل توجهی به زمان کاهش آلاینده ندارد.

پیشرفت های قابل توجهی در عملکرد مبدل های کاتالیزوری توسط دانشمندان علم مواد، از طریق بهبود ترکیب فلزهای گرانبها و پوشش ترانجام شد.

فلزات گرانبها یعنی Pt و Pd و Rh به عنوان کاتالیزورهای موثر در صنعت اتومبیل شناخته می شوند. هدف اصلی پوشش تر ایجاد یک محیط متخلخل با مساحت سطح بسیار بالا می باشد، بطوری که فلزات گرانبها به آسانی بر روی سطح آن قرار بگیرند.

همان طور که انتظار می رود سطح تماس بزرگ تر، سطح بزرگتری را برای واکنش ها ایجاد می کند و در نتیجه بازدهی مبدل را افزایش می دهد.

فلزات گرانبها Pt و Pd در اکسیداسیون مونوکسیدکربن و هیدروکربنها موثرند و Rh در احیا Nox موثر است. مبدل های کاتالیزوری سه راهه¹ شامل هر دو نوع واکنش های اکسیداسیون و احیاء هستند. در نتیجه یک مبدل کاتالیزوری سه راهه شامل Rh و یکی از فلزات Pt یا Pd است. مواد اضافه ای نیز برای بهبود عملکرد این مواد افزوده می شود.

آلاینده هایی که کارکرد مبدل را تحت تاثیر قرار می دهند نیز به طور گسترده ای مورد مطالعه قرار گرفته اند. دریک بررسی توسط Kummer[11] منبع این آلاینده ها مورد توجه قرار گرفته است.

آلاینده های شیمیایی مبدل، به موادی گفته می شود که باعث غیر فعال شدن مبدل می شوند. سرب و گوگرد از عمده ترین آنها می باشند. منبع سرب، سوخت موتور می باشد. سرب می تواند به صورت قابل توجهی بازده تبدیل را کاهش دهد، در صورتی که مقدر آن نسبتا زیاد باشد. منبع گوگرد نیز سوخت موتور است.

¹ - Three Way catalytic converter

[14] Oh and cavendish یک مدل تک بعدی ارائه می کردند که اثرات تابش را نادیده می گرفت.

[15] Lee and Aris نیز یک مدل تک بعدی ارائه کردند که اثرات تابش را در نظر می گرفت. [16] Baruah یک مدل تک بعدی را برای بررسی جریان گذرا در یک موتور ۴ سیلندر را ارائه کرد. هدف از این بررسی ، مطالعه اثر جریان ضربانی موتور بر عملکرد مبدل بود . در دسته مدل های چند بعدی، طبیعت سه بعدی سرعت ورودی به مبدل در نظر گرفته می شود و اثرات این سرعت سه بعدی در عملکرد مبدل بررسی می شود. از آنجا که مدل سازی کل مبدل از لحاظ محاسباتی مشکل است. فقط به عنوان نمونه چند کانال از مبدل توسط [17] Chen مدل سازی شد.

روش دیگر استفاده از فرض پیوستار برای مبدل و مدل سازی آن به عنوان یک محیط متخلخل است. [18] Chen و [19] Bella مدل چند بعدی برای مبدل کاتالیزوری را مورد مطالعه قرار دادند. در تمام این مدل ها فرض شد که توزیع جریان در مبدل ثابت می ماند. آنها نتایج خود را با نتایج تجربی مقایسه نکردند.

پیشرفت های قابل توجهی در بازده تبدیل آلاینده های از دهه ۱۹۸۰ تاکنون صورت گرفته است. که نتیجه مطالعات متعدد و گوناگون بوده است.

با توجه به نیاز به کاهش آلاینده ها نیاز بیشتر به مطالعه در این زمینه مشاهده می شود.

فصل سوم:

آلاینده های خروجی از موتور

در این فصل مروری مختصر بر آلاینده های اصلی که از موتورهای بنزینی ناشی می شوند ارائه می گردد، و تاریخچه مختصری از سیستم های کاهش آلودگی ارائه می شود.

۱-۳ آلاینده های خروجی از موتور

آلاینده های اصلی که از احتراق سوخت در موتور تولید می شوند شامل مونوکسید کربن CO ، هیدروکربن های نسوخته (UHC) و NOx می باشند، که هر کدام از آنها در ذیل بررسی می شوند.

۱-۱-۳ مونوکسید کربن :

مونوکسید کربن یکی از محصولات احتراق ناقص سوخت است. مونوکسید کربن در شرایطی که در هنگام احتراق سوخت کمبود اکسیژن وجود داشته باشد، تولید می شود در نتیجه رابطه مستقیمی بانسبت هوا به سوخت، استفاده شده در موتور دارد. در شرایطی که فراوان اکسیژن نیز داریم (سوخت فقیر)، مونوکسید کربن تولید می شود. البته در شرایطی که آمیزه های کم سوخت استفاده می شود مقدار آلودگی مونوکسید کربن خیلی کمتر است. در این حالت علت تولید مونوکسید کربن نواحی کم اکسیژن در داخل سیلندر هستند که این نواحی کم اکسیژن به علت عدم تبخیر مناسب سوخت و یا به علت دیر ترکیب شدن سوخت و هوا ایجاد می شوند. موتور در

موقعی که در حالت گذرا کار می کند (شتاب گرفتن، ترمز کردن) نیز بطور ناخواسته به خاطر غنی شدن سوخت، مونوکسید کربن بیشتر تولید می کند. بعضی اوقات، مانند مواقعی که به گشتاور بیشتری نیاز است یا در خلال استارت سرد موتور سوخت عمداً غنی می شود. مونوکسید کربن به خاطر سمی بودن و اینکه چند صد ppm از آن می تواند منجر به سردرد و گیجی شود، شناخته شده است. چند هزار ppm از مونوکسید کربن معمولاً منجر به مرگ می شود.

مونوکسید کربن میل بیشتری به ترکیب شدن با هموگلوبین نسبت به اکسیژن دارد. در نتیجه در روند اکسیژن رسانی به بافت ها خلل ایجاد می کند. مونوکسید کربن گازی است بی رنگ و بی بو و هر کسی قربانی آن می شود معمولاً هنگامی متوجه می شود که کار از کار گذشته است. از آنجا که تمرکز و غلظت CO بصورت محلی بسیار خطرناک تر از غلظت کلی آن در جهان است، در نتیجه نواحی مانند نواحی پرتراфик و یا نواحی که موتورها با تهویه کمتر کار می کنند جز نواحی خطرناک محسوب می شوند.

۳-۱-۲ هیدروکربن ها :

واژه هیدروکربن HC به ذرات آلی نسوخته ای در گازهای خروجی از موتور گفته می شود که حاوی هیدروژن و کربن می باشند. بهتر است که نام این ذرات را به جای آن که سوخت نسوخته بنامیم هیدروکربن های نسوخته بنامیم. زیرا هیدروکربن های خروجی از موتور ناشی از احتراق ناقص می باشد که سبک تر از هیدروکربن های اولیه موجود در سوخت می باشند. باید توجه داشت که ذرات آلی زیادی همانند کتون ها و آلدهیدها در گازهای خروجی وجود دارد که حاوی اتم های اکسیژن می باشند اما در تعریف هیدروکربن ها جایی ندارند. از آنجا که هیدروکربن ها بیشترین حضور را در گازهای خروجی دارند، واژه هیدرو کربن برای بیان این ذرات آلی استفاده می شود. هزاران نوع هیدرو کربن با غلظت های متفاوت در گاز خروجی یافت می شود که از مهمترین آنها می توان به آلکان ها ، آلکن ها و آروماتیک ها اشاره کرد . تنوع گونه های موجود در

هیدروکربن های نسوخته خروجی از آگزوز ساختن یکی مدل واقعی را برای مبدل های کاتالیزوری را با مشکل مواجه می کند .

وجود هیدروکربن ها در خروجی علل مختلفی دارد. مهمترین دلیل کمبود اکسیژن است هنگامی که از آمیزه سوخت غنی استفاده می شود.

هیدروکربن های مختلف اثرات مضر متفاوتی بر سلامتی و محیط زیست دارند. بعضی از آنها باعث تحریک مخاط می شوند. برای مثال بنزن بسیار سمی است و ۸۰ درصد بنزن موجود در اتمسفر از آگزوز اتومبیل ها خارج می شود. بعضی از آنها با NO_x واکنش می دهند و آلودگی ثانویه ای را در اتمسفر بوجود می آورند.

۳-۱-۳ اکسیدهای نیتروژن:

اکسیدهای نیتروژن که بیشتر توجه به آنها صورت می گیرد، شامل NO و NO_2 و N_2O می شوند. NO و NO_2 محصول مستقیم احتراق درموتور می باشند، ولی N_2O یکی از محصولات مبدل کاتالیزوری می باشد، که تحت شرایط کار کرد خاص تولید می شوند. NO_x در احتراق در درون موتور تولید می شوند، هنگامی که اکسیژن در دمای بالا با نیتروژن واکنش می دهد. در نتیجه NO_x یکی از محصولات ثانویه و ناخواسته احتراق است .

مقدار NO_x تولید شده بستگی زیادی به دمای احتراق دارد. نسبت NO_2 به NO برای موتورهای بنزینی بسیار پایین است، که این مقدار کمتر از ۲ درصد است. مقداری NO_2 نیز می تواند توسط مبدل کاتالیزوری تولید شود.

در حالی که NO بی بو، بی رنگ و نسبتاً غیر سمی است، NO_2 قهوه ای مایل به قرمز بوده و فوق العاده سمی است. NO_x به همراه اکسیدهای گوگرد منجر به باران های اسیدی می شوند.

۳-۲ مروری بر تاریخچه استفاده از سیستم های کاهش آلودگی

تولید کنندگان اتومبیل از هنگامی که موتورهای تولیدی آنها نتوانست معیارهای استانداردهای آلودگی را بر آورده سازد، تولید سیستم هایی را که گازهای خروجی را تصفیه می کند را مورد توجه قرار دارند.

از سال ۱۹۷۰ برنامه کنترل آلودگی وسایل نقلیه توسط دولت آمریکا به اجرا در آمد. این برنامه کنترل آلودگی، کاهش ۹۰ درصدی در Co و ۹۵ درصدی در No_x را پیش بینی کرده بود. رسیدن به چنین کاهش آلودگی مسلماً نیاز به توجه تولید کنندگان به سیستم های کنترل آلودگی در موتورها داشت.

از گذشته دور اینکه قرار دادن فلزات گران قیمت مانند Pt و Pd و Rh و حتی بعضی از فلزات پایه (ارزان) که در یک مبدل در آگزوز اتومبیل قرار می گیرند، می تواند هیدروکربن ها و Co تولید شده را به مواد غیر مضر تبدیل کند، مشخص بود. بنابراین مدل های کاتالیزوری از قبل از دهه ۱۹۷۰ مورد توجه بودند، دهه ای که به مرحله تولید صنعتی رسیدند، اما به دلیل مختلفی از قبیل محیط خورنده آگزوز، سرب موجود در سوخت و عدم اطمینان در مورد استفاده از فلزات گران بها کاربرد آنها در موتورها به تعریق افتاده بود [20].

با وضع قوانین سخت تر در مورد آلودگی و نیز صرف هزینه های تحقیقاتی بیشتر، مشکلاتی فوق حل شدند و مبدل کاتالیزوری جایگاه غیر قابل چشم پوشی و واقعی خود را به عنوان بخشی از اتومبیل های امروزی پیدا کرد.

۳-۲-۱ پیشرفت های اولیه :

در اواخر دهه ۷۰ میلادی، مبدل های کاتالیزوری مبدل های اکسید کننده ساده ای بودند که هدف از کاربرد آنها تبدیل HC و Co بود. شرایط لازم برای این مبدل ها شرایط ورودی اکسید کننده و دمای بالای کافی بود. به خاطر آن که موتورها در آن زمان اغلب با آمیزه هوا سوخت غنی شده

برای بدست آوردن گشتاور بیشتر کار می کردند مخلوط اکسید کننده با قرار دادن یک پمپ هوا در ورودی مبدل کاتالیزوری بدست می آید.

کاتالیزورها نیز نسبتا ساده بودند اغلب شامل پلاتین و یا ترکیب پلاتین - پالادیم می شدند. این فلزات گرانبها به عنوان فلزاتی شناخته شده اند که فرایند اکسید شدن را تسریع می بخشند .

در حال حاضر تشخیص داده شده است که شکل بهینه مبدل کاتالیزوری مدل یکپارچه مونولیت¹ است که برتری زیادی نسبت به شکل بستر - فشرده دارد که در فرایندهای صنعتی استفاده می شود. مبدل های یکپارچه فشار مقاوم کمتری نسبت به مدل بستر - فشرده ایجاد می کند، که این فشار کمتر در خروجی موتور برای اجتناب از کاهش می توان موتور ضروری است.

مساله، در هر صورت تبدیل تعداد ذرات آلاینده بیشتر و زمان کم توقف ذرات گاز خروجی در مبدل است . مونولیت یک سازه با تعداد کانالهای زیاد است که گازهای خروجی از موتور از آن عبور می کنند.

دیواره کانال های مونولیت با مواد با تخلخل بالا (پوشش تر) پوشیده شده است. که روی آن ذرات ریز فلزات گرانبها قرار داده می شود. سطح زیاد پوشش تر تبدیل ذرات را به مقدار زیاد ممکن می سازد.

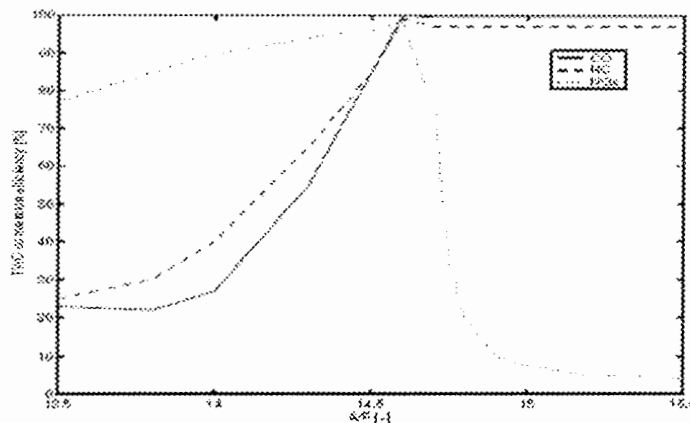
با افزایش توجه به آلودگی NO_x این واقعیت که کاتالیزورهای بر پایه Rh قابلیت بهتری برای کاهش No نسبت کاتالیزورهای بر پایه pt و pd دارند ، مشاهده گردید.

در آغازچنین کاتالیزوری کاهنده ای در مبدل های دوگانه استفاده می شد، در مبدل های دوگانه مبدل اول یک مبدل کاهنده و مبدل دوم مبدل اکسید کننده بود. موتور در حالت سوخت غنی تنظیم می شد تا واکنش کاهش No در مبدل اول تسریع شود و یک پمپ هوا در پشت مبدل اول قرار داده می شد تا ورود یک مخلوط اکسید کننده به مبدل دوم تضمین شود.

¹ - monolith

۳-۲-۲ مبدل های کاتالیزوری سه راهه:

پیشرفت های مستمر منجر به پیدایش مبدل های سه راهه در اول دهه ۸۰ میلادی شد. این مبدل ها همزمان هر سه گونه آلاینده را تبدیل می کند. شرایط لازم برای یک تبدیل بهینه این است که موتور در شرایط مخلوط استیوکیومتریک کار کند. یک نمونه از تبدیل در مبدل های گازهای سه راهه در شکل (1-3) نشان داده شده است.



شکل (۳-۱): نمونه از بازدهی تبدیل آلاینده ها برای مبدل سه راهه در حالت کارکرد دائم [20]

هنگامی که مخلوط ورودی به مبدل یک مخلوط فقیر از لحاظ سوخت باشد، تبدیل HC و CO بهتر صورت می گیرد، ولی تبدیل NO خیلی کم است. در حالی که برای مخلوط غنی این شرایط معکوس است. یکی از مشکلات این مبدل ها در ابتدای پیدایش آنها این بود که کنترل دقیق موتور برای آن که نسبت هوا به سوخت در حالت استیوکیومتریک بماند، مشکل بود. با پیدایش سیستم های حس گر اکسیژن در اگزوز (EGO) که λ sensor نامیده می شود، کنترل دقیق نسبت هوا به سوخت ممکن گردید. تنها با پیدایش سیستم های دقیق تر تزریق سوخت بود که سیستم های کنترل آلودگی توانستند به عملکرد بالا برسند. اگر چه کارکرد اصلی مبدل های سه-

راهه در دودهه اخیر تغییری نیافته است ولی پیشرفت های عمده ای در طول عمر، حساسیت به مواد سمی، پایداری گرمایی و ... حاصل شده است. دمای فعال شدن مبدل کاهش یافته است و توانایی ذخیره اکسیژن در مبدل نیز افزایش یافته است. توانایی ذخیره اکسیژن به این معناست که هر گاه فراوانی اکسیژن داریم، یعنی شرایطی که آمیزه فقیر داریم مبدل توانایی ذخیره اکسیژن را برای شرایط کار کرد آمیزه غنی (اکسیژن کم) دارد. توانایی ذخیره اکسیژن با قراردادن Ceria در پوشش تر ایجاد می شود بنابراین محدوده عملکرد مبدل بیشتر می شود و نسبت سوخت به هوا می تواند نسبت به حالت استیوکیومتریک نوسان داشته باشد.

فصل چهارم

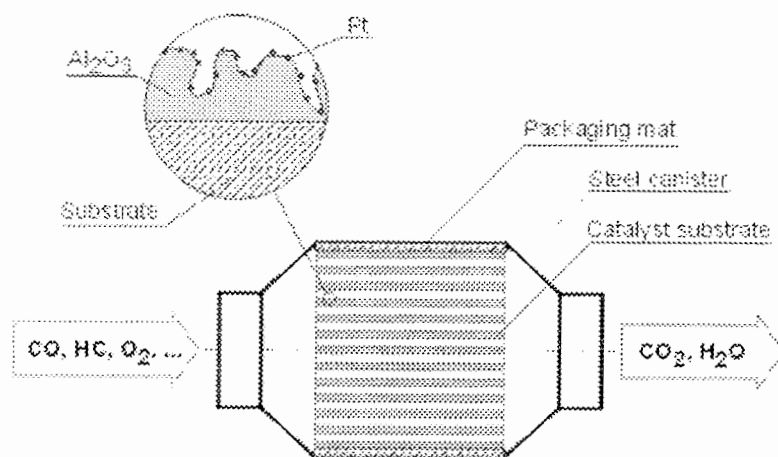
مروری بر ساختار و نحوه کارکرد مبدل های کاتالیزوری

با موفقیت مبدل های کاتالیزوری در کاهش آلودگی اجرای قوانین محدود کننده بیشتر در تولید آلودگی قدرت بیشتری یافت. این قوانین باعث شد تا برای طراحی و بهینه سازی مبدل های کاتالیزوری از مدل سازی استفاده شود [21]. پدیده های شیمیایی و فیزیکی که در داخل مبدل رخ می دهد آنقدر پیچیده است که مدل سازی آن کار آسانی نمی باشد. در اینجا به شرح ساختار مبدل های کاتالیزوری پرداخته می شود و نیز فرآیند های شیمیایی و فیزیکی که در داخل مبدل رخ می دهند پرداخته می شود.

۱-۴ عملکرد مبدل های کاتالیزوری:

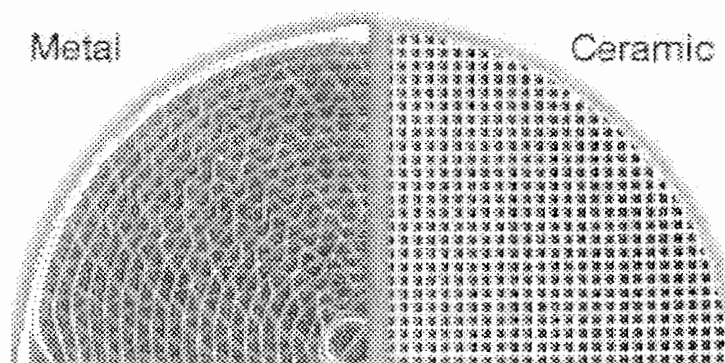
۱-۱-۴ مروری بر ساختمان:

طرح کلی اغلب مبدل های کاتالیزوری در شکل شکل ۱-۴ نشان داده شده است. از یک زمینه سرامیکی استفاده می شود تا کانال های کوچک موازی در راستای محوری ایجاد شود.



شکل ۴-۱) ساختار مبدل کاتالیزوری یکپارچه

در یک طرح متفاوت از زمینه فلزی برای ایجاد کانال های استفاده می شود [21]. این دو طرح متفاوت در شکل ۴-۲ مقایسه گردیده اند.



شکل ۴-۲) زمینه سرامیکی در مقابل زمینه فلزی

از آنجا که هر دو طرح عملکرد یکسانی دارند دو طرح را بدون توجه به این تفاوت به طور یکسان در نظر می گیریم. قطعاتی که به صورت تجاری در اتومبیل ها استفاده می شوند دارای چگالی

سلول 400cpi می باشند. و قطعات دارای ۶۰۰ سلول بر اینچ مربع در مبدل های اتومبیل های گازوئیلی کاربرد در حال گسترش دارند [22,23].

زمینه های سرامیکی و یا فلزی هیچ نوع فعالیت کاتالیزوری از خود ندارند. کار این زمینه یکپارچه فراهم کردن هندسه ای با سطح تماس بزرگ برای تماس کاتالیزوری که روی آن کشیده شده است با گاز عبوری می باشد.

لایه کاتالیزوری فعال بر روی دیواره زمینه یکپارچه کشیده می شود. این پوشش کاتالیزوری پوشش تر نامیده می شود. پوشش تر ماده ای متخلخل است که از اکسیدهای غیر آلی مانند $ZrO_2, CeO_2, \gamma - Al_2O_3$ ساخته می شود. فلزات گران قیمت مانند پلاتین (pt) پالادیوم (Pd) و روبیدیم (Rh) بر روی سطح و حفره های پوشش تر قرار می گیرند. جریان گاز خروجی درمبدل از طریق ساختار حفره ای پوشش تر به نواحی که در آنجا واکنش های کاتالیزوری رخ می دهد نفوذ می کند.

در ادامه برای سهولت مدل سازی مبدل به صورت مختصر پدیده های غالب که در مبدل رخ می دهد شرح داده می شود.

۴-۱-۲ انتقال جرم و حرارت

جریان در کانال های مبدل برای تمام سرعت های خروجی موتور همواره آرام می ماند. عدد رینولدز در محدوده ۱۰ تا ۲۰۰ می باشد. جریان در ابتدای ورودی کانال به طور کامل گسترش یافته می شود و بنابراین لایه مرزی آرام برای بخش اعظمی از مبدل شکل می گیرد. از آنجا که لایه مرزی آرام است گاز خروجی از طریق نفوذ مولکولی از جریان اصلی به پوشش تر منتقل می شود. نفوذ گاز هنگامی که گاز توسط نواحی فعال جذب می شود و یا واکنش می دهد بیشتر می شود. گونه های تولید شده و یا دفع شده به جریان اصلی بر می گردند.

واکنش در پوشش تر به مقدار زیادی به دمای غالب بستگی دارد. هنگامی که مبدل هنوز سرد است، در خلال فرایند گرم شدن مبدل فعالیت خیلی می دارد و عملکرد مبدل در این حالت کنترل شده سینتیکی نامیده می شود [24]. هنگامیکه دمای زمینه یکپارچه (مونولیت) مبدل بالا می رود، سرعت واکنش بیشتر می شود. بعد از یک دمای خاص نرخ واکنش ها به صورت ناگهانی افزایش می یابد. گونه های مختلف در پوشش تر در چنان نرخ بالایی تولید و محو می شوند که شیب غلظت قابل توجهی بین جریان اصلی گاز و گاز موجود در پوشش تر برقرار می شود.

در این حالت کارکرد مبدل، کنترل شده توسط انتقال جرم¹ نامیده می شود. زیرا انتقال جرم عامل محدود کننده در کارایی تبدیل گونه ها می باشد. دمایی که انتقال از رژیم کنترل شده سینتیکی به رژیم کنترل شده انتقال جرم رخ می دهد، دمای کاهش آلاینده نامیده می شود.

فرآیندهای شیمیایی و فیزیکی در پوشش تر همراه با جذب یا آزاد شدن گرما می باشد. بنابراین انتقال جرم با انتقال گرما به یکدیگر مرتبط هستند. جابجایی مکانیزم اصلی انتقال جرم بین زمینه یکپارچه و گازهای خروجی می باشد. تابش معمولاً ناچیز است. از سوی دیگر جابجایی و تابش مکانیزم های معقول برای انتقال گرما بین مبدل و هوای محیط است. برای کاهش اتلاف گرما به هوای اطراف مبدل عایق می شود.

در خلال فرایند گرم شدن، در هنگامی که مبدل هنوز غیر فعال است، مقدار قابل توجهی از آلاینده ها می توانند پخش شوند. از این رو انتقال حرارت اولیه به مبدل باید بهبود یابد و ظرفیت گرمایی مبدل باید مینیمم شود تا هر چه سریعتر به دمای کاهش آلاینده برسد. بعضی از روش های رسیدن سریع تر به دمای کاهش آلاینده به صورت زیر هستند [25]:

- گرم کردن هوا در ورودی [26]

¹ - mass transfer controlled

- گرم کردن مبدل به صورت الکتریکی [7]

- قرار دادن مبدل نزدیک مانیفولد (manifold)

در خلال عملکرد کنترل شده توسط انتقال جرم مقاومت پخش در لایه مزی و پوشش تر باید تا حد ممکن کم باشد تا به حداکثر بازدهی ممکن برسیم و آلودگی کمتر شود. مقاومت پخش به هندسه مبدل و پوشش تر بستگی دارد.

گذشته از روش های فوق که مرتبط به انتقال جرم و حرارت می باشند ، اصلاح و بهبود پوشش تر تحت مطالعه می باشد. این مطالعات مربوط به پدیده های شیمیایی هستند که در مبدل رخ می دهند و در ادامه مورد بحث قرار می گیرند .

۳-۱-۴ فرایندهای شیمیایی

در حالی که هدف مبدل های کاتالیزوری تبدیل آلاینده های ناخوشایند موجود در گاز خروجی به مواد غیر مضر یا کمتر ناخوشایند می باشد، پدیده غالب واکنش های ناهمگن بین گونه های نفوذ کرده در پوشش تر باشد. این واکنش های ناهمگن از مسیرهای مختلف پیش می روند ، که این مسیرها بستگی به شرایط محلی در پوشش تر دارند [27].

جدا از واکنش های شیمیایی پدیده مهمی که باید مورد توجه قرار گیرد، پدیده ذخیره است . این پدیده شامل جذب فیزیکی یا شیمیایی گونه ها در پوشش تر ،جایی که گونه ها ذخیره می شوند، می باشد. مولکولهای ذخیره شده در ادامه می توانند واکنش دهنده یا دفع گردند.

روش های کاهش آلودگی در هنگام کارکرد مبدل در دمای پایین در حال مطالعه می باشند. هدف از مطالعه بر روی پوشش تر تولید کاتالیزورهایی با دمای فعال شدن پایین و یا استفاده از اجزایی است که ذرات آلوده کننده را در حالت کارکرد دما پایین جذب می کنند. ذرات جذب شده در دمای بالاتر آزاد می شوند دمایی که می توانند واکنش انجام دهند.

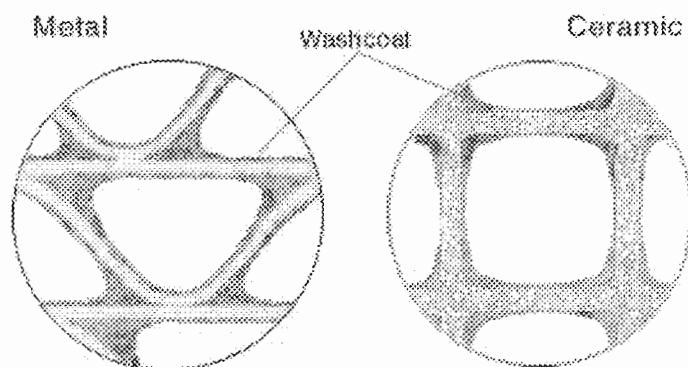
تعیین دقیق پدیده های شیمیایی در پوشش تر به ترکیب آن بستگی دارد. کاربرد مبدل های کاتالیزورهای یکپارچه در زمینه اتومبیل را می توان به صورت زیر دسته بندی کرد [21]:

- مبدل های کاتالیزوری سه راهه که در موتورهای اشغال جرقه ای کاربرد دارد .
- مبدل های اکسیداسیون دیزل برای تبدیل HC, CO در موتورهای دیزل مناسب است.
- مبدل های NOx و تله های NOx برای کاهش آلودگی NOx دیزل ها کاربرد دارد.

۴-۱-۴ پوشش تر :

پوشش تر لایه متخلخل و با مساحت سطح بالا می باشد که به سطح سرامیکی یکپارچه چسبانده می شود. نقش اصلی پوشش تر فراهم کردن مساحت سطح بالا می باشد که برای پخش فلزات کاتالیزور لازم است. مواد تشکیل دهنده پوشش تر شامل اکسید فلزات همانند $Al_2O_3, SiO_2, CeO_2, ZrO_2, V_2O_5, La_2O_3$ و زئولیت می شود [28,29]. کاتالیزورهای فلزی معمولاً در مرحله دوم که impregnation (تلقیح) نامیده می شود به لایه پوشش تر اضافه می شوند.

لایه پوشش تر بر روی زمینه فلزی و زمینه سرامیکی در شکل ۳-۴ نشان داده شده است.



شکل (۳-۴): پوشش تر بر روی زمینه سرامیکی و فلزی

ضخامت لایه پوشش تر معمولاً $100-200 \mu m$ است. پوشش تر با اهداف مختلفی در مبدل ها کاتالیزوری مورد استفاده قرار می گیرد. پوشش تر های ساخته شده از Pt/Rh امروزه مورد استفاده قرار می گیرند. که در این ترکیب پوشش تر، Pt نقش اکسیدکننده Co و HC را دارد و نیز Rh برای کاهش (احیاء) NO_x مورد استفاده قرار می گیرد.

در این پوشش تر معمولاً ۱۰ تا ۱۵ درصد Pt و Rh با نسبت ۵ به ۱ وجود دارد. این ترکیب به همراه ZrO_2, CeO_2 به عنوان اجزاء ذخیره کننده اکسیژن به طور موفقیت آمیزی در پوشش تر های $\gamma - Al_2O_3$ مورد استفاده قرار گرفته است.

اجزاء ذخیره کننده اکسیژن^۱ که در پوشش تر مورد استفاده قرار میگیرند، در هنگام نوسان نسبت سوخت به هوا موتور نقش مفیدی دارند. که باعث می شوند مبدل هم در شرایط غنی سوخت و هم شرایط فقیر سوخت کار کند.

اجزاء ذخیره کننده اکسیژن، اکسیژن را در شرایط کارکرد فقیر سوخت جذب می کند، و سپس آن را در شرایط کارکرد غنی آزاد می کند.

بنابراین هنگامی که مبدل در شرایط غنی کار می کند، اکسیژن برای واکنش Co, HC فراهم می شود، در نتیجه بازدهی مبدل بالا می رود. معمولاً CeO_2 که در صورت امکان با ZrO_2 ترکیب شود به عنوان اجزاء ذخیره کننده اکسیژن در مبدل های مدرن امروزی استفاده می شود.

^۱ -OSC

فصل پنجم

مروری بر مدل سازی مبدل

در این بخش خلاصه‌ای از نحوه مدل کردن مسئله ارائه می‌شود. چهار بخش مهم مدل سازی که معین شده‌اند عبارتند از [30]:

- مدل سازی واکنش های شیمیایی
- مدل سازی پدیده های مرتبط با سطح کانال (پوشش تر)
- مدل سازی پدیده های فاز گاز
- مدل سازی پدیده های مرتبط با فاز جامد

در ادامه بر روی هر یک از مراحل مدل سازی که در بالا گفته شد بحث می‌شود.

۵-۱ مدل سازی سینتیکی^۱

در مرحله مدل سازی سینتیکی مبدل دو هدف عمده دارد:

۱- توصیف کیفی:

معین کردن پدیده‌های فیزیکی و شیمیایی غالب که در شرایط کارکرد مختلف در پوشش تر رخ می‌دهد.

۲- توصیف کمی:

^۱ -kinetics level

یافتن عبارت‌های ریاضی که محاسبه شدت پدیده‌های معین شده را ممکن می‌سازد، به اضافه محاسبه کمیت‌های فیزیکی همانند غلظت، دما و شار حرارتی با دقت کافی.

بنابراین، مدل‌سازی باید معین کند که کدام پدیده غالب است و اگر ممکن باشد، نرخ فرآیندی را نیز که صورت می‌پذیرد، معین سازد.

هر دو جنبه فوق متاثر از شرایط محلی هستند که در پوشش تر رخ می‌دهند. تلاش‌ها در راستای هدف اول معمولاً بر معین کردن واکنش‌هایی است که در نقاط فعال مبدل که در پوشش تر ایجاد شده است، رخ می‌دهد.

هنگام مشخص کردن نوع واکنش‌ها، انتخاب اول بین واکنش‌های اولیه (بنیادی) و نهایی صورت می‌گیرد. واکنش‌های اولیه (بنیادی) به صورت دقیق مراحل واقعی را که در مبدل رخ می‌دهد، توصیف می‌کند. از سوی دیگر، واکنش‌های نهایی کل واکنش‌های اولیه رخ داده شده را در غالب یک واکنش یک مرحله‌ای بین محصولات اولیه و ثانویه نشان می‌دهد. هدف دوم از مدل‌سازی در این سطح (سینتیکی) توصیف ریاضی نرخ فرآیندهای فیزیکی و شیمیایی به عنوان تابعی از شرایط محلی در پوشش تر است که رخ می‌دهد. صرف نظر از نظر شکل واکنش، نرخ واکنش برای هر معرفی شده، در مدل باید تعیین شود. واکنش‌های اولیه از شکل ساده آرهنیوس پیروی می‌کنند. واکنش‌های نهایی با عبارت‌های پیچیده‌تری برای نرخ همراه هستند، به طوری که یا کلاً تجربی هستند یا بر اساس ساختار Langmuir-Hinshelwood هستند و تعدادی جمله تجربی در آنها وجود دارد. اساساً استفاده از شکل نهایی برای واکنش‌ها با پیچیدگی بیشتر در نرخ واکنش‌ها همراه است ولی در مقابل شکل کلی واکنش ساده است.

به خاطر پیچیدگی واکنش‌های ناهمگن و عدم آگاهی کافی از ترکیب و ساختار پوشش تر، مدل کردن این مرحله یکی از سخت‌ترین قسمت‌های مسئله می‌باشد. این مسئله به خاطر دلایل زیر است:

• اول :

تمامی واکنش‌ها که در مبدل رخ می‌دهند به صورت نا همگن بر روی سطح فلزات گران بها رخ می‌دهند. مسیر دقیق واکنش شامل چندین واکنش و مراحل میانی است ، در نتیجه مسیر دقیق واکنش معلوم نمی‌باشد. در کنار این مسئله ، مسیر واکنش بستگی به گونه‌های شیمیایی موجود در گازهای خروجی از سیلندر دارد که ، این گونه‌ها در یک آزمایش که برای معین کردن واکنش‌ها ترتیب می‌یابد ، ممکن است موجود نباشد.

• دوم :

سینتیک واکنش نسبت به ساختار پوشش تر بسیار حساس است. مقدار فلزات کمیاب و نحوه قرار گرفتن فلز بر روی پوشش تر و تخلخل آن می‌تواند بر نرخ واکنش تأثیر بگذارد.

• سوم :

دو مبدل با شرایط تولید یکسان ، لزوماً در شرایط عملکرد یکسان قرار نمی‌گیرند و بسته به شرایط کارکرد نرخ واکنش‌ها متفاوت است.

به طور خلاصه سینتیک واکنش در مبدل به مقدار زیادی به ترکیب گاز ورودی و ساختار پوشش تر و شرایط کاربرد مبدل بستگی دارد.

بنابراین نرخ واکنش‌ها برای یک پوشش تر خاص از قبل نمی‌تواند معین گردد. برای غلبه بر این مشکلات از شکل واکنش کلی به همراه عبارتهایی تجربی برای نرخ‌ها استفاده می‌شود. این عبارتهای تجربی برای نرخ‌ها استفاده می‌شود. این عبارتهای تجربی برای نرخ واکنش‌ها به صورت یک قانون برازش است. این عبارات توابعی از مقادیری هستند که مشخصه کارکرد مبدل هستند ، مقادیری مانند دما و غلظت گونه‌ها.

این عبارت شامل پارامترهایی هستند که، توسط برازش مدل به یک مجموعه از اطلاعات تجربی که رفتار مبدل را در یک نمونه کارکرد نشان می‌دهند، باید تخمین زده شوند. در نتیجه، در این مدل، فعالیت شیمیایی مبدل در غالب عبارات نرخ و مقادیر قابل تنظیم آن آمده است.

۵-۲ مدل سازی پدیده های مرتبط با سطح کانال (پوشش تر)

در این مرحله، پدیده‌های محلی در هر نقطه از پوشش تر در طول کانال مورد توجه قرار می‌گیرند. هدف در این مرحله این است که تعریف کنیم چگونه پدیده‌های همزمان دیفوزن و واکنش در پوشش تر باید وارد مدل شوند. از انتقال حرارت در پوشش تر معمولاً صرف نظر می‌شود، زیرا پوشش تر تقریباً به صورت همدم رفتار می‌کند. چندین روش برای مدل کردن انتقال جرم وجود دارد، از مدل‌هایی که کاملاً نفوذ را نادیده می‌گیرند تا مدل‌هایی که به صورت دقیق پروفیل‌های نفوذ واکنش گونه‌ها در پوشش تر را حساب می‌کنند.

مدلی که نفوذ را در پوشش تر نادیده می‌گیرد، به عنوان مدل صفر معادله ای شناخته می‌شود، در حالی که مدل‌های دقیق‌تر مدل‌های یک بعدی و یا دوبعدی هستند که هزینه محاسباتی بیشتری را در پی دارند.

معمولاً روش نادیده گرفتن نفوذ جرم به خاطر سادگی آن ترجیح داده می‌شود، هرچند ثابت شده است که نفوذ جرم می‌تواند خیلی مهم باشد.

امروزه مسئله نفوذ جرم اهمیت بیشتری می‌یابد و پیشنهاد می‌شود که مدل با استفاده از برخی مکانیزم‌ها مسئله نفوذ جرم را نیز به حساب آورد.

۳-۵ مدل سازی پدیده های فاز گاز

در مرحله مدل کردن کانال، اطلاعات ناحیه‌ای که از مدل کردن پوشش تر حاصل شده است، مورد استفاده قرار می‌گیرد. اهداف از مدل‌سازی به شرح زیر می‌باشد:

۱- تعیین انتقال جرم و گرما بین گاز خروجی و فاز جامد مبدل (زمینه یکپارچه و پوشش تر)

۲- تعیین مشخصات گاز خروجی (دما - غلظت) در طول کانال

در این مرحله، پدیده‌های شیمیایی و فیزیکی در پوشش تر، به عنوان چشمه یا چاه برای جرم هستند. پروفیل غلظت گونه‌های شیمیایی و انتقال حرارت جابجایی بین دیوارهای کانال و گازهای خروجی در طول محور کانال محاسبه می‌شود. از آنجا که جریان گاز خروجی در کانال یک جریان آرام می‌باشد، این جریان با یک جریان تخت تقریب زده می‌شود، اگرچه مدل‌های سه‌بعدی نیز مورد استفاده قرار گیرند.

بنابراین معادلات یک بعدی انتقال جرم و حرارت برای گاز خروجی در این مرحله فرمول‌بندی می‌شوند. یک انتخاب در این مرحله، انتخاب بین جریان گذرا و شبه - ماندگار برای جریان گاز می‌باشد. اگر جمله گذرا در معادلات حذف شود، یک تعادل حالت پایدار حاصل می‌شود. روش حل شبه - ماندگار بر این استوار است که این تعادل حالت پایدار برای هر گام زمانی حل می‌شود، هنگامی که حل در زمان برای شرایط مداری مختلف به پیش می‌رود. شرایط مرزی توسط مدل فاز جامد گذرا مشخص می‌شود.

با صرف نظر از جمله وابسته به زمان در معادلات، اساساً فرض می‌شود که هیچ گونه انباشته شدن حرارت و جرم در جریان گاز وجود ندارد که یک فرض واقعی می‌باشد. هدف از این فرض ساده‌سازی معادلات بقاء و کاهش دادن هزینه‌های محاسبات است که مسئله مهم در مدل‌های مهندسی است.

۴-۵ مدل سازی پدیده های مرتبط با فاز جامد

فقط یک مسئله در این مرحله مورد توجه قرار می‌گیرد و آن انتقال حرارت در فاز جامد است. در نتیجه هدایت گرما در مونولیت و انتقال حرارت جابجایی و تابشی با هوای اطراف مورد بررسی قرار می‌گیرد. در این مرحله، چشمه‌های حرارتی محاسبه شده برای هر کانال در مراحل مدل کردن کانال و سینیک برای تقریب زدن میدان دما در مونولیت مورد استفاده قرار می‌گیرد.

محاسبه انتقال حرارت می‌تواند بسته به درجه دقت، به صورت یک بعدی یا دو و یا سه بعدی مورد محاسبه قرار گیرد. مدل فلز جامد یک بعدی تمام کانال‌های مونولیت را به صورت یکسان در نظر می‌گیرد (یعنی در معرض شرط و زمان یکسان)، که در نتیجه محاسبات برای مرحله کانال فقط یکبار مورد نیاز است. از سوی دیگر، مدل‌های دو یا سه بعدی مونولیت را به بخش‌هایی تقسیم می‌کنند و محاسبات مرحله کانال برای هر بخش مجزا به صورت مستقل انجام می‌گردد.

مدل سازی دو یا سه بعدی در فاز جامد برای مبدل‌های کاتالیزوری ضروری نمی‌باشد. از نظر انتقال حرارت مبدل کاتالیزوری معمولاً عایق‌بندی شده است و اجازه استفاده از مدل یک بعدی را می‌دهد. مدل‌های دو یا سه بعدی برای بهبود دقت در موارد مورد نیاز مورد استفاده قرار می‌گیرد. می‌توان مبدل را به صورت یک محیط متخلخل فرض نمود و معادلات انتقال حرارت را با وارد کردن ضریب تخلخل برای مبدل حل نمود. در این حالت هم می‌توان از مدل دو بعدی و هم مدل سه بعدی بهره گرفت.

فصل ششم

مدل سازی ریاضی مبدل کاتالیزوری

۶-۱ پارامترهای مهم برای مبدل های کاتالیزوری

۶-۱-۱ پارامترهای هندسی:

یکی از پارامترهای مهم در مدل سازی مبدل های کاتالیزوری ضریب تخلخل ε است که به صورت نسبت فضای خالی مبدل به فضای کل تعریف می شود:

$$\varepsilon = \frac{V_{void}}{V_{bulk}}$$

ضریب ε بین ۰ و ۱ می تواند تغییر می کند. برای یک مبدل این مقدار بین ۰.۹ - ۰.۶ است. پارامتر هندسی مهم دیگر مساحت ویژه سطح S است که بصورت نسبت مساحت سطح در واحد حجم مبدل تعریف می شود.

$$S = \frac{A_{surface}}{V_{bulk}} = \frac{2\varepsilon}{R_h}$$

در رابطه فوق R_h شعاع هیدرولیکی کانال های مبدل است.

۶-۱-۲ نرخ واکنش های شیمیایی

پیش بینی دقیق عملکرد مبدلهای کاتالیزوری به توصیف ریاضی مناسب برای نرخ واکنش ها بستگی دارد. بدست آوردن توصیف ریاضی برای نرخ واکنش ها در عمل فرایند پیچیده ای است.

نرخ واکنش ها در مبدل به سه شکل مختلف معرفی شده اند . اولین نوع آن به صورت نرخ واکنش بر واحد سطح فلزات گرانبها تعریف می شود . مقادیر این نرخ ها از طریق کارهای آزمایشگاهی تعیین می شود . نوع دوم به صورت نرخ بر واحد حجم مبدل و نوع سوم به صورت نرخ بر واحد سطح مبدل تعریف می شود.

نرخ واکنش های استفاده شده در این پژوهش همانند نرخ های استفاده شده توسط [14] Oh می باشد. این نرخ ها بر حسب واحد سطح پلاتین می باشد. فرمول بندی نرخ واکنش ها به صورت کامل در ضمیمه الف ارائه شده است .

۶-۲ فرمول بندی ریاضی مدل برای کانال منفرد

در این مدل ، پدیده های شیمیایی و فیزیکی در یک کانال منفرد از مبدل به صورت ریاضی مدل می شوند . در این مدل فرض می شود که کانال های مبدل از نظر انتقال جرم و حرارت در فاز گاز نسبت به یکدیگر مجزا هستند . بنابراین رفتار تمام کانال ها یکسان فرض می شود به جای کل مبدل تنها یک کانال منفرد از آن مدل می شود . از واکنش های ذخیره اکسیژن نیز صرف نظر می شود.

در این مدل همچنین فرض می شود که جریان آرام و توسعه یافته در کانال برقرار است . در خلال فرایند گرم شدن مبدل ، پارامترهای مؤثر در مبدل ، رفتار گذرا دارند . مخصوصا ، جریان در مخروط ورودی مبدل آشفته است و در نتیجه جریان ورودی برای کانال های مختلف مبدل دارای شرایط متفاوت است .

دو عامل مختلف برای تولید و مصرف حرارت در مبدل حرارتی وجود دارد . عامل اول ناشی از انتقال حرارت جابجایی بین دیواره جامد و گاز می باشد و عامل دوم حرارت آزاد شده از واکنش شیمیایی است .

فرض اساسی در مورد واکنش های شیمیایی در این مدل است که این واکنش ها محدود به سطح دیواره کانال می شود. از واکنش های شیمیایی که در فاز گاز رخ می دهند، صرف نظر می شود. گاز خروجی از موتور مخلوطی از هیدروکربنها، محصولات احتراق و هوا می باشد. معادلات اساسی برای این مدل به صورت زیر می باشد:

$$\frac{\partial C_{g,j}}{\partial t} + \frac{\partial(u C_{g,j})}{\partial x} = -\frac{K_{m,j} S}{\varepsilon} (C_{g,j} - C_{s,j}) \quad (1-6)$$

معادله انتقال جرم

$$\rho_g K_{m,j} S (C_{g,j} - C_{s,j}) = a_c \cdot R_j \cdot M_j \quad (2-6)$$

$$\frac{\partial(C_{p,g} \rho_g T_g)}{\partial t} + \frac{\partial(C_{p,g} \rho_g u T_g)}{\partial t} = \frac{hs(T_s - T_g)}{\varepsilon} \quad (3-6)$$

معادله انرژی در فاز گاز

$$(1 - \varepsilon) \rho_s C_{p,s} \frac{\partial T_s}{\partial t} = (1 - \varepsilon) K_s \frac{\partial^2 T_s}{\partial x^2} + hs(T_g - T_s) + a(x) \sum_{j=1}^{Nm} (-\Delta H_j) R_j \quad (4-6)$$

معادله انرژی در فاز جامد

$$j = 1, \dots, Nm$$

در معادلات فوق $C_{s,k}$ ، $C_{g,k}$ کسر مولی گونه k در گاز خروجی می باشند. جملات ρ_s ، ρ_g چگالی گاز و جامد می باشد. M_j وزن مولکولی گونه j می باشد. جمله $K_{m,j}$ ضریب انتقال جرم برای جزء j است. جمله h ضریب انتقال حرارت جابجایی بین گاز و جامد است. s نیز مساحت ویژه است. u نیز سرعت گاز است. R_j نرخ واکنش شیمیایی برای جریانی است که مقادیر آن در ضمیمه الف آمده است: $(-\Delta H_j)$ گرمای واکنش گونه j است. مقدار فلز گرانبها

در pt در مبدل توسط تابع $a(x)$ مشخص می شود که در آن x فاصله طولی در مبدل است . در معادلات انرژی فاز گاز جامد T_g, T_s دمای گاز و دمای جامد هستند . ε ضریب تخلخل مبدل است و $C'_{g,k}$, $C'_{s,k}$ گرمای ویژه گاز و جامد هستند .

۶-۲-۱ شرایط مرزی و اولیه برای مدل یک بعدی کانال منفرد

دمای سطح مبدل در ابتدا در دمای محیط قرار دارد ، زیرا هدف ما مطالعه فرایند استارات سرد است. مقادیر دمای گاز ورودی و غلظت گازهای ورودی بر اساس داده های آزمایشی می باشد . فرض می شود که هیچ گونه انتقال حرارتی در ورودی و خروجی مبدل وجود ندارد . بنابراین شرایط اولیه و مرزی برای حل مجموعه معادلات به صورت زیر است :

شرایط اولیه: در زمان صفر کل مبدل در دمای ثابت T_0 قرار دارد.

شرایط مرزی:

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial T_s}{\partial x} \right|_{x=0} &= 0 \\ \rho_g u_g &= \text{cons} \\ C_{g,j}(0, t) &= \text{cons} \\ \frac{\partial T_s(L, t)}{\partial x} &= 0 \end{aligned}$$

۶-۳ معادلات اساسی برای حالت چند بعدی:

در این قسمت معادلات حالت سه بعدی ارائه می شوند. هیچ نوع انتقال جرم بین کانال ها وجود ندارد. بنابراین معادله انتقال جرم بین فاز گاز و جامد که در این مدل استفاده می شود همانند مدل یک بعدی است. همچنین از آنجا که هیچ گونه جریان عرضی گاز بین کانال ها وجود ندارد، معادله یک بعدی انرژی در فاز گاز در حالت سه بعدی نیز معتبر است. معادله انرژی در فاز جامد در حالت سه بعدی با اضافه کردن انتقال حرارت هدایتی در دو جهت دیگر بدست می آید. ضرایب انتقال حرارت در دو جهت Y, Z به خاطر تقارن محوری موجود یکسان در نظر گرفته می شود.

در نتیجه معادلات حالت سه بعدی به صورت زیر خواهند بود:

$$\frac{\partial C_{g,j}}{\partial t} + \frac{\partial (u C_{g,j})}{\partial x} = -\frac{K_{m,j} S}{\varepsilon} (C_{g,j} - C_{s,j})$$

معادله انتقال جرم
(۵-۶)

$$\rho_g K_{m,j} S (C_{g,j} - C_{s,j}) = a_c \cdot R_j \cdot M_j$$

$$\frac{\partial (C_{p,g} \rho_g T_g)}{\partial t} + \frac{\partial (C_{p,g} \rho_g u T_g)}{\partial x} = \frac{hs(T_s - T_g)}{\varepsilon}$$

معادله انرژی در فاز گاز
(۶-۶)

$$(1 - \varepsilon) \rho_s c_{p,s} \frac{\partial T_s}{\partial t} = (1 - \varepsilon) [K_{s,x} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + K_{s,y} \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + K_{s,z} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}]$$

$$+ hs(T_g - T_s) + a(x) \sum_{j=1}^{nM} (-\Delta H_j) R_j$$

معادله انرژی در فاز جامد
(۷-۶)

فصل هفتم

روش حل معادلات:

مدل یک بعدی به دلیل کم تر بودن زمان حل معادلات به عنوان مدل مورد استفاده، برگزیده می شود. می دانیم که تنها تفاوت مدل یک بعدی و سه بعدی در این است که مدل سه بعدی انتقال حرارت هدایت در مبدل را به صورت سه بعدی در نظر می گیرد و در مدل یک بعدی این انتقال حرارت در یک جهت در نظر گرفته می شود. گونه های مورد بررسی در این پژوهش شامل O_2, C_3H_6, Co می باشند. در نتیجه پارامترهای مجهول مدل بصورت زیر می باشند:

$$T_s, T_g, C_{s,O_2}, C_{s,C_3H_6}, C_{s,CO}, C_{g,o_2}, C_{g,C_3H_6}, C_{g,CO}$$

پس ۸ پارامتر مجهول داریم. در حالت یک بعدی معادلات حاکم بصورت زیر می باشند.

$$\frac{\partial C_{g,j}}{\partial t} + \frac{\partial (u C_{g,j})}{\partial x} = - \frac{K_{m,j} S}{\varepsilon} (C_{g,j} - C_{s,j}) \quad \text{معادله انتقال جرم} \quad (1-7)$$

$$\rho_g K_{m,j} S (C_{g,j} - C_{s,j}) = a_c \cdot R_j \cdot M_j \quad (2-7)$$

$$\frac{\partial (C_{p,g} \rho_g T_g)}{\partial t} + \frac{\partial (C_{p,g} \rho_g u T_g)}{\partial x} = \frac{hs(T_s - T_g)}{\varepsilon} \quad \text{معادله انتقال انرژی در فاز گاز} \quad (3-7)$$

$$(1 - \varepsilon) \rho_s C_{p,s} \frac{\partial T_s}{\partial t} = (1 - \varepsilon) K_s \frac{\partial^2 T_s}{\partial x^2} + hs(T_g - T_s) + a(x) \sum_{j=1}^{Nm} (-\Delta H_j) R_j \quad \text{معادله انتقال انرژی در فاز جامد} \quad (4-7)$$

$$j = 1, \dots, Nm$$

اگر یک آنالیز مرتبه بزرگی برای معادلات انتقال جرم و انرژی در فاز گاز صورت گیرد، مشخص می شود که مرتبه بزرگی جمله مشتق نسبت به زمان در معادلات انتقال جرم و حرارت جابجایی در فاز گاز در مقایسه با جملات دیگر قابل صرف نظر کردن است، این به معنی آن است که از فرض فرآیند شبه تعادلی برای حل استفاده می کنیم. و فقط معادله انرژی در فاز جامد دارای مشتق زمانی است. در ضمیمه ب آنالیز مرتبه بزرگی برای جملات معادله انتقال جرم انجام شده است. با این فرضیه معادلات بصورت زیر تبدیل می شوند:

$$\frac{\partial(uC_{g,j})}{\partial x} = -\frac{K_{m,j}S}{\varepsilon}(C_{g,j} - C_{s,j}) \quad \text{معادله انتقال جرم} \quad (5-7)$$

$$\rho_g K_{m,j}S(C_{g,j} - C_{s,j}) = a_c R_j M_j \quad (6-7)$$

$$\frac{\partial(C_{p,g}\rho_g u T_g)}{\partial x} = \frac{hs(T_s - T_g)}{\varepsilon} \quad \text{معادله انتقال انرژی در فاز گاز} \quad (7-7)$$

$$(1 - \varepsilon)\rho_s C_{p,s} \frac{\partial T_s}{\partial t} = (1 - \varepsilon)K_s \frac{\partial^2 T_s}{\partial x^2} + hs(T_g - T_s) + a(x) \sum_{j=1}^{Nm} (-\Delta H_j) R_j$$

معادله انتقال انرژی در فاز جامد
(8-7)

$$j = 1, \dots, Nm$$

برای حل معادلات فوق از روش تفاضلات محدود¹ استفاده می کنیم. برای مشتقات مرتبه اول مکان که در معادلات (5-7) و (7-7) آمده است از گسسته سازی پس رو² استفاده می شود. برای مشتقات مرتبه دوم مکانی نیز از روش گسسته سازی تفاضل مرکزی³ استفاده می شود.

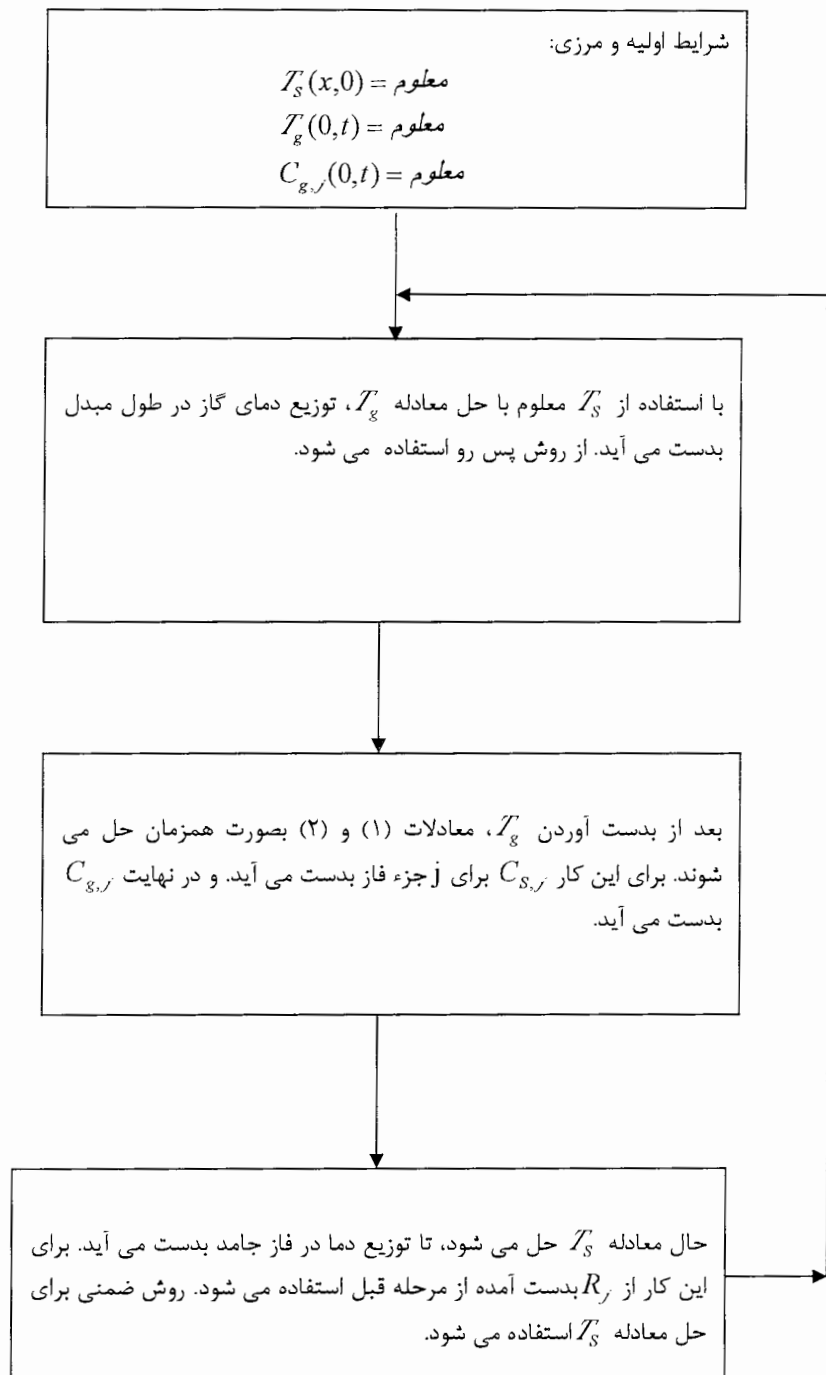
¹ - Finite Difference

² - Back ward

³ - Central Difference

از آنجا که R_j تابعی از $Z'_s, C_{s,r}$ است معادلات (۷-۵) و (۷-۶) باید به صورت همزمان حل می شوند. معادله (۷-۶) یک معادله غیرخطی است. الگوریتم حل معادلات فوق بصورت نمودار ۷-۱ است. در حل معادلات فوق فرض می شود که، u سرعت گاز، در طول مبدل ثابت است. این فرض از آنجا ناشی می شود که اصولاً جریان گاز در مبدل تراکم ناپذیر است و در نتیجه طبق قانون پیوستگی جرم سرعت در طول مبدل نباید تغییر کند. فرض دیگر در حل معادلات فوق آن است که $C_{p,g}$ و $C_{p,s}$ و ρ_g نیز ثابت هستند.

نمودار ۷-۱) الگوریتم حل معادلات حاکم



فصل هشتم

نتایج و بحث

در این فصل نتایج حاصل از مدل سازی ارائه می شود. پارامترهای استفاده شده برای بدست آوردن نتایج در جدول ۸-۱ آمده است. مقادیر این پارامترها، مقادیری است که توسط اه و کاوندیش^۱ [1982] استفاده شده است. نتایج بدست آمده توسط ایشان، مبنای ارزیابی درستی و دقت این پژوهش می باشد. در بخش ۲-۵ معیار عملکرد ارائه شده است و نتایج حاصل با نتایج اه و کاوندیش مقایسه شده است.

تأثیر پارامترهای هندسی مانند اثر غلظت ورودی آلاینده ها، اثر دبی ورودی، اثر دمای اولیه فاز جامد و اثر چگونگی توزیع فلزات گرانبها و طول مبدل بر کارکرد و بازدهی مبدل بررسی میشود. اثر چگونگی توزیع فلزات گرانبها در مبدل در بخش ۸-۲ بررسی شده است و یک توزیع مناسب تر پیشنهاد شده است.

۸-۱ پارامترهای مورد استفاده:

در این بخش مقادیر نامی مورد استفاده اه و کاوندیش که عملکرد مبدل را تحت تأثیر قرار می دهند، ارائه می شود.

پارامترهای هندسی از شعاع هیدرولیکی کانال R_h ، طول مبدل را، و ضریب تخلخل ε تشکیل می شوند.

^۱ -Oh and Cavendish [1982]

پارامترهای جریان عبارتند از فشار اتمسفر P_{atm} ، سرعت جریان ورودی u .
 مقادیر اعداد ناسلت Nu و شروود Sh برای جریان آرام می باشند. این اعداد بر اساس شعاع
 هیدرولیکی کانال می باشند.
 مقادیر سایر پارامترها یعنی $C_{p,g}$ و $C_{p,s}$ و P_g و k_s و k_g نیز در جدول آمده است.
 ضریب نفوذ مولکولی برای گونه های مختلف یعنی D_x بر اساس رابطه (1960) Bird-slattery
 می باشد.

جدول ۸-۱- مقادیر عددی پارامترهای استفاده شده در مدل سازی

$T_g^{inlet} = 600 \text{ k}$	$T_s^{initial} = 300 \text{ k}$
$C_{g,Co}^{inlet} = 0.02$	$C_{g,C3h6}^{inlet} = .00045$
$C_{g,o_2}^{inlet} = 0.04$	$C_{NO}^{inlet} = .0005$
$K_s = 0.01675 \text{ J / cm.S.K}$	$S = \frac{2\varepsilon}{R_h}$
$K_g = 2.2695 \times 10^{-6} T_g^{0.832}$	$C_{p,s} = 1.071 \text{ J/g.K}$
$P_{tot} = 101.3 \text{ K.pa}$	$C_{p,g} = 1.089 \text{ J/g.K}$
$u = 10 \text{ m/s}$	$\rho_g^{inlet} = .000588 \text{ g/cm}^3$
$\rho_s = 2.5 \text{ g/cm}^3$	$A = 60 \text{ cm}^2$
$L = 10 \text{ cm}$	$R_h = .06062 \text{ cm}$
$a(x) = 268.39 \text{ cm}^2.Pt / \text{cm}^3$	$Nu = 3.6$
$\varepsilon = .6836$	$R_g = 28.67 \text{ N.cm/(g.K)}$
$Re = 115$	

۸-۲) معیار عملکرد مبدل و مقایسه نتایج با مدل اه و کاوندیش :

بیش از 70-80 درصد هیدروکربن ها و مونوکسید کربن در خلال چند ثانیه اول گرم شدن مبدل خارج می شوند. بنابراین بررسی فرآیند های فیزیکی و شیمیایی مختلف بر عملکرد مبدل در خلال این مرحله از کارکرد مبدل حائز اهمیت می باشد.

در این مرحله فرض می شود که دبی جریان و در نتیجه سرعت گاز در مبدل ثابت است. مقادیر پارامترها در جدول ۸-۱ آمده است. توزیع فلز گرانبهای پلاتین بصورت یکنواخت فرض می شود و

$$\text{مقدار } a(x) = 268.95 \frac{Cm^2 pt}{Cm^3} \text{ است.}$$

نتایج حاصل از مدل سازی در نمودار ۸-۱ نشان داده شده است. نمودار ۸-۱ دمای فاز جامد را در طول مبدل برای زمان های مختلف نشان می دهد. همانطور که از نمودار مشخص است در زمان های اولیه گرم شدن فاز جامد، گاز گرم خروجی از موتور قسمت بالا دست مبدل را گرم می کند. در این موقعیت هنوز دمای فاز جامد مبدل به حدی نیست که واکنش های تبدیل آغاز شوند. بنابراین دمای منطقه ورودی بیشتر از منطقه خروجی است. با گذشت زمان $t = 47s$ پایین دست مبدل به خاطر گرمای آزاد شده از واکنش ها و جابجا شده توسط جریان گاز، گرمتر از ناحیه بالا دست می شود. و نهایتاً به تدریج نقطه قله دما از پایین دست مبدل به بالا دست جابجا می شود.

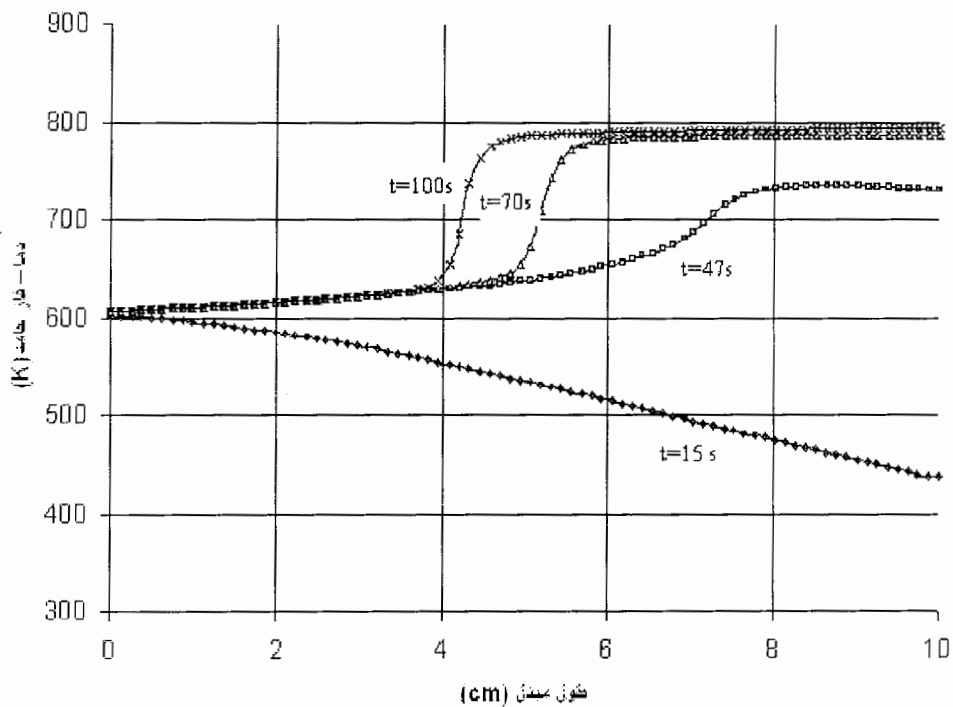
بازدهی تبدیل، CE_i برای گونه i که پارامتر بسیار مهمی در طراحی بهینه مبدل است بصورت زیر تعریف می شود:

$$CE_i = \frac{(C_{inlet,i} - C_{outlet,i})}{C_{inlet,i}} \times 100 \%$$

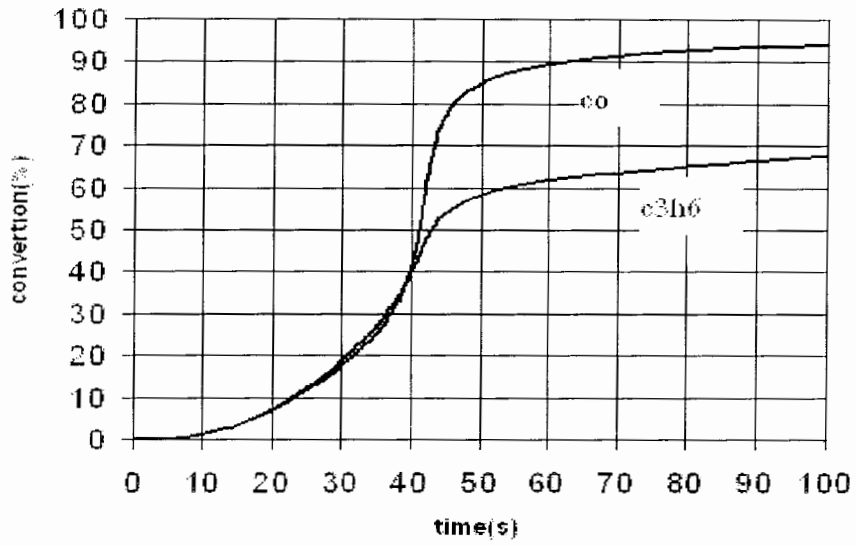
در رابطه فوق $C_{inlet,i}$ غلظت گونه i در ورود به مبدل و $C_{outlet,i}$ غلظت گونه خروجی مبدل است. بازدهی تبدیل در حالت کارکرد پایدار مبدل باید تا حد امکان بیشتر باشد.

معیار عملکرد مهم دیگر زمان کاهش آلاینده مبدل است، که به زمانی گفته می شود که به 50% تبدیل برسیم. این معیار سرعت مبدل را در تبدیل گونه های نشان می دهد.

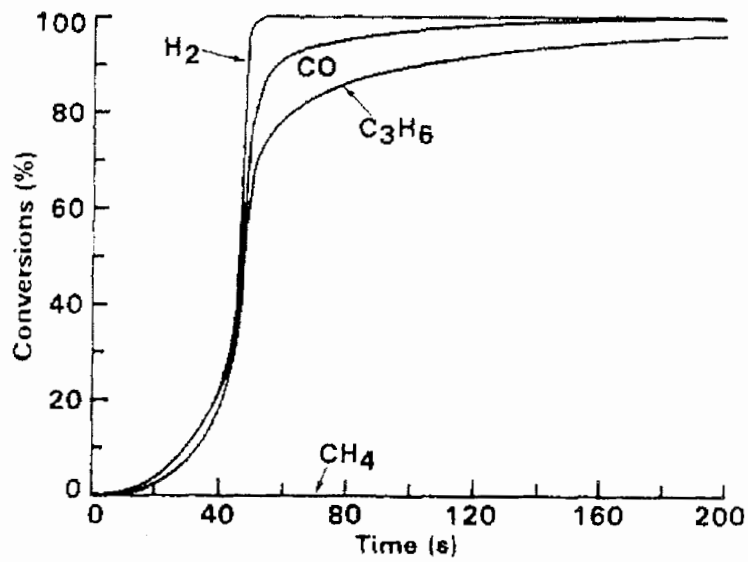
مقادیر CE بدست آمده برای Co در شکل ۸-۲ آمده است و با نتایج کاوندیش [1982] مقایسه شده است. مشاهده می شود که سازگاری مناسبی بین نتایج این مدل سازی و نتایج کاوندیش وجود دارد. در طول زمان صد ثانیه به ۹۵ درصد از مونوکسید کربن و ۷۰ درصد از C3h6 تبدیل می شود. برای آنکه به درصد تبدیل بالاتری برسیم به زمان بیشتری نیاز است.



نمودار ۸-۱) دمای فاز جامد در زمان های مختلف (محاسبه شده)



نمودار ۸-۲) در صد تبدیل آلاینده ها بر حسب زمان (محاسبه شده)



نمودار ۸-۳) نتایج ارزیابی شده توسط کاوندیش برای تبدیل آلاینده ها

۸-۲) اثر پارامترهای هندسی:

در این بخش اثر پارامترهای هندسی بر عملکرد مبدل در حالت ودبی جرمی ورودی یکنواخت بررسی می شود.

تمامی پارامترهای مورد استفاده، پارامترهای اشاره شده در جدول ۸-۱ می باشد، مگر آن که مقدار جدیدی ذکر شود.

اثر طول مبدل، غلظت آلاینده ها در ورودی، مقدار دبی ورودی، و چگونگی توزیع فلزات گرانبها بر کارکرد مبدل مورد بررسی قرار می گیرد.

۸-۲-۱) اثر طول مبدل بر کارکرد آن

اثر طول مبدل بر کارکرد در این بخش مورد بررسی قرار می گیرد. در این قسمت برای آنکه اثر این پارامتر بصورت بهینه مورد بررسی قرار گیرد، فرض می کنیم که:

$$a(x).L = 2689 = \text{cons}$$

با تعریف فوق در حقیقت فرض کرده ایم که مقدار مصرف فلز گرانبها برای طول های مختلف ثابت است. نتایج حاصل در نمودار ۸-۴ رسم شده است. برای عملکرد بهتر مبدل بازده تبدیل حالت پایدار

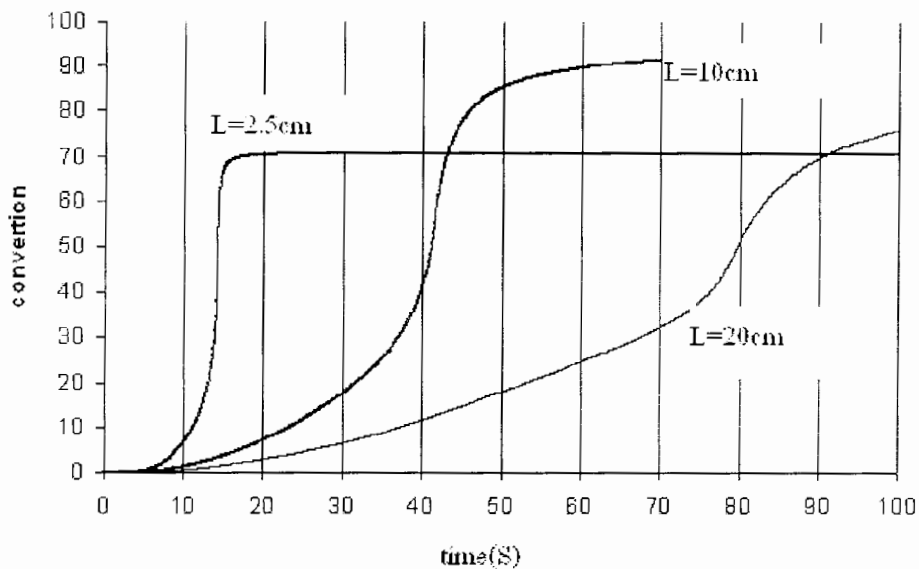
مبدل باید تا حد امکان بیشتر و زمان کاهش آلاینده باید تا حد امکان کوچکتر باشد. کاهش

دادن زمان کاهش آلاینده به بهای داشتن بازده حالت پایدار کمتر مناسب نمی باشد. برای طول

مبدل $L=2.5\text{cm}$ زمان کاهش آلاینده از بقیه کمتر است اما بازده حالت پایدار مبدل مناسب

نمی باشد.

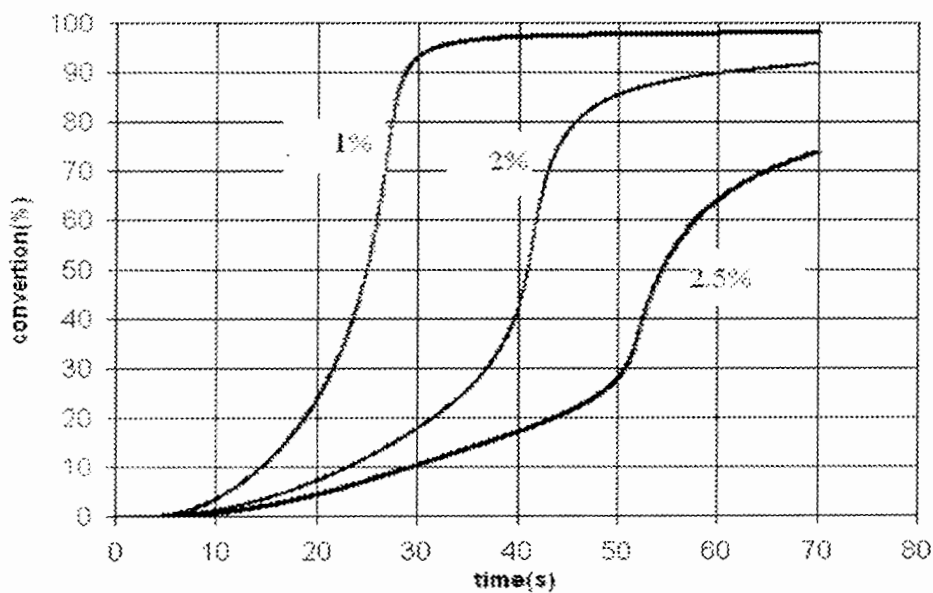
$L=10\text{ cm}$ بهترین طول مبدل است. وقتی مبدل بلندتر می شود، از حالت بهینه دور میشود.



نمودار ۴-۸) اثر طول مبدل بر بازدهی تبدیل مبدل (محاسبه شده)

۳-۸) اثر غلظت ورودی آلاینده ها بر کارکرد مبدل

در این بخش اثر غلظت ورودی آلاینده ها بر کارکرد مبدل مورد بررسی قرار می گیرد. برای این کار سه غلظت مختلف CO در نظر گرفته شده است. نتایج حاصل در نمودار ۵-۸ رسم شده است.



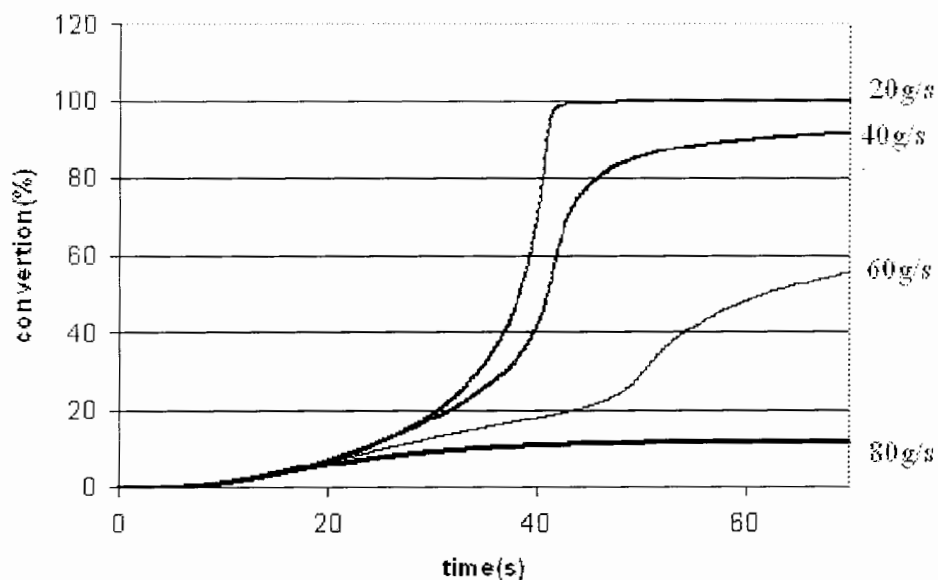
نمودار ۵-۸) اثر غلظت ورودی CO بر کارکرد مبدل تا $t=70s$

همانطور که مشاهده می شود غلظت ورودی CO اثر مستقیم بر کارکرد مبدل دارد. با کاهش غلظت ورودی CO زمان فعال شدن مبدل کاهش یافته و بازدهی حالت پایدار مبدل افزایش می یابد. با افزایش غلظت ورودی آلاینده ها زمان فعال شدن مبدل افزایش یافته و بازدهی حالت پایدار کاهش می یابد.

۴-۸) اثر دبی جرمی ورودی

در این قسمت اثر دبی جرمی ورودی بر کارکرد مبدل بررسی می شود. این کار برای ۴ دبی مختلف انجام شده است .

نتایج حاصل در نمودار ۶-۸ نشان داده شده است.

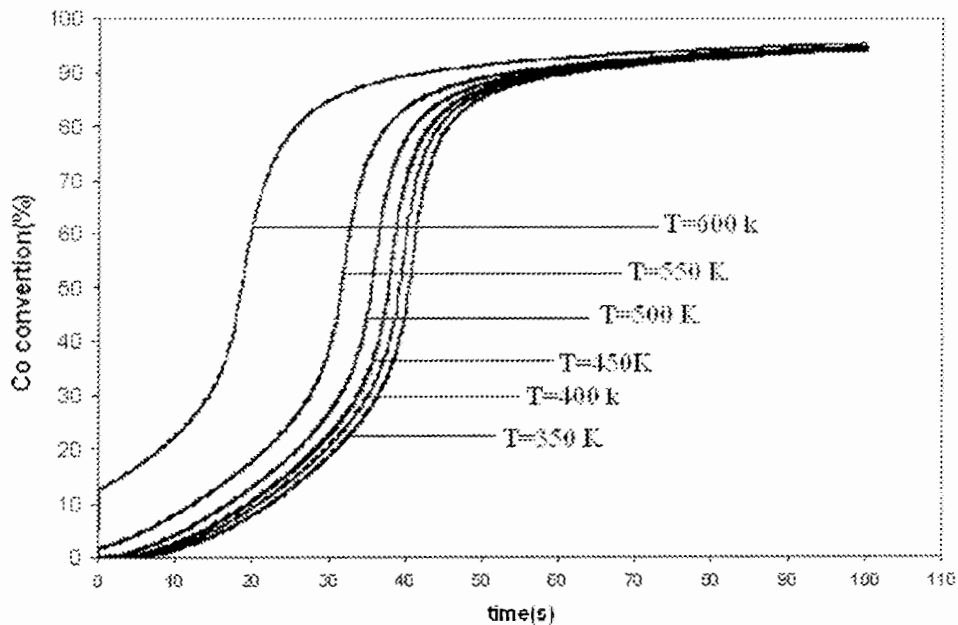


نمودار ۶-۸) اثر دبی ورودی بر تبدیل CO

همانطور که مشاهده می شود ، با افزایش دبی ورودی عملکرد مبدل کاهش می یابد. با افزایش دبی ورودی زمان فعال شدن مبدل افزایش می یابد و بازدهی حالت پایدار نیز کاهش می یابد. این امر به این خاطر است که با افزایش دبی ورودی سرعت گاز در مبدل افزایش می یابد و مدت زمان تماس گاز با سطح مبدل نیز کاهش می یابد، در نتیجه مقدار الاینده هایی که تبدیل به مواد غیر مضر می شوند نیز کاهش می یابد.

۸-۵) اثر دمای اولیه فاز جامد بر کارکرد مبدل:

پیش بینی میشود که دمای اولیه فاز جامد تاثیر قابل توجهی بر کارکرد مبدل داشته باشد. برای آنکه اثر این پارامتر بر کارکرد مبدل را بررسی کنیم، تبدیل CO را بر حسب دماهای مختلف فاز جامد مورد بررسی قرار می دهیم. نتایج حاصل در نمودار ۸-۷ رسم شده است.



نمودار ۸-۷) اثر دمای اولیه فاز جامد بر تبدیل CO

همانطور که مشاهده می شود، در این نمودار دمای فاز جامد در هر مرحله ۵۰ درجه افزایش داده شده است. تاثیر افزایش درجه حرارت در دماهای پایین محسوس نیست اما در دماهای بالاتر بسیار زیاد است. هنگامی که دما از ۵۵۰ درجه به ۶۰۰ افزایش می یابد، زمان کاهش آلاینده از حدود ۳۰ ثانیه به حدود ۲۰ ثانیه کاهش می یابد.

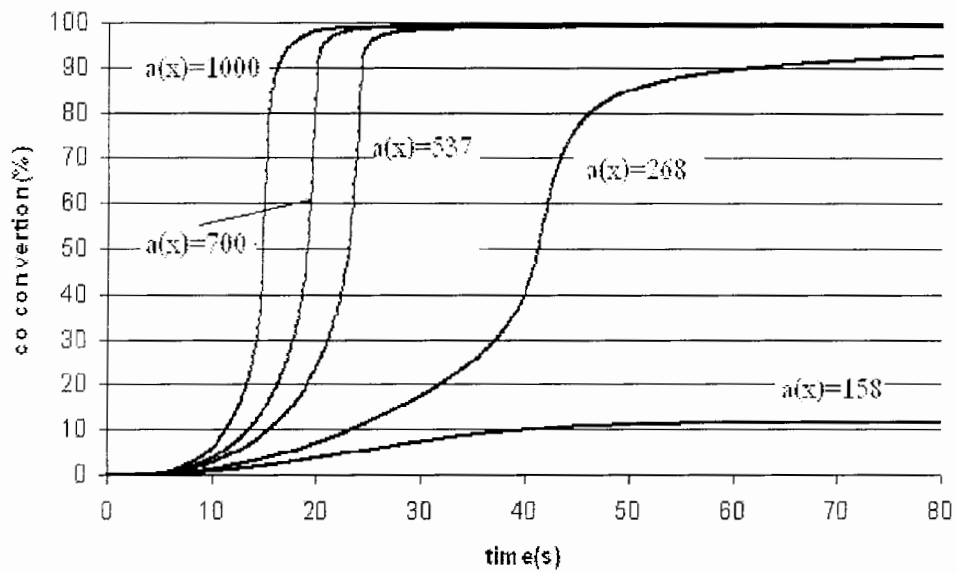
۸-۶) اثر چگونگی توزیع فلزات گرانبها بر کارکرد مبدل:

همانطور که از معادلات حاکم بر انتقال جرم مشاهده می شود ، سطح موثر فلز گرانبها را میتوان تابعی از مکان در نظر گرفت. با استفاده از این تابع می توان فلز را به هر صورت دلخواه در طول مبدل توزیع کرد.

قرار دادن مقدار بیشتر فلز باعث کاهش شعاع کانال می شود. در نتیجه مقدار فلزی که در مبدل می توان استفاده کرد به شعاع کانال بستگی دارد. در این بخش از این اثر صرف نظر شده است. اثر توزیع فلز در حالت همگن و غیر همگن بررسی می شود.

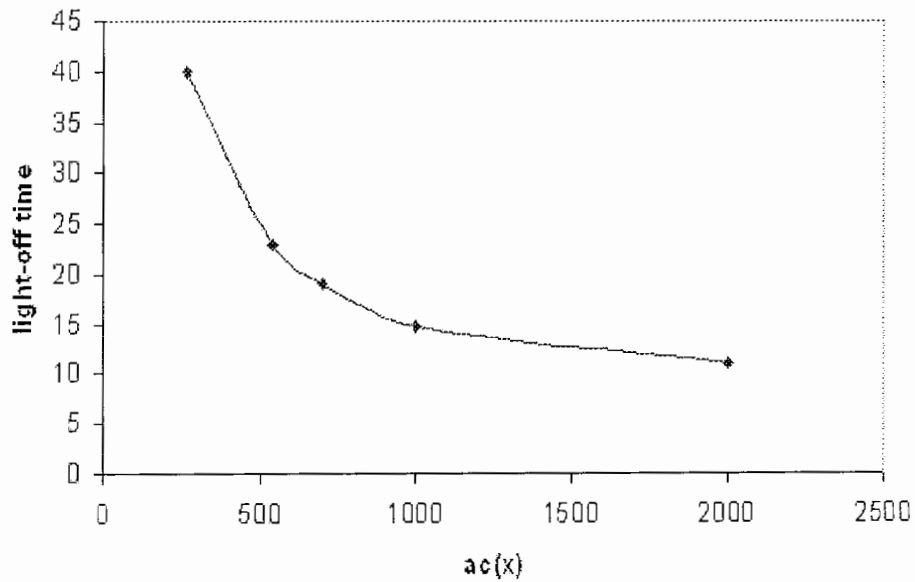
۸-۶-۱) توزیع همگن

در این قسمت اثر مقدار فلز گرانبها بر کارکرد مبدل بررسی می شود. برای این کار طول مبدل $L=10\text{ cm}$ فرض می شود. نتایج حاصل برای پنج مقدار مختلف در نمودار ۸-۷ رسم شده است. همانطور که مشاهده میشود مقدار فلز بر زمان کاهش آلاینده و بازده حالت پایدار مبدل تاثیر قابل توجهی دارد..



نمودار ۸-۸ اثر مقدار فلز گرانبها بر بازدهی مبدل

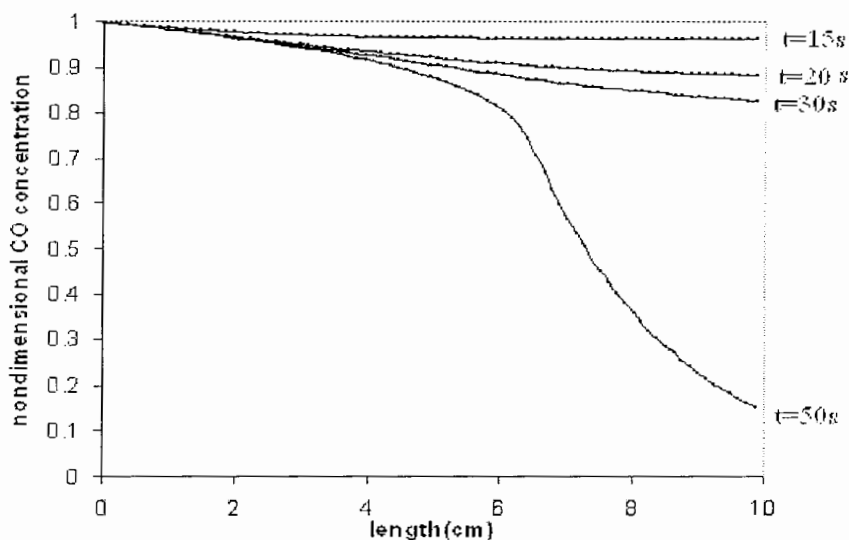
همانطور که مشاهده میشود بازده افزایش فلز گرانبها در مقادیر پایین تر بیشتر است و با افزایش مقدار فلز این بازدهی کاهش می یابد. زمان کاهش آلاینده برای مقادیر مختلف فلز در نمودار ۸-۸ رسم شده است.



نمودار ۸-۹ تغییر زمان کاهش آلاینده با مقدار فلز

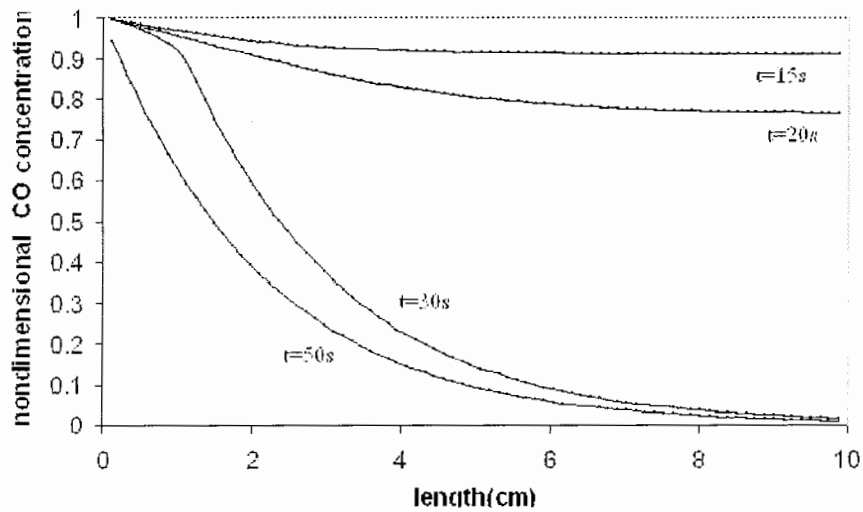
همانطور که از نمودار ۸-۸ مشخص است شیب نمودار با افزایش ac کاهش می یابد. که نشان دهنده آن است که اثر مقدار فلز کاهش می یابد.

بازدهی تبدیل مبدل برای $a(x)=268.39$ در نمودار ۹-۸ رسم شده است. در زمان های کوچکتر بازدهی تبدیل به صورت خطی با مکان کاهش می یابد. ولی با گذشت زمان عمده مقدار تبدیل در نیمه دوم مبدل یعنی جایی که ماکزیمم دما رخ میدهد، انجام می شود.



نمودار ۸-۱۰) غلظت بی بعد CO در طول مبدل برای $a(x)=268$

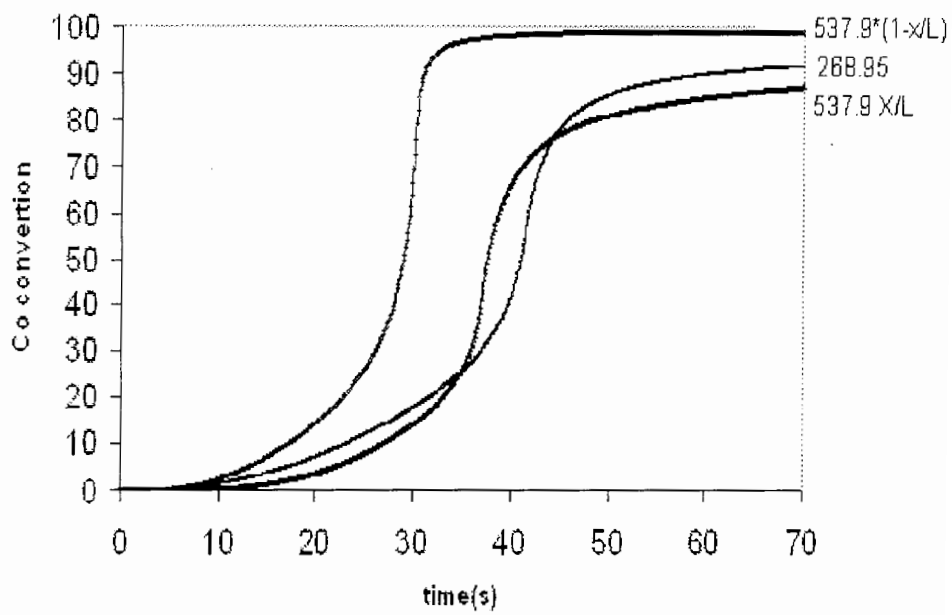
هنگامی که نمودار فوق را برای $a(x)=537$ رسم کنیم، مشاهده می شود که تقریباً ۹۰ درصد تبدیل CO در نیمه اول مبدل، قبل از زمان ۳۰ ثانیه انجام می شود (نمودار ۸-۱۰). از آنجا که مقدار مصرف فلز یکی از مهمترین عوامل هزینه ساز در تولید مبدل است، استفاده بهینه از آن همواره مورد توجه است. در بخش بعدی چند توزیع متغیر فلز برای این هدف بررسی می شود.



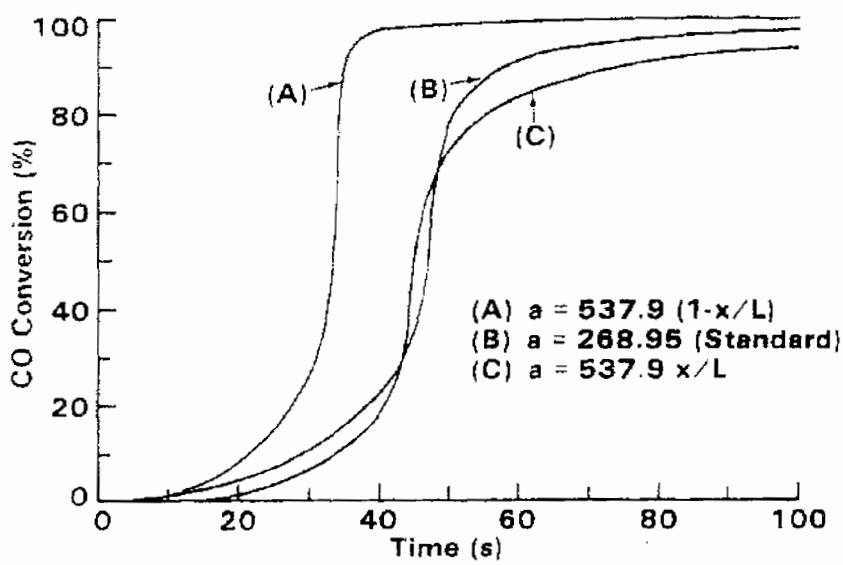
نمودار ۸-۱۱) غلظت بی بعد Co در طول مبدل برای $a(x)=537$

۸-۶-۲) توزیع متغیر فلز

در این بخش برای آنکه اثر توزیع متغیر فلز را بر کارکرد مبدل بررسی کنیم، چند توزیع مختلف را در نظر میگیریم. این توزیع ها توابع خط نزولی و صعودی و پله ای هستند. مقدار مصرف فلز گرانبها در هر کدام از حالت ها برابر $a(x)=537.68$ می باشد. در نمودار ۸-۱۰ نتایج حاصل از توزیع خطی صعودی و نزولی با توزیع خطی مقایسه شده است. نمودار ۸-۱۱ نیز نتایج بدست آمده توسط کاوندیش را نشان می دهد.



نمودار ۸-۱۲) اثر توزیع متغیر فلز بر بازده مبدل

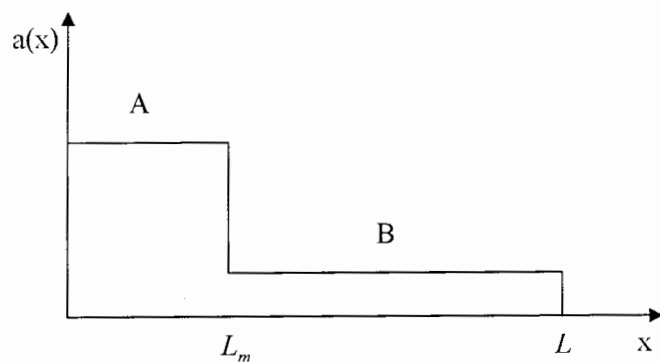


نمودار ۸-۱۳) نتایج بدست آمده توسط کاوندیش برای اثر توزیع فلز

همانطور که از نمودار ۸-۱۰ مشخص است توزیع خطی نزولی نسبت به x ، طول مبدل در حدود ۱۰ ثانیه زمان کاهش آلاینده را کاهش می دهد. این امر به خاطر نکته بیان شده در نمودار ۸-۱۱ می باشد. زیرا از آنجا که بیشتر تبدیل در نیمه اول مبدل رخ می دهد، با تمرکز مقدار فلز در این نیمه بازدهی مبدل بیشتر شده است.

همچنین در این نمودار یک توزیع صعودی نیز بررسی شده است. در این حالت با افزایش x ، مقدار فلز نیز افزایش می یابد. همانطور که انتظار می رود در این حالت بازده مبدل نسبت به حالت توزیع یکنواخت کاهش می یابد و زمان کاهش آلاینده افزایش یافته و بازده حالت پایدار کم می شود.

دو تابع فوق توابعی بودند که توسط کاوندیش مورد مطالعه قرار گرفتند. در ادامه اثر توزیع پله ای را بر عملکرد مبدل مورد بررسی قرار می دهیم. برای این کار یک توزیع پله ای مانند زیر را در نظر می گیریم.



نمودار ۸-۱۴) توزیع پله ای فلز گرانبها

در تابع فوق دو مقدار بالا و پایین برای ac در نظر گرفته می شود. از ورودی تا L_m ، ac برابر مقدار بالا و بعد از آن برابر مقدار پایین است. توابع مختلفی به شکل فوق را می توان پیشنهاد کرد. توابعی که در اینجا بررسی میشود به صورت زیر است:

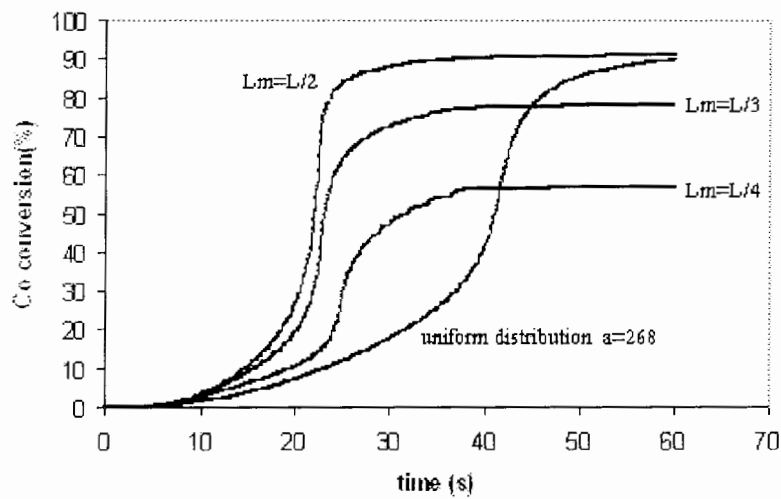
$$A=600$$

$$B=1$$

$$L_m = L/2, L/3, L/4$$

برای آنکه اثر طول L_m را در کارکرد مبدل بررسی کنیم ، سه طول مختلف را در نظر می گیریم.

نتایج حاصل از اعمال این توابع در نمودار ۸-۱۳ آمده است.



نمودار ۸-۱۵) بازده مبدل با توابع توزیع پله ای مختلف

همانطور که مشاهده می شود $L_m = L/2$ بهترین رفتار را نشان می دهد. این تابع دارای زمان کاهش آلاینده کمتر و بازده حالت دائم بزرگتری است. زمان کاهش آلاینده برای این تابع در حدود ۲۰ ثانیه است ، در حالی که برای تابع توزیع یکنواخت این زمان در حدود ۴۰ ثانیه می باشد. در نتیجه این تابع نسبت به تابع توزیع یکنواخت عملکرد بهتری دارد. همچنین تابع پله ای از آنجا که از لحاظ استفاده در تولید مبدل راحت تر است ، مناسب تر می باشد. مشکل تابع پله ای ارائه شده در بالا این است که از آنجا که مقدار فلز استفاده شده در ناحیه بعد از L_m بسیار کم و ناچیز است در نتیجه همانطور که مشاهده می شود بازده حالت پایدار مبدل در حدود ۹۰ درصد است که این مقدار بازده مناسبی نمی باشد. در نتیجه به دنبال تابع پله ای با عملکرد بهتر هستیم که در ادامه به آن پرداخته می شود.

در ادامه مقدار L_m را برابر $L/3$ در نظر می گیریم. توزیع پله ای فوق بصورتی تعریف می شود که همواره داریم :

$$a. L = \text{constant}$$

از آنجا که می خواهیم مقدار فلز گرانبها در محدوده بعد از L_m را افزایش دهیم به ناچار باید L_m را از $L/2$ کاهش دهیم. تا محدودیت مصرف فلز برقرار شود. برای پیدا کردن تابع مناسب ، سه تابع مختلف به صورت زیر اعمال شده است. چگونگی توزیع فلز توسط این توابع نیز در نمودار ۸-۱۴ نمایش داده شده است.

$$A=604$$

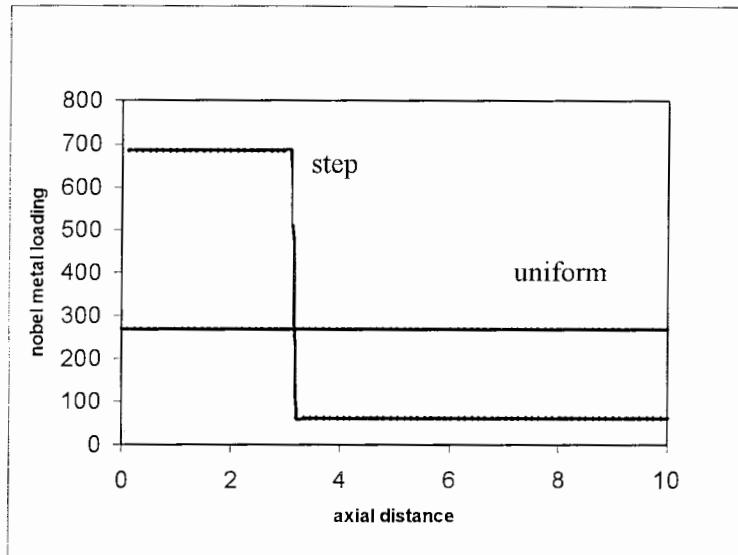
$$B=100$$

$$A=684$$

$$B=60$$

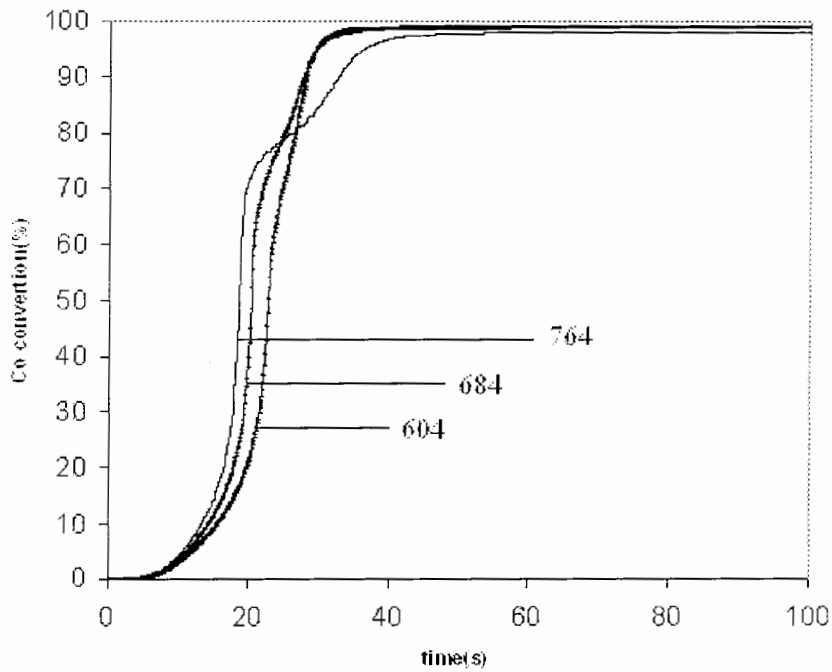
$$A=764$$

$$B=20$$



نمودار ۸-۱۶) توزیع فلز توسط تابع پله ای

نتایج حاصل از اعمال توابع فوق در نمودار ۸-۱۵ آمده است.



نمودار ۸-۱۷) اثر توابع پله ای مختلف بر تبدیل Co

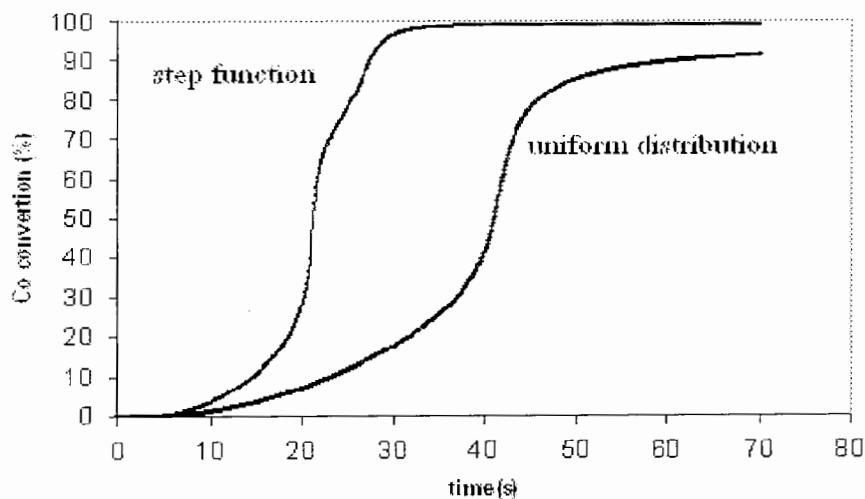
همانطور که از نمودار فوق مشخص است، تابع دوم یعنی تابعی که دارای $A=684$ می باشد مناسب تر است. زیرا با افزایش مقدار A که مقدار بالای فلز در مبدل می باشد، زمان کاهش آلاینده مبدل کاهش می یابد. همچنین مشاهده می شود که با افزایش مقدار B بازده حالت پایدار مبدل افزایش می یابد. این امر در نمودار مربوط به $A=604$ مشاهده می شود. در نتیجه باید تابعی برای توزیع فلز انتخاب شود که در عین حال که بازده حالت پایدار بهتری دارد، زمان کاهش آلاینده کمتری نیز داشته باشد. همانطور که مشاهده می شود برای مبدل فوق که طول آن $L=10$ cm و مقدار مصرف فلز $a=268$ در نظر گرفته شده است تابع زیر بهترین رفتار ممکن را نشان می دهد.

$$A=684$$

$$B=60$$

$$L_m = L/3$$

پاسخ مبدل به تابع پله ای فوق در نمودار ۸-۱۶ رسم شده است و با پاسخ تابع توزیع یکنواخت مقایسه شده است.



نمودار ۸-۱۸) پاسخ مبدل به تابع پله ای نمودار ۸-۱۵

همانطور که مشاهده می شود که تابع ارایه شده در حدود ۲۰ ثانیه زمان کاهش آلاینده را نسبت به حالت توزیع یکنواخت کاهش می دهد و در عین حال نیز بازده حالت پایدار آن نیز بسیار بالاتر است.

این تابع در مقایسه با توابع ارایه شده توسط کاوندیش عملکرد بسیار بهتری دارد.

فصل نهم

نتیجه گیری:

هدف از این پژوهش مطالعه پدیده های انتقال حرارت و جرم ، واکنش های شیمیایی و جریان در داخل مبدل های کاتالیزوری و بهبود عملکرد آن در حالت استارت سرد می باشد. در این مطالعه از نتایج کاوندیش (1982) برای بررسی دقت مدل سازی استفاده گردید.

اثر طول مبدل بر کارکرد آن بررسی شده و مشخص گردید که همواره برای یک مقدار فلز گرانبهای معین ، یک طول بهینه وجود دارد.

اثر غلظت آلاینده ها بر کارکرد مبدل بررسی گردید و مشاهده گردید که با افزایش غلظت آلاینده در ورودی ، بازده مبدل کاهش می یابد. با توجه به این مساله لزوم توجه به سایر روش های کاهش آلودگی مانند تنظیم موتور را خاطر نشان می کند. زیرا ملاحظه می شود که اگر غلظت آلاینده ها از حد مشخصی تجاوز کند ، مبدل نمی تواند تاثیر خود را اعمال کند.

اثر دبی جرمی ورودی به مبدل نیز بررسی شد و مشاهده گردید که با افزایش دبی جرمی به خاطر آنکه زمان تماس آلاینده ها با دیواره مبدل کم میشود، مقدار آلاینده خروجی از مبدل نیز بیشتر می شود. در نتیجه همواره در طراحی مبدل های کاتالیزوری باید حداکثر سرعت مجاز در نظر گرفته شود.

اثر دمای اولیه فاز جامد مبدل نیز به عنوان یک پارامتر موثر مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان می دهد که دمای اولیه فاز جامد به طور موثری بر کارکرد مبدل اثر می گذارد.

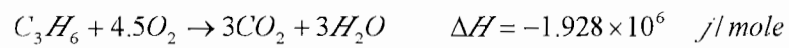
اثر چگونگی توزیع فلزات گرانبها در مبدل نیز مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد که برای حالت توزیع یکنواخت با افزایش مقدار فلز عملکرد مبدل بهبود می یابد. تاثیر این افزایش فلز در مقادیر کمتر فلز بیشتر است. در نتیجه بعد از مقدار معینی ، افزایش مقدار فلز اقتصادی نیست، زیرا تاثیر چندانی بر عملکرد مبدل ندارد.

از آنجا که مقدار فلز مورد استفاده در قیمت تمام شده مبدل بسیار مهم است، با یک مقدار فلز معین ، اثر چگونگی توزیع آن بر مبدل با استفاده از توابع توزیع مختلف بررسی گردید. نتایج نشان میدهد که استفاده از تابع پله ای که بیشترین مقدار فلز را در نواحی ابتدایی مبدل متمرکز میکند ، بیشترین کارایی را دارد.

ضمیمه الف:

مدل شیمیایی مورد استفاده:

در این پژوهش مونوکسید کربن و پروپن به عنوان آلاینده های مورد مطالعه قرار گرفتند ، که به صورت زیر با اکسیژن واکنش می دهند:



نرخ واکنش های شیمیایی به صورت زیر است که بر اساس تابعی از غلظت روی سطح فلز و دمای سطح جامد بیان می شود

$$R_{CO} = k_1 C_{s,CO} C_{s,O_2} / G$$

$$R_{C_3H_6} = k_2 C_{s,C_3H_6} C_{s,O_2} / G$$

$$R_{O_2} = 0.5R_{CO} + 4.5R_{C_3H_6}$$

$$G = T_s (1 + K_1 C_{s,CO} + K_2 C_{s,C_3H_6})^2 \times (1 + K_3 C_{s,CO}^2 C_{s,C_3H_6}^2) \times (1 + K_4 C_{s,NO}^{0.7}) :$$

$$k_1 = 6.699 \times 10^9 \exp(-12556/T_s)$$

$$k_2 = 1.392 \times 10^{11} \exp(-14556/T_s)$$

$$K_1 = 65.5 \exp(961/T_s)$$

$$K_2 = 2.08 \times 10^3 \exp(361/T_s)$$

$$K_3 = 3.98 \exp(11611/T_s)$$

$$K_4 = 4.79 \times 10^5 \exp(-3733/T_s)$$

ضمیمه ب:

برای آنکه بتوانیم معادله انتقال جرم را ساده کنیم، لازم است یک آنالیز مرتبه بزرگی از جملات معادله انجام دهیم. معادله انتقال جرم را در حالت کلی بصورت زیر در نظر می گیریم:

$$\frac{\partial C_{g,j}}{\partial t} + \left(u \frac{\partial C_{g,j}}{\partial x} + v \frac{\partial C_{g,j}}{\partial y} + w \frac{\partial C_{g,j}}{\partial z} \right) = Dj \left(\frac{\partial^2 C_{g,j}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_{g,j}}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_{g,j}}{\partial z^2} \right) + \frac{K_{m,j} S (C_{s,j} - C_{g,j})}{\varepsilon} \quad \text{ب-۱}$$

برای آنکه بتوانیم آنالیز مرتبه بزرگی را انجام دهیم معادله فوق را بصورت زیر می نویسیم:

$$\frac{C_{g,j}}{\Delta t} + \left(u \frac{C_{g,j}}{\Delta x} + v \frac{C_{g,j}}{\Delta t} + w \frac{C_{g,j}}{\Delta t} \right) = Dj \left(\frac{C_{g,j}}{\Delta x^2} + \frac{C_{g,j}}{\Delta y^2} + \frac{C_{g,j}}{\Delta z^2} \right) + \frac{K_{m,j} S (C_{s,j} - C_{g,j})}{\varepsilon} \quad \text{ب-۲}$$

از آنجا که عدد رینولدز در کانال های مبدل برای مقادیر پارامتر های داده شده در جدول ۸-۱ در حدود ۱۲۰ است، در نتیجه جریان آرام در مبدل برقرار است و نیز از آنجا که طول ورودی نیز بسیار کوچک و در حدود ۰,۰۶ سانتی متر است، می توان نتیجه گرفت که جریان محوری در مبدل برقرار است و داریم:

$$v = w = 0 \quad \text{ب-۳}$$

معادله انتقال جرم بصورت زیر در می آید:

$$\frac{C_{g,j}}{\Delta t} + \left(u \frac{C_{g,j}}{\Delta x} \right) = Dj \left(\frac{C_{g,j}}{\Delta x^2} + \frac{C_{g,j}}{\Delta y^2} + \frac{C_{g,j}}{\Delta z^2} \right) + \frac{K_{m,j} S (C_{s,j} - C_{g,j})}{\varepsilon} \quad \text{ب-۴}$$

با تقسیم معادله فوق بر $C_{g,j}$ داریم:

$$\frac{1}{\Delta t} + \left(u \frac{1}{\Delta x} \right) = D_j \left(\frac{1}{\Delta x^2} + \frac{1}{\Delta y^2} + \frac{1}{\Delta z^2} \right) + \frac{K_{m,j} S \left(\frac{C_{s,j}}{C_{g,j}} - 1 \right)}{\varepsilon} \quad \text{ب-5}$$

می دانیم:

$$\Delta t = 0.1, \quad \Delta x = 0.001234, \quad \Delta y = 0.001234, \quad \Delta z = 0.001234$$

$$K_{m,j} = \frac{Sh \cdot D_j}{2R_h} = \frac{3.66}{2 \times 0.0606 \times 10^{-2}} D_j = 3019 D_j$$

$$D_j \approx 10^{-4}$$

$$\frac{S}{\varepsilon} = \frac{2}{R_h} = 3300$$

$$u = 10$$

در نتیجه:

$$\frac{1}{\Delta t} = 10$$

$$\frac{u}{\Delta x} = 8097$$

$$\frac{D_j}{\Delta x^2}, \frac{D_j}{\Delta y^2}, \frac{D_j}{\Delta z^2} = 65.56$$

$$\frac{K_{m,j} S \left(\frac{C_{s,j}}{C_{g,j}} - 1 \right)}{\varepsilon} = 3019 \times 10^{-4} \times 3300 \times \left(\frac{C_{s,j}}{C_{g,j}} - 1 \right) = 996 \times \left(\frac{C_{s,j}}{C_{g,j}} - 1 \right) \approx 996$$

با توجه به مقادیر بدست آمده، میتوان معادله را بصورت زیر بازنویسی کرد:

$$\frac{\partial (u C_{g,j})}{\partial x} = -\frac{K_{m,j} S}{\varepsilon} (C_{g,j} - C_{s,j}) \quad \text{ب-۶}$$

- 1-Lemme, J. S., Givens, W. R. and Sekella, T. C. [1974] "Flow through catalytic converters—Analytic and experimental treatment," SAE paper 740243.
- 2-Wendland, D. W., Matthes, W.R., and Sorrell, P.L [1992] "Effect of header truncation on monolith converter emission control performance," SAE paper 912372.
- 3-Kim, J.Y., Lai, M. C., Li, P., and Chui, G. [1992] "modeling diffuser monolith flows and its implications to automotive catalytic converter internal flow," SAE Paper 9211093.
- 4-Dulieu, C.A., Evans, W. D., J., Larbey, R. J., Verrall, A.M., Wilkins, A.J.J. and Povey, J.H. [1977] "Metal supported catalysts for automotive applications," SAE Paper 770299.
- 5-Nonnenmann, M. [1985] "Metal Supports for exhaust gas catalysts." SAE Paper 850131
- 6-Kaiser, F.W. and Polters, S. [1991] "Comparison of metal supported catalysts with different cell geometries," SAE Paper 910837.
- 7-Bissett, E., j, and Oh, S.H. [1999] "Electrically heated converters for automotive emission control :determination of the best size regime for the heated element ," Chemical Engineering Science, 54, pp 3957-3966.
- 8-Nishizawa, K., Masuda, K., Horie, H. and Hirohashi, J. [1989] "Development of improved metal supported catalysts," SAE Paper 890188.
- 9-Jasper, T.S. Robinson, K. and Cuttler, D.H. [1991] "substrate effects on catalysts light off: Their influence on catalyst design and performance," Worldwide Engine Emissions Standards and How to Meet Them, ImechE seminar
- 10-Yamamoto, H., Kato, F., Kitagawa, J. and Machida, M., [1991] "Warm-up characteristics of thin wall honeycomb catalysts," SAE Paper 9110611.
- 11-Kummer, J.T. [1980] "catalysts for automotive emission control ," Proc. Energy Combust. Sci., Vol. 6.
- 12-Kuo, J.C.W., Morgan, C.R. and Lassen, H.G. [1971] "Mathematical modeling of CO and HC catalytic converter systems," SAE paper 710289.

- 13-Schweich, D., and Leclerc, J.P [1990]"Flow ,heat and mass transfer in a monolithic catalytic converter,' 2nd International Conference on catalyst and automotive Pollution Control ,Brussels.
- 14-Oh, S.H. and Cavendish, J.C.[1982]" Transients of monolithic catalytic converters: Response to a step change in free-stream Temperature as Related to controlling Automotive Emission," Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.,Vol.21,pp.29-37
- 15-Lee, S.T. and Aris , R.[1977] "On the effect of radiative heat transfer in monoliths," Chem.Eng.Sci.,Vol.32,pp827-837
- 16-Burch,D.S. and Biel,J.P.[1999]"SULEV and off-cycle emissions benefits of a vacuum-insulated catalytic converter,' SAE paper 1999-01-0461.
- 17-Chen, D.K.S., Bissett , E. J., Oh, S. H. and Ostrom D.L. [1988] "A three-dimensional model for analysis of transient thermal and conversion characteristics on monolithic catalytic converters," SAE Paper 880282.
- 18-Chen,D.K.S.[1993] "A numerical Model for Thermal problem in Exhaust Systems," Vehicle Thermal Management Systems Conference,Columbus,Oh.
- 19-Bella, G., Rocco, V., Maggiore, M., Stella, F. and Succi, F. [1991] "Automotive catalytic converter performance evaluation: a computational approach," ATA Ingegneria Automotoristica, Vol.44, pp.242.
- [20] M. Shelef and R.W. McCabe. Twenty-five years after introduction of automotive catalysts :what next? Catalysis Today 62,pages 35-50,2000
- [21] G. C. Koltsakis and A.M Stamatelos, Catalytic automotive exhaust aftertreatment. Prog. Energy Combust. Sci., 23:1-39, 1997.
- [22] J. Schmidt, A. Waltner, G. Loose, A. Hirschmann, A. irth, . Mueller, J.van den Tillaart, L. Mussmann, D. Lindner, J. Gieshof, K. Umehara, M. Makino, K. P. Biehn, and A. Kunz. The impact of high cell density ceramic substrates and washcoat properties on the catalytic activity of three way catalysts. *SAE paper 1999-01-0272*, 1999.
- [23] R. Domesle, D. Lindner, W. Mueller, L. Mussmann, M. Votsmeier, E. S. Lox, T. Kreuzer, M. Makino, and C. D. Vogt. Application of advanced

three-way catalyst technologies on high cell density ultra thinwall ceramic substrates for future emission legislations. *SAE paper 2001-01-0924*, 2001.

[24]R. E. Hayes and S. T. Kolaczowski. Mass and heat transfer effects in catalytic monolith reactors. *Chemical Engineering Science*46(21):3587 -3599, 1994.

[25]- P. A. Konstantinidis, G. C. Koltsakis, and A. M. Stamatelos. Computer-aided assessment and optimization of catalyst fast light-of techniques. *Proc Instn Mech Engrs, Part D: J. Automobile Engineering*, 211:21-37, 1997.

[26]- H. Katashiba, R. Nishiyama, Y. Nishimura, Y. Hosoya, H. Arai, and S. Washino. Development of an effective air-injection system with heated air for LEV/ULEV. *SAE paper 950411*, 1995.

[27]- J. Hoebink, R. A. Gemert, H. van den Tillaart, and G. B. Marin. Competing reactions in three-way catalytic converters: modeling of the Nox conversion maximum in the light-of curves under net oxidizing conditions. *Chemical Engineering Science*, 55:1573-1581, 2001.

[28]- Jan Kaspar, Paolo Fornasiero, and Heal Hickey. Automotive catalytic converters: current status and some perspectives. *Catalysis Today*, 77:419-449, 2003.

[29]- H. S. Gandhi, G. W. Graham, and R. W. McCabe. Automotive exhaust catalysis. *Journal of Catalysis*, 216:433-442, 2003.

[30]-Modeling Reaction Scheme and kinetic parameter Estimation Catalytic Converters and diesel particulate filters, university of Thessaly by GEORGIOS N.PONTIKAKIS

Abstract

The main pollutants that are produced from ignition in the engine are carbon monoxide (Co), hydrocarbons (HC) and nitrogen oxides (Nox). The catalytic converter is one of the important devices for control of the emission from engines. When engine starts from cold state it takes few minutes to catalytic converter reach to activation temperature and during this time the main part of the pollutants are emitted.

In this investigation to study the phenomenon in catalytic converter a one dimensional model is used. The effects of geometrical and flow parameters on the catalytic converter is investigated. Since the amount of Nobel metal is a major factor in total cost of catalytic converter, therefore the optimum distribution for the Nobel metal is investigated. The results show that by using a step function for Nobel metal distribution performance of catalytic converter is improved about 50%.

Key words: catalytic converter, mathematical modeling, optimization