

РАЗДЕЛ 3. ЕСТЕСТВЕННЫЕ НАУКИ

Метод определения скорости химических реакций в процессах нейтрализации отработавших газов

Белл Серж Самуэль
Университет машиностроения
8(495)223-05-23, доб. 1313

Аннотация. В статье представлены общие сведения и расчет скорости химических реакций каталитической нейтрализации отработавших газов, из которых можно заключить, что температура является главным параметром процессов нейтрализаций отработавших газов.

Ключевые слова: скорость химической реакции катализа, каталитическая нейтрализация отработавших газов.

Непрерывный рост мирового автомобильного парка приводит к критическому загрязнению окружающей среды, поэтому одной из главных проблем при создании двигателей для автомобилей остается обеспечение требований по токсичности отработавших газов (ОГ) в допустимых пределах. Широкое распространение получила нейтрализация ОГ в выпускной системе автомобиля [1]. Для этого, как правило, применяются нейтрализаторы с трехфункциональным катализатором, обеспечивающим конверсию трех основных компонентов ОГ: монооксида углерода (СО), углеводородов (СН) и оксидов азота (NO_x).

Каталитическая нейтрализация вредных веществ отработавших газов

Современные нейтрализаторы, как правило, имеют сотовую структуру. Его основные преимущества – это фиксированный размер, небольшое сопротивление газовому потоку, удовлетворительная прочность. Нейтрализатор состоит из трех основных элементов: моноблочного носителя (сотового блока), промежуточного слоя (подложки) и катализатора (рисунок 1) [1, 3].

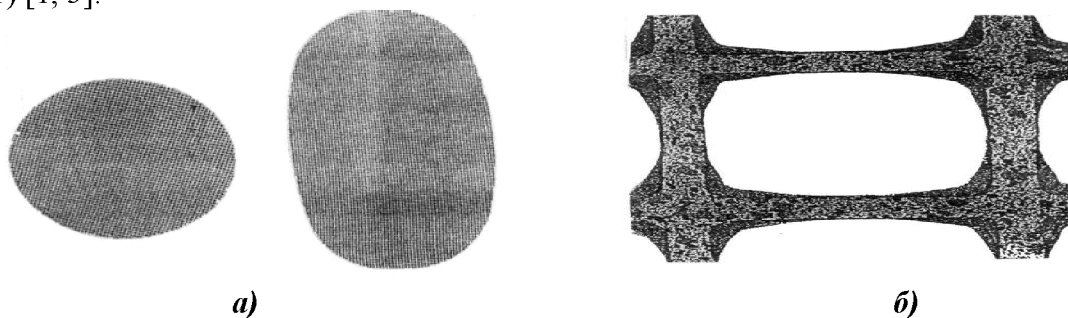


Рисунок 1 – Элементы нейтрализатора: а) моноблочный носитель (сотовый блок), б) промежуточный слой (подложка)

Наибольшее распространение получили керамические (кордиеритовые) и металлические сотовые блоки. Основу металлического блока составляет Fe, Cr, Al-содержащий сплав (фехраль). Ее приблизительный состав: Fe – 78 %, Cr – 15 %, Al – 7 %. Кроме фехрали могут использоваться и другие сплавы. Основные преимущества металлических блоков – это большая (по сравнению с кордиеритовыми) открытая фронтальная поверхность (т.е. меньшее сопротивление на впуске), более высокая (на 20 %) теплопроводность. К недостаткам металлических блоков следует отнести их более высокую стоимость, быстрое разрушение оксидного покрытия, необходимость прецизионной сварки всех слоев фольги, возможность быстрого коррозионного разрушения, сложность извлечения платиновых металлов из отработавших свой ресурс блоков. Металлические сотовые блоки производятся компаниями AERE (Англия), Sandvik AB (Швеция), Johnson Matthey (США), Behr (Германия), Siemens subsidiary In-

teratom (Германия), Kemira (Финляндия) и др.

Керамические блоки изготавливают из синтетического кордиерита. Для них в качестве сырья используют каолин, тальк, гидроксиды алюминия, кремния и пластификатор. Все это смешивают в пасту, пропускают через экструдер, сушат и прокаливают в интервале температур 1400 – 1500 °С. В результате получается ячеистая структура блока. Возможно производство кордиеритовых блоков из природной глины, талька и пластификаторов. Производством кордиеритовых сотовых блоков занимаются компании Corning (США), WR Grace (США), NGK (Япония), и др., имеющие свои заводы в различных странах. В России их выпуск освоен в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (г. Новосибирск).

Промышленность выпускает блоки с ячейками различного сечения: прямоугольными, синусоидальными, гексагональными, круглыми и т.д. Возможно производство блоков размером 400 ÷ 800 яч/дюйм². Причем блоки, содержащие 800 яч/дюйм², имеют наибольшую геометрическую каталитическую поверхность, а потому повышенную каталитическую активность.

Однако увеличение количества ячеек не позволяет достичь требуемой каталитической поверхности. Так, для керамического блока, имеющего 400 яч/дюйм², удельная поверхность не превышает 0,3 м/г. Для получения развитой поверхности на него наносят промежуточный слой (20 ÷ 60 мкм) Al_2O_3 . Таким образом, удельная поверхность увеличивается до 40 ÷ 100 м/г. Для нанесения катализатора блок с подложкой из оксида алюминия погружают в раствор Pt/Rh-соединений. За счет капиллярных и электростатических сил ионы попадают во внутреннюю полость пор, где возможна либо электростатическая адсорбция, либо ионный обмен.

Современный трехкомпонентный нейтрализатор позволяет уловить более 90 % токсичных соединений, содержащихся в отработавших газах бензинового двигателя. Несмотря на очевидный эффект от использования таких нейтрализаторов, для их производства необходимо большое количество платиновых металлов. Кроме того они склонны к деградации, что обуславливает необходимость сбора отслуживших срок нейтрализаторов и ограничивает среду их применения, обладают малой эффективностью катализатора при пуске и прогреве нейтрализатора, а также неэффективностью по отношению к ОГ двигателей с карбюратором (рисунки 2) [1, 9].

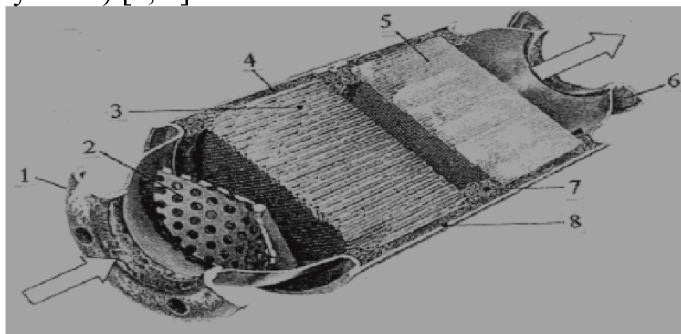


Рисунок 2 – Принципиальная схема трехкомпонентного нейтрализатора ОГ:

- 1 – входной патрубок; 2 – решетка;
- 3 – восстановительная ступень;
- 4 – уплотнение; 5 – окислительная ступень;
- 6 – выходной патрубок; 7 – сетка; 8 – корпус

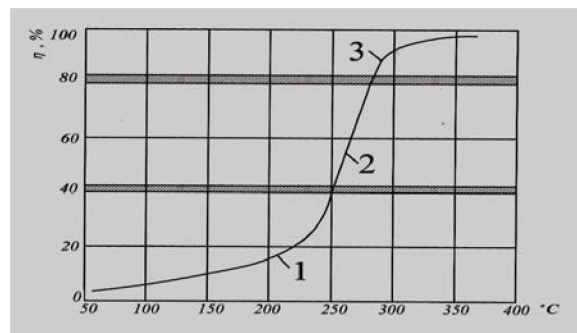


Рисунок 3 – Общих сведений нейтрализации отработавших газов:

- 1 – физико-химические процессы;
- 2 – диффузионный процесс;
- 3 – тепломассоперенос

Основные стадии гетерогенного катализа в нейтрализаторе

Как известно, реакции, протекающие в нейтрализаторе, относятся к классу гетерогенных каталитических реакций, т.е. реагирующие вещества и катализатор находятся в различных фазах, отделенных одна от другой поверхностью раздела. Катализатор – это твердое тело (платина, палладий или родий), а реагирующие вещества – газы.

Катализатор ускоряет протекание химических реакций, причем состояние и количество

этого вещества в конце реакции остается неизменным. Ускорение реакции связано с тем, что в присутствии катализатора снижается энергия активации, а понижение энергии активации увеличивает частоту столкновений молекул, ведущих реакцию и, следовательно, способствует увеличению ее скорости.

Гетерогенный катализ, как правило, проходит в три стадии:

- 1) физико-химические процессы или адсорбция (поглощение) реагирующих веществ через поры к активным центрам катализатора, и представляет собой уравнение баланса массы реагирующего компонента, и может быть представлена в общем виде зависимостью [1]:

$$V_r \cdot dc = K_t \cdot c \cdot f_n \cdot dx, \quad (1)$$

где: V_r – объемный расход газа;

c – текущая концентрация компонента ОГ;

K_t – константа скорости реакции в единице объема;

f_n – поперечное сечение потока газа (трубопровода);

x – текущее значение координаты по длине слоя катализатора.

Эффективность нейтрализации предопределяется температурой и продолжительностью контакта ОГ с каталитической поверхностью. Продолжительность контакта ОГ с функциональными элементами нейтрализатора удобно оценивать объемной скоростью (W_r), т.е. представляющей отношение объемного часового расхода отработавших газов (V_r) к объему катализатора V_k :

$$W_r = V_r / V_k; \quad (2)$$

- 2) диффузионный процесс или каталитический процесс окисления различных компонентов ОГ обусловлен диффузией молекул газа к рабочей поверхности катализатора и их окислением на его поверхности.

В основу расчета кинетики химических реакций нейтрализации продуктов неполного сгорания положены реакционно-кинетические закономерности процесса сгорания реагирующих компонентов.

Скорость окисления рабочей смеси может быть представлена выражением:

$$Z_i = -\frac{dc}{d\tau} = k_i \cdot C_i \cdot C_{O_2} = k_0 \cdot C_i \cdot C_{O_2} \cdot \exp^{-E/RT}, \quad (3)$$

где: Z_i – скорость сгорания, моль/(м³/сек);

$-dc/dt$ – действительная скорость сгорания, моль/(м³/сек);

k_i – константа скорости реакции;

C_i – концентрация i -того компонента в смеси, %;

C_{O_2} – концентрация кислорода, %;

k_0 – подэкспоненциальный множитель;

E – энергия активации, кДж/моль;

R – газовая постоянная, кДж/(моль К);

T – температура сгорания рабочей смеси, К.

Большое влияние на характер каталитических реакций оказывает температура реагирующих веществ и катализатора. При изменении температуры на 10 °С скорость диффузии изменяется в 1,2 раза, а скорость химической реакции – в 3 ÷ 4 раза, поэтому при пониженных температурах скорость химических реакций падает значительно сильнее, и именно это определяет скорость гетерогенной каталитической реакции.

Как известно, во время холодного пуска и прогрева наибольшая часть вредных выбросов – это СО и СН. Выбросы же NO_x достигают своего максимума лишь на прогревом двига-

теле. Поэтому в данной модели рассматривалось только окисление CO и CH₄. Причем окисление углеводородов делится на два этапа: это быстрое окисление C₃H₆ (составляет 86% от суммарного количества углеводородов) и медленное окисление CH₄ (составляет 14% от суммарного количества углеводородов). Необходимо также рассмотреть и окисление H₂, так как эта реакция является дополнительным источником тепловой энергии. В итоге модель основывается на следующих четырех реакциях окисления [6], которые, используя уравнения (3) для скорости химических реакций, запишутся в виде:

$$Z_{CO} = k_{CO} \cdot C_{CO} \cdot C_{O_2}, \quad (4)$$

$$Z_{C_3H_6} = k_{C_3H_6} \cdot C_{CO} \cdot C_{C_3H_6}, \quad (5)$$

$$Z_{CH_4} = k_{CH_4} \cdot C_{CO} \cdot C_{CH_4}, \quad (6)$$

$$Z_{H_2} = k_{H_2} \cdot C_{CO} \cdot C_{H_2}, \quad (7)$$

$$Z_{O_2} = 0,5 \cdot Z_{CO} + 4,5 \cdot C_{C_3H_6} + 2 \cdot C_{CH_4} + 0,5 \cdot C_{H_2}. \quad (8)$$

Для нахождения констант скорости реакции используем соотношение:

$$k_i = k_0 \cdot \exp \frac{E}{RT_s}, \quad (9)$$

где: подэкспоненциальный множитель k_0 и энергия активации E – определяются из экспериментальных данных и являются постоянными для данного типа катализатора.

Поэтому для платинового катализатора можно записать следующие соотношения:

$$k_{CO} = 65,5 \cdot \exp \frac{962}{T_s}, \quad (10)$$

$$k_{C_3H_6} = 2,1 \cdot \exp \frac{362}{T_s}, \quad (11)$$

$$k_{CH_4} = 4,0 \cdot \exp \frac{11611}{T_s}, \quad (12)$$

$$k_{H_2} = 4,8 \cdot \exp \frac{3773}{T_s}, \quad (13)$$

где: T_s – температура поверхности нейтрализатора.

Коэффициент диффузии j -го компонента (D_j) согласно [9] подсчитывается:

$$D_j = \frac{a \cdot \left(\frac{T_r}{T_s} \right)^b \cdot p^{2/3} \cdot T_s^{5/6} \cdot \left(\frac{2}{M_j} \right)^{1/2}}{p}, \quad (14)$$

где: $a = 2.745 \cdot 10^4$; $b = 2.334$;

M_j – молекулярная масса (кг/моль);

p – давление газа (МПа);

T_r – температура отработавших газов.

3) тепломассоперенос или десорбция (удаление) продуктов реакции через поры в газовый поток.

Степень каталитического превращения различных газов в нейтрализаторе оценивают коэффициентом преобразования:

$$K_i = \frac{(C_{i_{ВХ}} - C_{i_{ВЫХ}})}{C_{i_{ВХ}}} \cdot 100\%, \quad (15)$$

где: K_i – коэффициент преобразования i -того компонента;

$C_{i\text{ вх}}$ и $C_{i\text{ вых}}$ – его концентрация на входе и выходе из нейтрализатора соответственно.

Максимальная величина преобразования K_i одновременно по трем компонентам достигается при работе ДВС при работе на обогащенной смеси вблизи ее стехиометрического состава ($\alpha = 0,98-0,99$), т.е. количество кислорода освобождающегося при восстановлении NO_x , оказывается достаточным для окисления H_2 , CO и C_nH_m .

Коэффициент тепломассопереноса в соответствии с [8] равен:

$$h_{D_j} = \frac{Sh \cdot D_j}{D}, \quad (16)$$

$$Sh = 0,705 \cdot \left(\text{Re} \cdot \frac{D}{x} \right)^{0,43} \cdot Sc^{0,56}, \quad (17)$$

где: Sc – число Шмидта; Sh – число Шервуда; x – коэффициент выгорания топлива; Re – число Рейнольдса, D – диаметр цилиндра (м).

На рисунке 3 представлены общие сведения о нейтрализации отработавших газов. Из них можно заключить, что скорость процессов нейтрализаций ОГ зависит от температуры катализатора. Поэтому установка электрического подогревателя перед нейтрализатором в значительной степени позволит удовлетворить упомянутые выше требования. Это позволяет повысить температуру ОГ на входе в нейтрализатор и, следовательно, повысить скорость химических реакций, сопровождающих процесс катализа.

Литература

1. Ерохов В.И. Системы впрыска бензиновых двигателей. 2011 -551 с.
2. Международная научно-техническая конференция ААИ МГТУ «МАМИ» 2002, с. 685.
3. Международная научно-техническая конференция ААИ, посвященная 145-летию МГТУ «МАМИ». – М., 2010, с. 22-28.
4. Silva C.M., Costa M., Farias T.L., Santos H. Energy Conversion and Management, Volume 47, Issues 18–19, November 2006, Pages 2811-2828 .
5. Koltsakis, Kandylas I.P. (1998). Three-way catalytic converter modeling applications, vol. 164.
6. Baba N., Ohsawa K. (1996). Numerical Approach for Improving the Conversion.
7. Bird R.B., Stewart W.E. Transport Phenomena (2ed., Wiley, 2002) (ISBN 0471410772).
8. Heimrich R.G., Albu S. and Osborne J. (1992). Electrically Heated Catalyst System Conversion on Two Current Technology Vehicles. SAE 920612.
9. <http://dic.academic.ru/> 2005.

О возможности найти общее решение уравнений Навье-Стокса

к.т.н. доц. Выскребцов В.Г.
 Университет машиностроения
 (495) 223-05-23, доб. 1318

Аннотация. Рассматриваются уравнения движения частицы ньютоновской жидкости (уравнения Навье-Стокса) в векторной форме. Используется свойство равенства нулю ротора градиента, что позволяет перейти к одному векторному уравнению только от скорости и ротора скорости. В этом уравнении содержатся линейные и квадратичные члены. На основании наблюдения над траекториями течения жидкости при вытекании из ёмкости через трубку, при котором траектории течения не меняются при изменении расхода, делается вывод о том, что при изменении скорости течения равенство квадратичной и линейной частей уравнения движения может сохраняться лишь в том случае, если эти части равны нулю.