

Kinetic study of TWC of automotive exhaust gas: Modeling and Application

علیرضا صداقت

کارشناسی مهندسی شیمی، دانشگاه شریف



۱- مقدمه

کاتالیست فلزات نجیب^۱ در سال‌های اخیر توجهات بسیاری را از جهت کنترل آلاینده‌های ناشی از اتومبیل‌ها به خود جلب کرده‌است و در این مسیر اقدامات بسیاری اعم از بررسی تاثیرات فرایندهای فیزیکی همانند انتقال حرارت و جرم بر روی کانال و مقیاس مونولیتی^۲ (ساختار لانه زنبوری که متشکل از مجموعه‌ای از کانال‌های موازی است) و واکنش‌های شیمیایی این مبدل‌های سه طرفه انجام شده است. پیش‌بینی‌های دقیق و مناسبی نیز برای عبارت سرعت واکنش‌های موجود در مبدل نیز بدست آمده‌است. مشکل اصلی که در محاسبات و طراحی مربوط به یک کاتالیست جدید و به تبع آن واکنش‌های جدید مربوط به آن وجود دارد، کمبود یا فقدان اطلاعات سینتیکی و زمان بر بودن واکنش‌هایی است که وجود دارد. بنابراین این کمبود اطلاعات مانع از این می‌شود که بتوانیم به سادگی کاتالیست‌های مربوط به یک مبدل را طراحی و آزمایش کنیم. لذا در این مقاله به این هدف پرداخته شده است تا با تحقیق راجع به اکسایش CO و هیدروکربن‌های موجود و احیای NO به طراحی منطقی برای کاتالیست توسعه یافته شده و مبدل پردازد.

۲- سینتیک و مکانیزم واکنش‌های شیمیایی گاز خروجی

از آن جایی که دانش کافی از ترکیب گاز خروجی خودرو نداریم، اولین فرضی که برای تعیین مکانیزم واکنش‌های شیمیایی رخ داده انجام می‌دهیم این است که فرض می‌کنیم که گاز خروجی نسبت به هیدروکربن ترکیب میانگین ثابتی دارد. فرض دوم آن است که هیدروکربن‌های با رفتارهای خاص را نیز در تعیین مکانیزم و واکنش‌مان در نظر بگیریم. ۴ واکنش معمول و متداول را فرض می‌کنیم که در جدول زیر آورده شده است:

1 Noble Metal catalysts such as: Pt, Rh, Pt, etc.

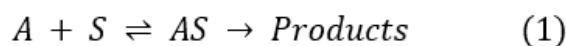
2 Monolith scale

Reactions	$\Delta H(298\text{ K}) (\text{kJ mol}^{-1})$
(1) $\text{CO} + 2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$	-676.51
(2) $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	-41.16
(3) $\text{C}_3\text{H}_6 + (9/2)\text{O}_2 \rightarrow 3\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	-1820.27
(4) $\text{CO} + \text{NO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{N}_2$	-373.36

جدول ۱ - واکنش‌های معمول در مبدل [۲]

واکنش‌های گفته شده، روی کاتالیست فلزات نجیب هم‌چون Pt و Rh مطالعه شده است که یا توسط سیلیکا یا آلومینا پوشیده شده‌است. به عنوان هدف اصلی مقاله، بررسی واکنش‌ها و رقابت‌پذیری آن‌ها در واکنش‌های موجود می‌باشد. فرض شده است که این واکنش‌ها ابتدایی هستند، هم‌چنین واکنش‌دهنده‌ها و مواد میانی و گونه‌های موجود در سطح بر مبنای تئوری Lungmuir-Hinshelwood می‌باشد. از آنجایی که واکنش‌های رخ داده شده روی سطح می‌باشند (حداقل یکی از واکنش‌های موجود، پدیده جذب سطحی است)، دانستن مکانیزم آن‌ها بسیار اهمیت دارد. به طور کلی اگر واکنشی که روی سطح رخ می‌دهد به نحوی باشد که صرفاً یک مولکول روی سطح واکنش دهد، روابط و مفاهیمی تعریف خواهد شد که در ادامه به تفصیل به آن اشاره شده است.

فرض می‌کنیم گونه A ماده‌ای است که روی سطح جذب می‌شود و S سطح جاذب یا مکانی است که در آن جذب اتفاق می‌افتد، لذا واکنش مذکور به صورت زیر خواهد بود:



طبق واکنش مطرح شده عبارت سرعت برای چنین واکنشی به صورت زیر خواهد بود:

$$r = k_2 C_{AS} = k_2 \theta C_s \quad (2)$$

علائمی که در این قسمت بکار می‌رود به صورت زیر می‌باشد:

C_A is the concentration of adsorbate

C_{AS} is the surface concentration of occupied sites

C_s is the concentration of all sites

θ is the surface coverage $\left(\frac{C_{AS}}{C_s}\right)$

k_2 is the rate constant for the surface reaction

k_1 is the rate constant for the surface adsorption

k_{-1} is the rate constant for the surface desorption

لذا طبق تعریفی که برای θ انجام دادیم، توانستیم رابطه ۲ را به دو صورت در بالا مطرح کنیم. طبق تعریفی که برای انجام دادیم بدیهی است که هرچه سطح بیشتری در اختیار داشته باشیم، واکنش سریع‌تر رخ خواهد داد و این همان دلیلی است

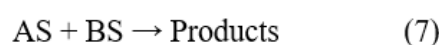
که سعی می‌شود کاتالیست‌های هتروژن سطح موثر بیشتری داشته باشند. با اعمال تقریب شرایط پایا نسبت به غلظت گونه AS و با توجه به واکنش شماره ۱ خواهیم داشت:

$$\frac{dC_{AS}}{dt} = 0 = k_1 C_A C_S (1 - \theta) - k_2 \theta C_S - k_{-1} \theta C_S \quad (3)$$

و لذا طبق معادله بدست آمده در بالا که ناشی از جذب و دفع و واکنش می‌باشد می‌توانیم مقدار θ را بدست آوریم که به صورت زیر خواهد بود:

$$\theta = \frac{k_1 C_A}{k_1 C_A + k_{-1} + k_2} \quad (4)$$

نتیجه بدست آمده در معادله ۴ حاکی از مدلی است که به مدل مایکل-منتن^۳ معروف است. [۳] از آنجایی که در این مبدل‌ها، واکنش‌های مطرح شده به صورت دو مولکولی می‌باشند (جدول ۱) بنابراین مدل مطرح شده در قسمت قبل نمی‌تواند مدلی صحیح برای واکنش‌های موجود باشد لذا مقاله مکانیزم واکنش‌ها را با استفاده از مکانیزم Langmuir-Hinshelwood بررسی کرده‌است. در ادامه به طور کلی مکانیزمی که لانگموئر ارائه کرده است را برای دو مولکول A, B مورد بررسی قرار داده‌ایم:



ثوابت جذب و دفع برای گونه A و k_2, k_{-2} ثوابت جذب و دفع برای گونه B می‌باشند. ثابت واکنش را نیز با k نمایش می‌دهیم. عبارت سرعت را در چنین حالتی به صورت زیر نمایش می‌دهیم:

$$r = k C_A C_B = k \theta_A \theta_B C_S^2 \quad (8)$$

مشابه روندی که در بالا طی کردیم می‌توانیم θ_A را نیز به دست آوریم که به صورت زیر خواهد بود:

$$\theta_A = \frac{k_1 C_A \theta_E}{k_{-1} + k C_S \theta_B} \quad (9)$$

که در این رابطه منظور از θ_E کسر فضای خالی روی سطح جاذب است. زیرا می‌دانیم:

$$C_A + C_B + C_E = C_S \xrightarrow{\div C_S} \frac{C_A}{C_S} + \frac{C_B}{C_S} + \frac{C_E}{C_S} = 1 \rightarrow \theta_A + \theta_B + \theta_E = 1 \quad (10)$$

با فرض آن که مرحله محدودکننده در این عبارت سرعت ماده جذب‌شونده باشد با تعریف $K_i = \frac{k_i}{k_{-i}}$ داریم:

$$\theta_A = K_1 C_A \theta_E \quad (11)$$

که در نهایت با محاسبه θ_E بر حسب θ_A و θ_B خواهیم داشت:

$$r = kC_S^2 \frac{K_1 K_2 C_A C_B}{(1 + K_1 C_A + K_2 C_B)^2} \quad (12)$$

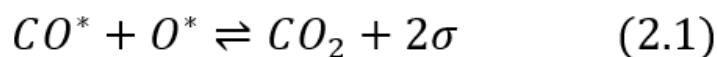
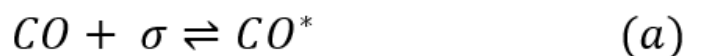
در ادامه در جدول ۲ برخی از واکنش‌ها را مشاهده می‌کنیم که بر روی سطوح کاتالیستی فلزات نجیبی مانند پلاتین، پالادیوم و ... رخ داده است که از مکانیزم مذکور تبعیت می‌کنند.

The reaction	The type of catalyst
$2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$	Pt
$CO + 2H_2 \rightarrow CH_3OH$	ZnO
$C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$	Cu
$N_2O + H_2 \rightarrow N_2 + H_2O$	Pt
$C_2H_4 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CH_3CHO$	Pd
$CO + OH \rightarrow CO_2 + e^- + H^+$	Pt

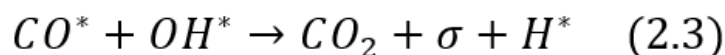
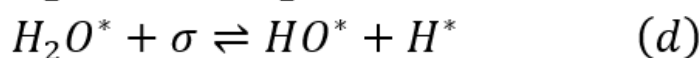
جدول ۲- برخی واکنش‌های پیرو از مکانیزم Langmuir-Hinshelwood [۴]

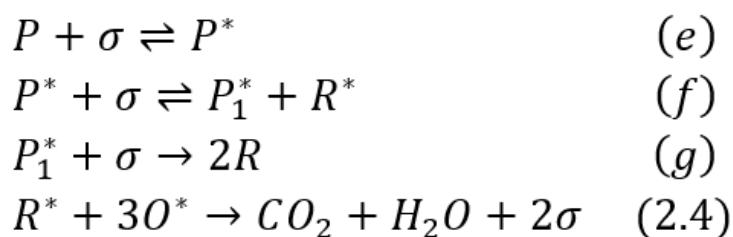
در زیر واکنش‌هایی آورده شده است که طبق گفته مقاله در مبدل‌های کاتالیستی سه طرفه انجام می‌شود. از آنجایی که واکنش‌های میانی ابتدایی برای اکسایش پروپیلن بسیار پیچیده می‌باشد و در منابع نیز در دسترس نیست لذا با تکیه بر نظریه برخورد فرض می‌کنیم که پروپیلن در وهله اول به دو ماده میانی R^* و P_1^* تبدیل شود و سپس به CH_3^* و CH_2^* تبدیل می‌شود که آن را با $2R^*$ نمایش می‌دهیم. در نهایت با اتم‌های اکسیژنی که جذب سطحی شده‌اند واکنش می‌دهد و H_2O و CO_2 تولید می‌کنند.

۱- اکسیداسیون CO :

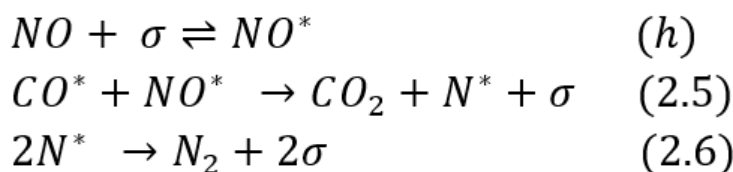


۲- واکنش آب گاز با CO:





۴- واکنش NO با CO :



طبق تعریف (۱۰) به راحتی می‌توانیم رابطه زیر را برای این ۴ واکنشی که روی سطح کاتالیست‌های این مبدل رخ می‌دهد برقرار کنیم:

$$\theta_{CO} + \theta_P + \theta_{P_1} + \theta_R + \theta_O + \theta_{OH} + \theta_{H_2O} + \theta_H + \theta_{NO} + \theta_N + \theta_V = 1 \quad (13)$$

در رابطه بالا منظور از θ_V قسمت خالی از سطح می‌باشد. در تمام واکنش‌های a-h فرض شده است که گونه‌ها در تعادل باشند بنابراین روابط زیر را طبق مفهوم و منطق رابطه (۱۱) می‌توانیم برقرار کنیم:

$$K_{CO} = \theta_{CO} / (C_{CO}\theta_V) \Rightarrow \theta_{CO} = K_{CO}C_{CO}\theta_V \quad (14)$$

$$K_O = \theta_O^2 / (C_{O_2}\theta_V^2) \Rightarrow \theta_O = (K_O C_{O_2})^{1/2}\theta_V \quad (15)$$

$$K_{H_2O} = \theta_{H_2O} / (C_{H_2O}\theta_V) \Rightarrow \theta_{H_2O} = K_{H_2O}C_{H_2O}\theta_V \quad (16)$$

$$K_P = \theta_P / (C_P\theta_V) \Rightarrow \theta_P = K_P C_P \theta_V \quad (17)$$

$$\theta_{P_1} = K_{P_1} K_R^{-1/3} C_P^{2/3} \theta_V \quad (18)$$

$$K_R = \theta_R^3 / (C_P \theta_V^3) \Rightarrow \theta_R = K_R^{1/3} C_P^{1/3} \theta_V \quad (19)$$

$$K_{NO} = \theta_{NO} / (C_{NO}\theta_V) \Rightarrow \theta_{NO} = K_{NO} C_{NO} \theta_V \quad (20)$$

هم‌چنین برای واکنش‌های ۲/۱-۲/۶ می‌توانیم عبارات سرعت را به صورت زیر بیان کنیم:

$$r_1 = k_1 \theta_{CO} \theta_O \quad (21)$$

$$r_2 = k_2 \theta_{CO} \theta_{OH} = k_H \theta_H^2 \quad (22)$$

$$r_3 = k_3 \theta_R \theta_O^3 \quad (23)$$

$$r_4 = k_4 \theta_{CO} \theta_{NO} = k_N \theta_N^2 \quad (24)$$

با کمک روابط ۶۱، ۲۲ و ۳۲ می‌توانیم عبارات زیر را نیز بدست آوریم:

$$\theta_H = (k_2 K_{OH} K_{CO} C_{CO} C_{H_2O} / k_H)^{1/3} \theta_V$$

$$\theta_{OH} = k_H^{1/3} K_{OH}^{2/3} C_{H_2O}^{2/3} (k_2 K_{CO} C_{CO})^{-1/3} \theta_V$$

$$\theta_N = (k_4 K_{CO} K_{NO} C_{CO} C_{NO} / k_N)^{1/2} \theta_V$$

$$\begin{aligned} \theta_V = & 1 / (K_{CO} C_{CO} + K_P C_P + K_{P1} K_R^{-1/3} C_P^{2/3} + K_R^{1/3} C_P^{1/3} \\ & + (K_O C_{O_2})^{1/2} + k_H^{1/3} K_{OH}^{2/3} C_{H_2O}^{2/3} (k_2 K_{CO} C_{CO})^{-1/3} \\ & + K_{H_2O} C_{H_2O} + (k_2 K_{OH} K_{CO} C_{CO} C_{H_2O} / k_H)^{1/3} + K_{NO} C_{NO} \\ & + (k_4 K_{CO} K_{NO} C_{CO} C_{NO} / k_N)^{1/2} + 1) = 1/G \end{aligned}$$

طبق تعاریف بالا و استفاده از قانون آرنیوس می‌توانیم عبارات سرعت را نیز به شکل زیر بر حسب G داشته باشیم:

$$\begin{aligned} r_1 &= k_1 K_{CO} K_O^{1/2} C_{CO} C_{O_2}^{1/2} / G^2 = \bar{k}_1 C_{CO} C_{O_2}^{1/2} / G^2 \quad (25) \\ &= k_{01} e^{-E/RT} C_{CO} C_{O_2}^{1/2} / G^2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} r_2 &= (k_2 K_{CO} C_{CO} K_{OH} C_{H_2O})^{2/3} k_H^{1/3} / G^2 = \bar{k}_2 C_{CO}^{2/3} C_{H_2O}^{2/3} / G^2 \quad (26) \\ &= k_{02} e^{-E/RT} C_{CO}^{2/3} C_{H_2O}^{2/3} / G^2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} r_3 &= k_3 K_R^{1/3} C_P^{1/3} K_O^{3/2} C_{O_2}^{3/2} / G^4 = \bar{k}_3 C_{O_2}^{3/2} C_P^{1/3} / G^4 \quad (27) \\ &= k_{03} e^{-E/RT} C_{O_2}^{3/2} C_P^{1/3} / G^4 \end{aligned}$$

$$r_4 = k_4 K_{CO} K_{NO} C_{CO} C_{NO} / G^2 = \bar{k}_4 C_{CO} C_{NO} / G^2 = k_{04} e^{-E/RT} C_{CO} C_{NO} / G^2 \quad (28)$$

$$\begin{aligned} G &= K_{CO} C_{CO} + K_P C_P + K_{P1} K_R^{-1/3} C_P^{2/3} + K_R^{1/3} C_P^{1/3} + (K_O C_{O_2})^{1/2} \quad (29) \\ &+ k_H^{1/3} K_{OH}^{2/3} C_{H_2O}^{2/3} (k_2 K_{CO} C_{CO})^{-1/3} + K_{H_2O} C_{H_2O} \\ &+ (k_2 K_{OH} K_{CO} C_{CO} C_{H_2O} / k_H)^{1/3} + K_{NO} C_{NO} \\ &+ (k_4 K_{CO} K_{NO} C_{CO} C_{NO} / k_N)^{1/2} + 1 \\ &= K_{a1} C_{CO} + K_{a2} C_P + K_{a3} C_P^{2/3} + K_{a4} C_P^{1/3} + K_{a5} C_{O_2}^{1/2} \\ &+ K_{a6} C_{H_2O}^{2/3} C_{CO}^{-1/3} + K_{a7} C_{H_2O} + K_{a8} (C_{H_2O} C_{CO})^{1/3} \\ &+ K_{a9} C_{NO} + K_{a10} (C_{CO} C_{NO})^{1/2} + 1 \end{aligned}$$

که عبارت G را نیز می‌توانیم به صورت مقابل داشته باشیم.

$$R_{CO} = r_1 + r_2 + r_4 \quad (30)$$

$$R_{O_2} = r_1 + r_3 \quad (31)$$

$$R_{HC} = r_3 \quad (32)$$

$$R_{NO} = r_4 \quad (33)$$

در نهایت با توجه به روابط و ساده‌سازی‌های بالا می‌توانیم عبارات سرعت زیر را برای تمامی اجزایی که روی سطح کاتالیست واکنشی را انجام می‌دهند داشته باشیم و با دانستن تابعیت آن‌ها از دما استفاده از آن‌ها در مدل‌سازی ریاضی‌ای که در قسمت ۳ بدان خواهیم پرداخت تسهیل شود.

۳- فرضیات و مدل‌سازی ریاضی

مدلسازی ریاضی یکی از مهم‌ترین روش‌های تحقیق و طراحی مبدل‌های کاتالیستی سه طرفه است. در این مقاله مدل‌سازی انتقال جرم موتور سرد ماشین (قبل از استارت زدن و لحظات اولیه) انجام شده است. بر این اساس یک مدل دینامیکی بر مبنای شرایط ناپایا مورد بررسی قرار گرفته است. در لحظات اولیه که موتور سرد است و در حال گرم شدن است هیچ واکنشی رخ نمی‌دهد اما به محض آن‌که دما به محدوده ۲۵۰-۳۴۰ درجه سانتی‌گراد می‌رسد واکنش‌ها شروع می‌شود و مبدل کاتالیستی فعال می‌شود.

فرضیاتی که در این مدل‌سازی در نظر گرفته شده است به شرح زیر است:

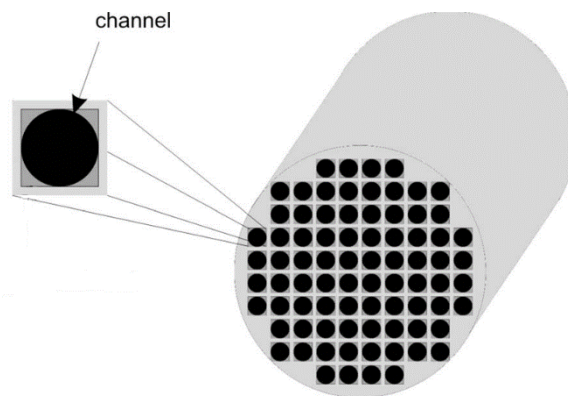
۱- فرض می‌کنیم عدد پکله که حاصل ضربی از عدد رینولدز و پراپرتی است، به اندازه کافی بزرگ باشد. بزرگ بودن عدد پکله تا حد خوبی ناشی از بزرگ بودن عدد رینولدز و جریان متلاطمی است که گازهای خروجی می‌سازند. لذا از نفوذ و رسانش حرارتی در راستای محور صرف نظر شده است.

۲- جریان در هر سلول کانال مونولیتی به صورت پلاگ در نظر گرفته می‌شود.

۳- برای همه سلول‌های کانال دما و غلظت گازها یکسان است.

۴- هنگامی که دمای مونولیت به دمای خاموشی

می‌رسد، واکنش‌ها رخ می‌دهند و گرمای واکنش‌ها مهم خواهد بود و باید در نظر گرفته شوند در غیر این صورت کاتالیست غیرفعال به شمار خواهد رفت.



تصویر ۱- نمایی از یک شبکه مونولیتی [5]

ابتدا موازنه انرژی برای فاز گازی می‌نویسیم: (بعد از ساده‌سازی)

$$\delta \rho_g \cdot c_{pg} \frac{\partial T_g}{\partial t} = -\rho_g \cdot u \cdot c_{pg} \frac{\partial T_g}{\partial x} + h \cdot S \cdot (T_s - T_g) \quad (34)$$

هم‌چنین با نوشتن موازنه انرژی برای فاز جامد (سطح کاتالیست) خواهیم داشت:

$$(1 - \delta) \cdot \rho_s \cdot c_{ps} \frac{\partial T_s}{\partial t} = (1 - \delta) \cdot \lambda_s \cdot \frac{\partial^2 T_s}{\partial x^2} + h \cdot S \cdot (T_g - T_s) + S_{cat} \sum_{j=1}^5 (-\Delta H_j) \cdot R_j \quad (35)$$

که در روابط بالا منظور از S_{cat} مساحت سطح کاتالیست بر حجم کاتالیست بوده و S مساحت سطح هندسی بر واحد حجم

کاتالیست می‌باشد. اگر واکنشی نداشته باشیم عبارت آخر در رابطه ۳۵ برابر صفر خواهد بود.

حال موازنه جرم را برای مبدل کاتالیستی در فاز گاز برقرار می‌کنیم:

$$\frac{\partial c_{gj}}{\partial t} = -u \frac{\partial c_{gj}}{\partial x} - k_{Dj} \cdot S \cdot (c_{gj} - c_{sj}) \quad (36)$$

همچنین برای فاز جامد موازنه جرم به صورت زیر خواهد بود:

$$S_{cat} \cdot R_j = \frac{\rho_g}{M} \cdot k_{Dj} \cdot S \cdot (c_{gj} - c_{sj}) \quad (37)$$

که در روابط بالا ضرایب انتقال حرارت و انتقال جرم به صورت زیر خواهد بود:

$$h = Nu \cdot \frac{\lambda_g}{d} \quad (38)$$

$$k_{Dj} = Sh \cdot \frac{D_j}{d} \quad (39)$$

که در رابطه ۳۹ مقدار D_j از مرجع [۶] بدست آمده است. شرایط مرزی برای این مبدل کاتالیستی که در مقیاس مونولیت برقرار

است به شکل زیر خواهد بود:

$$\begin{cases} T_g(0, t) = T_g^{in} \\ c_{gj}(0, t) = c_j^{in} \end{cases} \quad \frac{dT_s}{dx}(L, t) = \frac{dT_s}{dx}(0, t) = 0 \quad (40)$$

$$T_s(x, 0) = T_a \quad (41)$$

یکی از گام‌هایی که بعد از اتمام مرحله مدلسازی در این مقاله به آن اشاره شده است ساخت و نصب کاتالیست در محل تعبیه شده برای آن جهت تست و ارزیابی است. از آنجایی که هدف این گزارش به طور عمده پرداختن به بحث مدلسازی این کاتالیست می‌باشد از شرح این قسمت خودداری کرده و علاقه‌مندان می‌توانند با مراجعه به [۷] به تفصیل این قسمت را مورد بررسی قرار دهند. مشخصات کاتالیست ساخته شده به صورت جدول زیر است:

BET surface area (BET)	138.7 m ² /g
Total pore volume (TPV)	0.2631 cc/g
Average pore side (APS)	3.79 nm
Mass density	0.8095 g/ml

جدول ۳ - مشخصات کاتالیست ساخته و استفاده شده در مقاله

ترکیب گاز ورودی به مبدل کاتالیستی به صورت زیر می‌باشد:

Gas	Concentration (vol%)	Analysis method
CO	1.0-2.0	QGS-08B
C ₃ H ₆	6 × 10 ⁻⁴ to 1.4 × 10 ⁻³	DANI THM411 hydrocarbons controller
O ₂	0.8-1.5	QZS-9601
H ₂ O	10-15	
NO	5 × 10 ⁻⁴ to 1.0 × 10 ⁻³	ML9841A NO _x analysis
N ₂	Equilibrium gas	

	CO (%)	THC (ppm)	NO (ppm)	O ₂ (%)	λ
1	2.0	1400	1000	1.42	0.9
2	1.8	1200	900	1.40	1
3	1.5	1000	800	1.16	1
4	1.3	800	700	0.98	1
5	1.0	600	500	0.82	1.1

$$\lambda = (C_{NO} + 2C_{O_2}) / (C_{CO} + 9C_{C_3H_6})$$

جدول ۴ - غلظت گازهای ورودی و روش آنالیز

پس از تعیین ترکیب غلظت گاز ورودی، گاز را از روی کاتالیست در دمای مطلوب عبور می‌دهیم. ۵۰ میلی‌گرم کاتالیست با سایز ذرات ۱ میکرومتر مورد استفاده قرار گرفته است. هم‌چنین مشخصات موتوری که در این ارزیابی استفاده شده است یک موتور ۴ سیلندر با سرعت ۹۲۰۰ دور بر ثانیه، تندی ۳۵۰۰ تا ۴۵۰۰ بر واحد زمان و نرخ ۳۲ درصد بنزین در حالت باز بودن درب خودرو است.

۴- نتیجه‌گیری

یکی از اهداف کلیدی این مطالعه، توسعه یک مدل سینتیکی بود که فرآیند واکنش منتهی به یک گاز خروجی موتور واقعی را توصیف کند. داده‌های تجربی برای اکسیداسیون و کاهش واکنش‌ها در مخلوط‌های گازی مصنوعی برای آزمایش مکانیزم‌های مختلف واکنش و معادلات سرعت سینتیک مربوطه برای تبدیل شدن به یک مبدل کاتالیستی کامل مورد استفاده قرار گرفت. در دمای مشخصی، غلظت گازهای ورودی را تنظیم کرده و با به حداقل رساندن مقدار خطا با نرم افزار maple ۱۰ مقادیر ثابت جذب و واکنش را بدست می‌آوریم که در جدول زیر مشهود است:

Constant	Adsorption heat, ΔH_a (J mol ⁻¹)	Adsorption factor, K_{a0j}
K_{a1}	-2.423×10^5	2.728×10^{-20}
K_{a2}	57265.2	1.1204×10^9
K_{a3}	-1.252×10^5	2.487×10^{-9}
K_{a4}	7346.5	100.38
K_{a5}	-68184.78	1.481×10^{-5}
K_{a6}	1.783×10^4	8769.19
K_{a7}	3.219×10^4	3.819×10^5
K_{a8}	1.231×10^5	1.361×10^{13}
K_{a9}	-1.199×10^5	7.509×10^{-7}
K_{a10}	-2.775×10^5	1.252×10^{27}

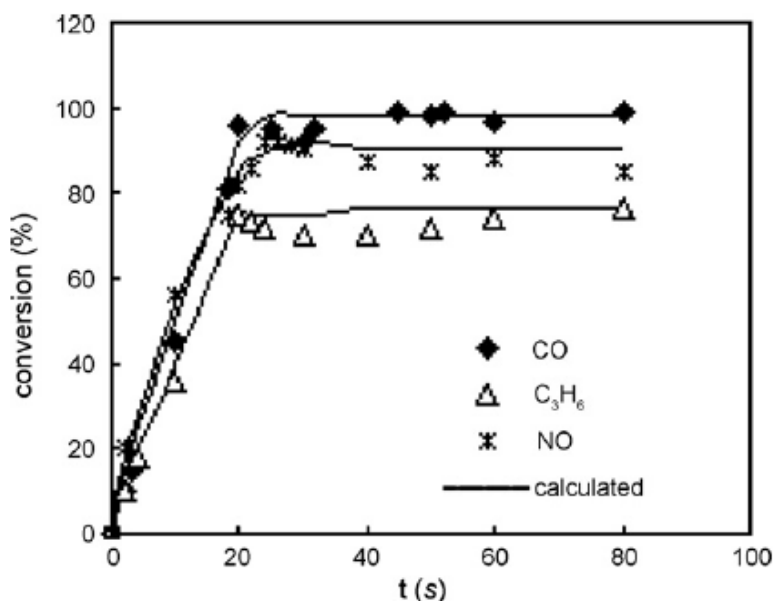
جدول ۵ - مقادیر ثابت جذب

هم‌چنین با استفاده از قانون آرنیوس می‌توانیم ثوابت واکنش را بدست آوریم که در جدول زیر مشاهده می‌شود:

Rate constant	E_j (J mol ⁻¹)	K_{0j}
\bar{k}_1	1.061×10^5	7.573×10^9
\bar{k}_2	1.289×10^5	5.037×10^{11}
\bar{k}_3	1.211×10^5	1.392×10^{12}
\bar{k}_4	1.517×10^5	4.092×10^{14}

جدول ۶- مقادیر ثابت واکنش

با تعیین ثوابت ذکر شده می‌توانیم معادلات سرعت ۳-۴۳ را با معلوم شدن مجهولات کامل‌تر کنیم. با مقایسه درصد تبدیل متوسط CO, NO و C_۳H_۶ در شبیه‌سازی و مدلی که بدست آورده‌ایم با نتایج واقعی به نمودار زیر

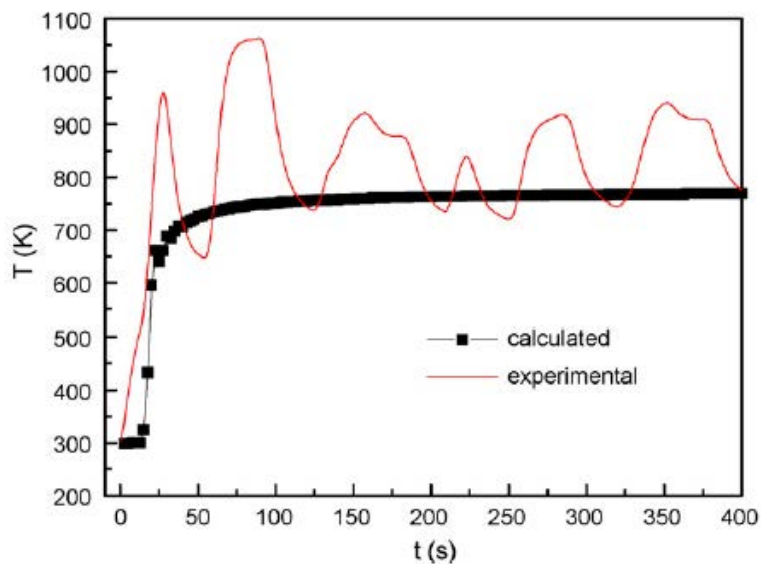


می‌رسیم:

نمودار ۱- مقایسه درصد تبدیل واکنش‌دهنده‌های موجود در دو حالت تجربی و نظری

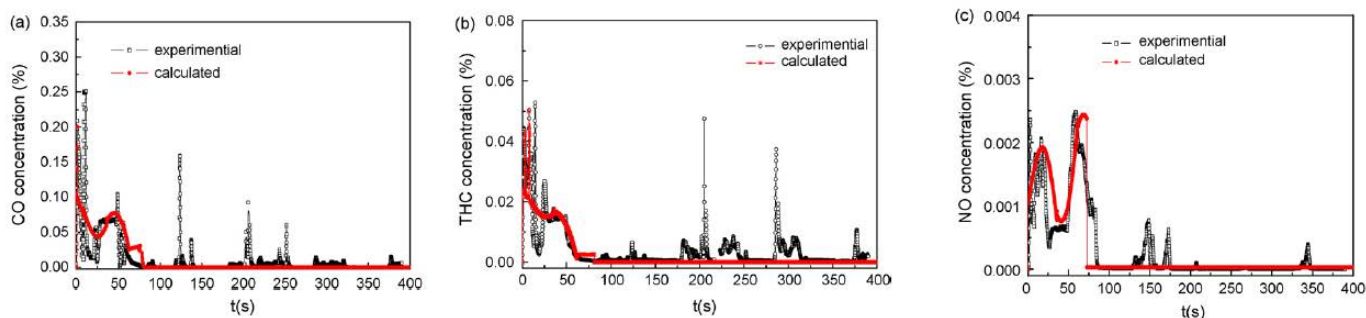
همانطور که مشاهده می‌شود در ۲۵ ثانیه اول که به cold-start معروف است، چون دما به میزان کافی زیاد نیست، واکنشی رخ نمی‌دهد و کاتالیست نیز غیرفعال است؛ اما به محض افزایش تدریجی دما، غلظت گاز خروجی کاهش یافته و درصد تبدیل واکنش‌دهنده‌ها افزایش می‌یابد؛ به نحوی که بعد از ۰۶ ثانیه به مقدار ثابت و یکنواختی می‌رسد که در نمودار ۱ قابل مشاهده است. درصد تبدیل CO, NO و C_۳H_۶ به ترتیب ۹۸، ۹۰ و ۸۰ درصد خواهد بود.

در نمودار ۲ و ۳ نیز شاهد مقایسه دمای گازهای خروجی در حالت آزمایش و محاسبه شده توسط مدلی که بدست آوردیم، هستیم. در نمودار ۲ مشاهده می‌کنیم که دمای گاز خروجی بعد از استارت موتور به سرعت از ۳۰۰ تا ۸۰۰ کلوین افزایش می‌یابد. علت نوساناتی که در منحنی مربوط به آزمایش مشاهده می‌کنیم، چرخه کارکرد موتور در آزمایش و متغیر بودن نسبت A/F یا همان نسبت هوا به سوخت است. چرخه موتور بدین شکل است که در ۶۰ ثانیه سوخت را وارد و مصرف می‌کند و دما بالا می‌رود و سپس به مدت ۵ ثانیه هیچ سوختی نخواهد داشت و در این مدت نسبت هوا به سوخت تغییر می‌کند و دما به مقدار کمی کاهش یافته و نوسانات شکل خواهد گرفت. با تمام این تفاسیر، مدل به دست آمده به خوبی این روند افزایش دما را پیش‌بینی می‌کند.



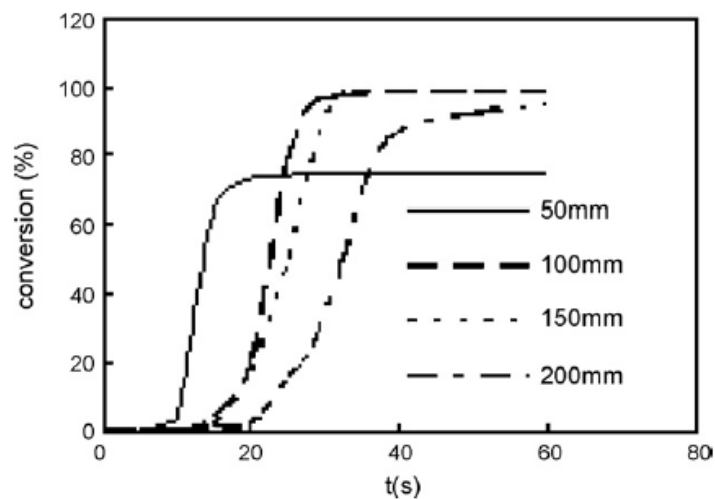
نمودار ۲- مقایسه دمای گاز خروجی از مبدل در حالت آزمایش و محاسبات نظری

در نمودار ۳ شاهد پیش‌بینی تغییرات غلظت واکنش‌گرها در طول زمان هستیم که مشاهده می‌کنیم مدل‌سازی بسیار خوب روند تغییرات را طی می‌کند.



نمودار ۳- مقایسه غلظت گازهای خروجی از مبدل کاتالیستی در حالت تجربی و نظری

در نمودار ۴ زیر مشاهده می‌کنیم که درصد تبدیل CO به محصولاتی نظیر CO_2 ، H_2O متناسب با طول مبدل متغیر است.



نمودار ۴- تغییرات درصد تبدیل کربن مونوکسید در طول مبدل

از نمودار ۴ درمی‌یابیم زمانی که طول مبدل ۵۰ میلی‌متر باشد بعد از ۱۵ ثانیه درصد تبدیل به ۷۸ درصد، ۱۰۰ میلی‌متر باشد

بعد از ۲۵ ثانیه به ۹۹ درصد و اگر ۲۰۰ میلی‌متر باشد به درصد تبدیل به ۹۰ درصد خواهد رسید. لذا زمان ماند و طول مبدل بازده واکنش را تحت تاثیر خود قرار می‌دهد. بنابراین طول مبدل نه باید کوتاه باشد و نه بلند. بعد از بهینه‌سازی طول مبدل به این نتیجه می‌رسیم که طولی بین ۸۰-۱۲۰ میلی‌متر بهترین بازده را برای واکنش به همراه خواهد داشت و کم‌ترین کربن مونوکسید را در خروجی مشاهده خواهیم کرد.

منابع و مراجع

[۱]: <http://fa.piasanat.com/three-way-catalysts/>

[۲]: J. Shi, Hand-Book of Chemical Engineering, Chemical Industry Press, Beijing ۲۰۰۲ ,

[۳]: https://en.wikipedia.org/wiki/Reactions_on_surfaces

[۴]: Grolmuss, Alexander. "A V: Mechanisms in Heterogeneous Catalysis"

[۵]: Nikolaus Raberger, Michael J. Stutz, Nico Hotz, "Simulation of the Postcombustor for the Treatment of toxic and flammable exhaust gases of a micro-solid oxide fuel cell"

[۶]: R.B. Bird, W.E. Stewart, E.N. Lightfoot, Transport Phenomena, Wiley, New York

[۷]: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ccej.2009.07.045>