

На правах рукописи



Шаймарданов Антон Славикович

**Повышение эффективности процесса очистки
выхлопных газов на высокопористых ячеистых
катализаторах**

Специальность 05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2011

Работа выполнена на кафедре информационных компьютерных технологий в
Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева.

Научный доктор технических наук, профессор
руководитель: Кольцова Элеонора Моисеевна

Официальные доктор технических наук, профессор кафедры общей
оппоненты: химической технологии Российского химико-
технологического университета им. Д.И. Менделеева
Кабанов Александр Николаевич

кандидат технических наук, заместитель начальника научно-
технического управления АО «Росагрохим»,
Новиков Эрик Андреевич

Ведущая ОАО «Новомосковский институт азотной промышленности»
организация: (ОАО «НИАП»)

Защита состоится «28» декабря 2011 г. в 11-00 часов в конференц-зале на
заседании диссертационного совета Д 212.204.03 в РХТУ им. Д.И.Менделеева
по адресу: 125047, г. Москва, Миусская пл., д.9.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-информационном центре
РХТУ имени Д.И. Менделеева по адресу: 125047 Москва, Миусская пл., д. 9.

Автореферат диссертации разослан «__» ноября 2011 г.

Ученый секретарь диссертационного
совета Д 212.204.03



А.В. Женса

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Соблюдение современных требований на количество предельно допустимых выбросов вредных веществ транспортными средствами на основе двигателей внутреннего сгорания невозможно без дополнительной очистки выхлопных газов. Каталитическая нейтрализация органических веществ, оксидов углерода и азота является одним из наиболее перспективных методов газоочистки, так как даёт возможность перерабатывать многокомпонентные газы с малыми начальными концентрациями вредных примесей, добиваться высоких степеней очистки, вести процесс непрерывно, избегать в большинстве случаев образования вторичных загрязнителей.

На эффективность гетерогенного каталитического процесса в целом значительное влияние оказывают параметры используемого носителя катализатора, такие как пористость, удельная поверхность, газо-, гидродинамическое сопротивление, термостойкость, механическая прочность.

Высокопористые ячеистые материалы (ВПЯМ) являются одними из наиболее интересных по совокупности характеристик носителями, обеспечивающими интенсивность процессов тепло- и массообмена между газовым потоком и поверхностью катализатора.

Существует необходимость в разработке гидродинамических и кинетических моделей нейтрализации выхлопных газов, учитывающих как особенности носителей, так и многокомпонентность выхлопных газов двигателей. Известные подходы к моделированию характеристик и структуры ВПЯМ, основанные на частичном геометрическом соответствии ячейки ВПЯМ и ячейки модели, не могут полностью описать свойства материала без применения подгоночных параметров, что требует значительного числа экспериментальных данных.

Повышение требований к производительности и эффективности устройств очистки газовых выбросов с экономической и экологической точек зрения, усложнение и удорожание технологических процессов требуют более универсальных и точных способов расчета параметров и свойств каталитических блоков на основе высокопористых ячеистых структур с

использованием методов математического моделирования. Поэтому расчет и повышение эффективности процесса очистки выхлопных газов на высокопористых ячеистых катализаторах является актуальной проблемой. Работа выполнена в рамках государственных контрактов с Министерством образования и науки РФ (№ 02.740.11.0475, № 16.515.11.5044, П 961) и гранта РФФИ (11-08-00979-а).

Цель работы. Повышение эффективности гидродинамических, массообменных и химических процессов, протекающих в высокопористом катализаторе ячеистой структуры, для обеспечения высокой степени конверсии при детоксикации выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания.

Поставленная цель достигалась путем решения следующих задач:

- 1) разработка математической модели ВПЯМ, основанной на максимальном геометрическом соответствии структуры реальной ячейки ВПЯМ модельной;
- 2) разработка математических моделей ламинарного и турбулентного течения жидкостей и газов в высокопористом ячеистом материале;
- 3) проведение вычислительного эксперимента по исследованию гидродинамических явлений в слое высокопористого ячеистого материала на основе пакета конечно-объемного программирования;
- 4) математическое моделирование гидродинамических характеристик высокопористых ячеистых материалов (ВПЯМ), выявление взаимосвязи между гидравлическим сопротивлением ВПЯМ и параметрами его структуры;
- 5) разработка математической модели химических превращений выхлопных газов двигателя внутреннего сгорания на поверхности платиново-родиевого катализатора и проведение вычислительного эксперимента по исследованию механизма нейтрализации выхлопных газов с привлечением пакета Cantera;
- 6) разработка полного математического описания процессов при нейтрализации выхлопных газов в высокопористом ячеистом катализаторе с учетом физико-химической сущности протекающих явлений: кинетики каталитических химических превращений, гидродинамики отходящих газов в катализаторе, и проведение вычислительного эксперимента по исследованию физико-химических явлений на основе интеграции пакетов Ansys-Fluent и Cantera;
- 7) на основе математического моделирования выбор

параметров структуры блока высокопористого ячеистого катализатора, позволяющих обеспечить минимальный расход композиционного ВПЯМ и активного металла при высокой эффективности при конверсии в соответствии с нормами Евро и допустимом гидравлическом сопротивлении.

Научная новизна. Разработана математическая модель высокопористого ячеистого материала, учитывающая геометрическое соответствие структуры реальной ячейки ВПЯМ и модельной ячейки и позволяющая рассчитать эксплуатационные макропараметры всего слоя ВПЯМ, такие как геометрическая удельная поверхность, пористость и др., без использования подгоночных параметров. Разработана математическая модель ламинарного и турбулентного течения ньютоновской жидкости через слой ячеистого носителя, позволяющая рассчитать его проницаемость для газов и жидкостей, гидравлические характеристики без проведения экспериментальных исследований, профили скоростей. Построен детальный механизм нейтрализации выхлопных газов на Pt/Rh катализаторе, представляющий собой набор адсорбционных, поверхностных и десорбционных реакций, причем значения энергии активации и температурной экспоненты для реакций, протекающих на поверхности катализатора, зависят от доли занятых реакционных центров. Разработана оригинальная расчетная схема нейтрализации выхлопных газов, подтвержденная экспериментальными исследованиями, позволяющая проводить численное моделирование гидродинамических, массообменных и химических процессов, протекающих в высокопористых ячеистых катализаторах. Показано превосходство ячеистой структуры над сотовой в качестве носителя катализатора по степени конверсии выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания на 12-14% из-за более эффективного использования внутренней каталитически активной поверхности.

Практическая ценность работы. Показана возможность применения высокопористых ячеистых материалов в качестве носителя катализатора в нейтрализаторах выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания.

Разработан алгоритм выбора параметров каталитического блока нейтрализации выхлопных газов на основе высокопористого ячеистого

носителя, позволяющих обеспечить минимальный расход композиционного ВПЯМ и активного металла при высокой эффективности при конверсии в соответствии с нормами Евро и допустимом гидравлическом сопротивлении.

Получена 95-99% очистка газовых выбросов двигателей внутреннего сгорания от токсичных соединений (монооксида углерода, несгоревших углеводородных остатков, оксидов азота) при нагрузке на каталитический блок по CO, CH и NO не менее 0,596, 0,079 и 0,122 $\frac{\text{г компонента}}{\text{г кат. час}}$, соответственно.

Апробация работы. Основные положения и результаты диссертационной работы декларировались и обсуждались на следующих международных и российских конференциях и семинарах: Международная конференция молодых ученых по химии и химической технологии (Москва, 25–27 октября 2006 г); Всероссийская конференция «Молодые учёные и инновационные химические технологии» (Москва, 24 мая 2007 г); 6th European Congress of Chemical Engineering (Copenhagen, 16–20 September 2007); 18th International Congress of Chemical and Process Engineering (Prague, 24–28 August 2008); Международная конференция с элементами научной школы для молодежи «Инновационные материалы и технологии в химической и фармацевтической отраслях промышленности», (Москва, 8–9 сентября 2010 г); 8th European Congress of Chemical Engineering, 1st European Congress of Applied Biotechnology (Berlin, 25–29 September 2011).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 13 печатных работ, в том числе 1 статья в журнале, рекомендованном ВАК.

Структура и объем диссертации. Диссертация изложена на 186 страницах и состоит из введения, четырех глав, выводов, списка цитируемой литературы и 6 приложений. Работа содержит 47 рисунков и 13 таблиц. Список использованной литературы включает источники 181 наименования, из них 93 на иностранных языках.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснованы актуальность, цели, задачи и практическая

значимость работы.

В первой главе диссертации приведен литературный обзор, в котором рассмотрены основные методы обезвреживания газовых выбросов, показаны основные преимущества каталитического способа очистки газовых выбросов при малой концентрации органических летучих соединений, а именно нейтрализации отработанных газов двигателей внутреннего сгорания от CO, CH, NO. Приведены основные подходы к нейтрализации выхлопных газов, типы катализаторов для нейтрализации выхлопных газов, основные требования к носителю катализатора, обоснован интерес к высокопористому ячеистому материалу (ВПЯМ). Рассмотрены способы получения, особенности строения, параметры структуры и свойства ячеистых материалов, подходы к моделированию характеристик ВПЯМ; описаны стержневая и додекаэдрическая модели представления элементарной репрезентативной ячейки. Описаны основные подходы к модифицированию внешней поверхности ячеистого носителя, состав и характеристики нанесенных каталитически активных подложек.

Описаны экспериментальные исследования, проведенные на кафедре ОХТ РХТУ им. Д.И. Менделеева, в ходе которых было установлено, что

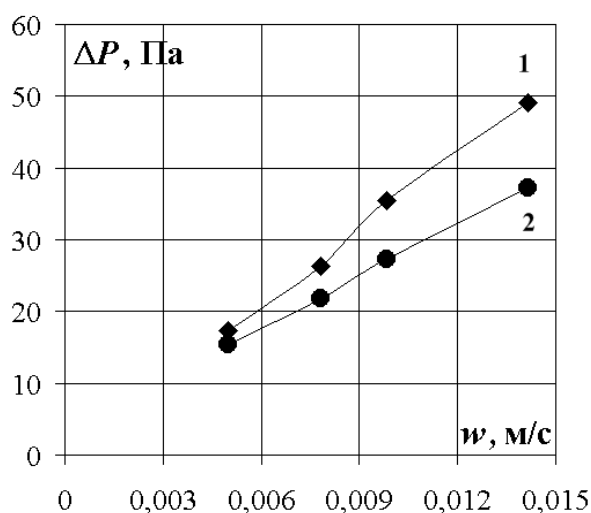


Рисунок 1 – Зависимость перепада давления от скорости воды для ВПЯМ; высота слоя $L=15 \text{ мм}$; $d_{\text{я}} = 0,9 \text{ мм}$:
1 – $\Pi = 0,9$; 2 – $\Pi = 0,97$.

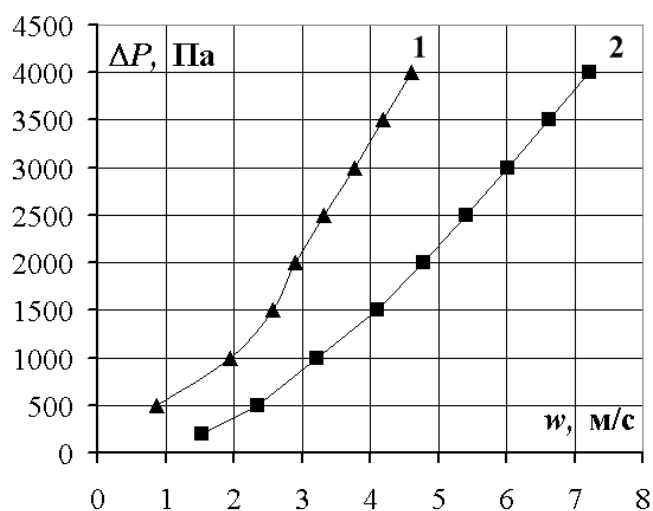


Рисунок 2 – Зависимость перепада давления от скорости воздуха для ВПЯМ; высота слоя $L=70 \text{ мм}$: 1 – $d_{\text{я}} = 0,778 \text{ мм}$; $\Pi=0,85$;
2 – $d_{\text{я}} = 2,109 \text{ мм}$; $\Pi=0,92$.

гидравлическое сопротивление образцов из ВПЯМ обратно пропорционально пористости материала (рисунок 1) и диаметру ячейки (рисунок 2).

Ожидается, что выявленная способность носителя на основе высокопористого ячеистого материала выравнивать концентрацию трассера по поперечному сечению блока обеспечит интенсификацию использования внутренней каталитической поверхности при детоксикации выхлопных газов. Показано, что ни зернистый слой, в котором наблюдалась хаотичность течения жидкости, циркуляционность потоков, разрывы в перемещении трассера, ни блочный носитель сотовой структуры, демонстрирующий практически плоский профиль скорости течения, подобными свойствами не обладали.

В конце главы определён круг задач, которые должны быть решены в результате данной работы, намечены этапы их решения.

Вторая глава посвящена разработке модели элементарной репрезентативной ячейки ВПЯМ, исследованию и математическому моделированию процесса течения ньютоновских жидкостей через слой высокопористого ячеистого катализатора. На основе тетраксидодекаэдра, рассмотренной додекаэдрической и стержневой модели разработана 12-гранная элементарная репрезентативная ячейка ВПЯМ, представленная на рисунке 3б, ее параметрами являются диаметр ячейки d_j и диаметр окна $D_{ок}$, от которых зависят эксплуатационные макропараметры всего слоя высокопористого ячеистого материала, такие как геометрическая удельная поверхность и пористость (рисунок 4).

Составлено математическое описание течения смеси выхлопных газов как однородной ньютоновской жидкости на основе дифференциальных уравнений сохранения импульса, сохранения энергии, уравнений неразрывности и турбулентности.

Для несжимаемой среды с постоянной вязкостью уравнение неразрывности:

$$\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z} = 0. \quad (1)$$

Система уравнений Навье-Стокса:

$$\begin{aligned} \frac{\partial v_x}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_x}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_x}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_x}{\partial z} &= -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} + \frac{\mu_e}{\rho} \left(\frac{\partial^2 v_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v_x}{\partial z^2} \right) \\ \frac{\partial v_y}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_y}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_y}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_y}{\partial z} &= -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial y} + \frac{\mu_e}{\rho} \left(\frac{\partial^2 v_y}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_y}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v_y}{\partial z^2} \right) \\ \frac{\partial v_z}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_z}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_z}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_z}{\partial z} &= -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial z} + \frac{\mu_e}{\rho} \left(\frac{\partial^2 v_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_z}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v_z}{\partial z^2} \right), \end{aligned} \quad (2)$$

Модель турбулентности k - ε :

– уравнение турбулентной кинетической энергии:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho k}{\partial t} + \frac{\partial(\rho V_x k)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho V_y k)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho V_z k)}{\partial z} &= \\ = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\mu_t}{\sigma_k} \frac{\partial k}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\mu_t}{\sigma_k} \frac{\partial k}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\mu_t}{\sigma_k} \frac{\partial k}{\partial z} \right) + \mu_t \Phi - \rho \varepsilon \end{aligned} \quad (3)$$

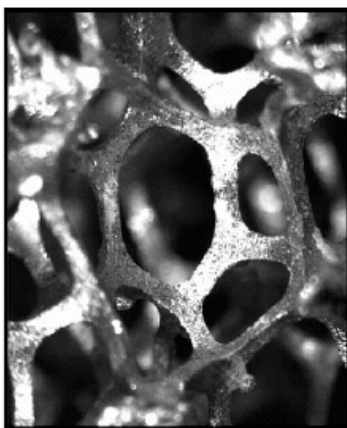
– уравнение скорости диссипации:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho \varepsilon}{\partial t} + \frac{\partial(\rho V_x \varepsilon)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho V_y \varepsilon)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho V_z \varepsilon)}{\partial z} &= \\ = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\mu_t}{\sigma_\varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\mu_t}{\sigma_\varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\mu_t}{\sigma_\varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial z} \right) + C_{1\varepsilon} \mu_t \frac{\varepsilon}{k} \Phi - C_{2\varepsilon} \rho \frac{\varepsilon^2}{k} \end{aligned} \quad (4)$$

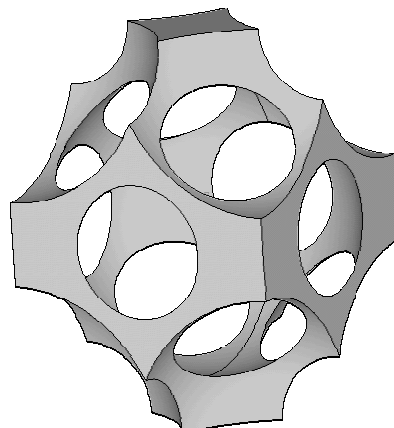
Решение уравнений турбулентности (3) и (4) используется для вычисления эффективной вязкости в (2):

$$\mu_e = \mu + C_\mu \rho \frac{k^2}{\varepsilon} \quad (5)$$

Реализованы ламинарная и турбулентная модели течения ньютоновской жидкости через слой ВПЯМ в пакете вычислительной гидродинамики Ansys-



а – реальная



б – модель

Рисунок 3 – Элементарная репрезентативная ячейка ВПЯМ.

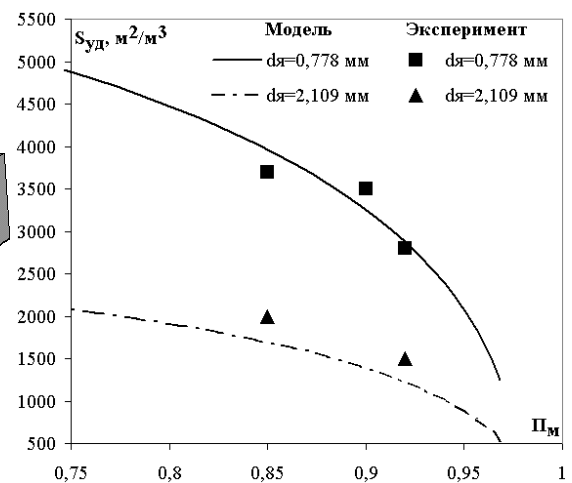


Рисунок 4 – Геометрическая удельная поверхность ВПЯМ и пористость.

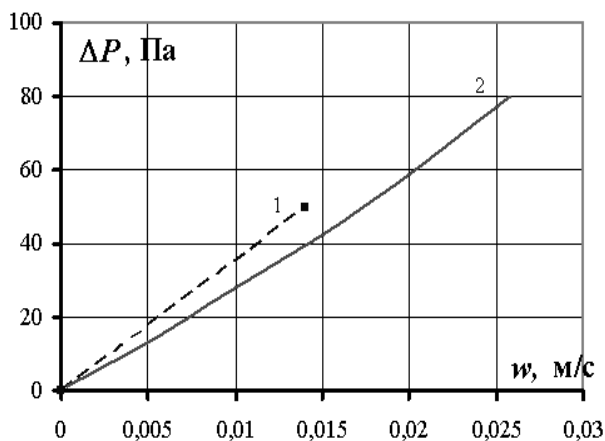


Рисунок 5 – Зависимость перепада давления от скорости воды для ВПЯМ, $d_{\text{я}}=0,9$ мм, $\Pi=0,9$, высота слоя $L=15$ мм.
1 – литературные данные;
2 – моделирование (ламинарный режим).

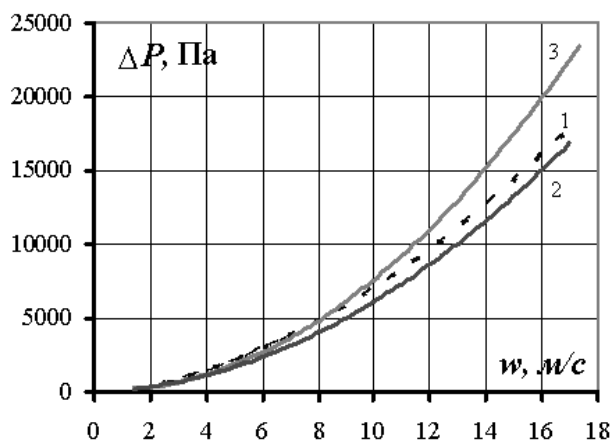


Рисунок 6 – Зависимость перепада давления от скорости воздуха для ВПЯМ, $d_{\text{я}}=2,109$ мм, $\Pi=0,9$, высота слоя $L=70$ мм.
1 – литературные данные;
2 – турбулентный; 3 – ламинарный режим.

Fluent. Результаты выполненного численного моделирования (рисунок 5, 6) течения ньютоновской жидкости на примере воды и воздуха с высокой точностью согласуются с экспериментальными данными, подтверждая точность разработанной ячейки.

В ходе анализа полученных профилей скоростей внутри ячейки ВПЯМ подтверждена способность ячеистой структуры снижать внешнее диффузионное сопротивление с уменьшением пористости, что особо актуально для выхлопных газов, отличающихся малыми начальными концентрациями загрязняющих веществ. Это обеспечивается в результате увеличения локальной скорости в окне (до 4-х раз для значений пористости 0,85) по сравнению с общей скоростью потока и, как следствие, турбулизации пограничных слоев набегающего газового потока (эффект «диффузор-конфузор»).

Третья глава посвящена разработке кинетической модели нейтрализации выхлопных газов от монооксида углерода, несгоревших углеводородов, оксида азота на платиново-родиевом катализаторе (Three-Way Catalyst, TWC).

Разработанная на основе мультиплетной теории кинетическая модель учитывает плотность реакционных центров активной фазы на единицу удельной поверхности катализатора, которая для системы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2/\text{Pt}/\text{Rh}$ с отношением активного металла $\text{Pt}:\text{Rh}=5:1$ составляет $2,72 \cdot 10^{-9}$ моль/см².

Константа скорости адсорбции компонентов газовой фазы на поверхности

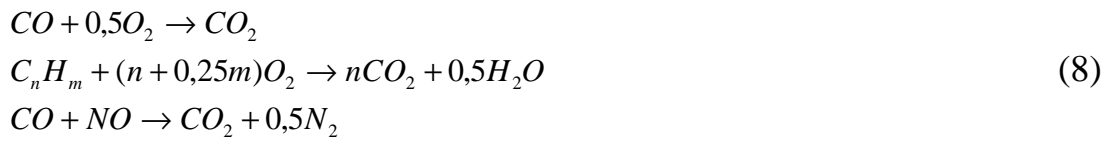
катализатора для малых значений коэффициента адсорбции определяется:

$$k_{f,r} = S_r \frac{\prod_{i=1}^{N_s} \sigma_i^{\eta_{i,r}}}{(\Gamma_{tot})^m} \sqrt{\frac{RT}{2\pi M_r}}; \quad r = 1, \dots, K_g \quad (6)$$

Константа скорости поверхностных реакций описывается модифицированным уравнением Аррениуса:

$$k_{f,r} = A_r \cdot T^{\beta_r} \cdot e^{-\frac{E_r}{RT}} \cdot \prod_{i=1}^{N_s} \Theta_i^{\mu_{i,r}} e^{-\frac{\varepsilon_{i,r} \Theta_i}{RT}}; \quad r = K_g + 1, \dots, K_R \quad (7)$$

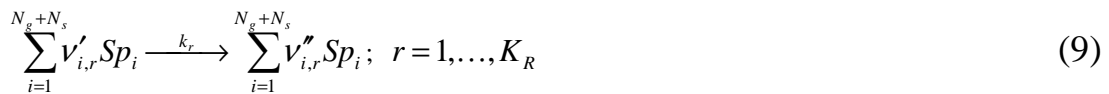
В общем случае механизм детоксикации выхлопных газов на трехфункциональном катализаторе записывается:



Полный разработанный детальный механизм содержит 8 газообразных (N_g) и 24 адсорбированных на поверхности катализатора (N_s) веществ, состоит из 66 элементарных стадий (K_R), включающих диссоциирующую адсорбцию O_2 , адсорбцию C_3H_6 (учитывается, что молекула C_3H_6 занимает 2 реакционных центра), CO , NO ; поверхностные реакции образования CO_2 , H_2O , N_2 ; десорбцию CO_2 , H_2O , N_2 .

Значения энергии активации и температурной экспоненты для реакций, протекающих на поверхности катализатора, зависят от доли занятых реакционных центров.

Любая реакция механизма может быть записана в виде:



Молярная скорость образования/расходования i -го вещества в r -ой реакции механизма:

$$\hat{R}_{i,r} = (\nu''_{i,r} - \nu'_{i,r}) \left(k_{f,r} \prod_{j=1}^N [C_{j,r}]^{(\eta'_{j,r} + \eta''_{j,r})} \right); \quad i = 1, \dots, N_g + N_s; \quad r = 1, \dots, K_R \quad (10)$$

Суммарная скорость образования/расходования i -го вещества в каталитической системе:

$$R_i = M_i \sum_{r=1}^{K_R} \hat{R}_{i,r}; \quad i = 1, \dots, N_g + N_s \quad (11)$$

Механизм реализован в объектно-ориентированном пакете с открытым кодом для решения задач химической кинетики, термодинамики, массообмена Cantera.

На языке C++ написан расчетный модуль, вычисляющий массовые потоки (11) газообразных веществ, образующихся и расходуемых в процессе детоксикации выхлопных газов, как функцию от температуры, давления, объемного состава газа для стационарного состояния.

Четвертая глава посвящена моделированию совмещенных гидродинамических и кинетических процессов на катализаторах различного типа. Система (1) – (5), описывающая движение ньютоновской жидкости, дополняется уравнением диффузии:

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\rho Y_i)}{\partial t} + v_x \frac{\partial(\rho Y_i)}{\partial x} + v_y \frac{\partial(\rho Y_i)}{\partial y} + v_z \frac{\partial(\rho Y_i)}{\partial z} = \\ = \left(\rho D_{i,m} + \frac{\mu_i}{Sc_i} \right) \left(\frac{\partial^2(Y_i)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2(Y_i)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2(Y_i)}{\partial z^2} \right) + R_i^* \quad i = 1, \dots, N_g - 1 \end{aligned} \quad (12)$$

Для мультикомпонентной смеси плотность определяется:

$$\rho = \frac{P_{op}}{RT \sum_{i=1}^{N_g} \frac{Y_i}{M_i}}; \quad i = 1, \dots, N_g \quad (13)$$

Вязкость и коэффициенты диффузии мультикомпонентной смеси определялись с использованием молекулярно-кинетической теории на основе потенциала Леннарда-Джонса, представляющего собой простую модель парного взаимодействия неполярных молекул.

Совмещенная модель нейтрализации выхлопных газов на γ - $Al_2O_3/CeO_2/Pt/Rh$ катализаторе реализована в пакете Ansys-Fluent. Расчетный модуль для кинетического механизма, приведенного в главе 3, интегрируется в пакет посредством компилируемой пользовательской функции на языке Си (User-Defined Function) с использованием следующих макросов: DEFINE_INIT, DEFINE_ADJUST, DEFINE_SOURCE, DEFINE_EXECUTE_AT_EXIT (рисунок 7).

Результаты моделирования гидродинамических и каталитических процессов, протекающих при нейтрализации выхлопных газов различного состава в блочном катализаторе сотовой структуры, представлены на рисунках

10, 11 и 12. Линейная скорость газа – 1,35 м/с при стандартных условиях, состав: CO – 1,42, C_3H_6 – 0,045, NO – 0,1 об.%, по O_2 – 1,6, 0,4, 0,77 об.%, для бедной, богатой и стехиометрически равновесной смеси, соответственно. Высота каталитического блока – 29 мм, диаметр канала – 1 мм, толщина стенок – 0,165 мм, коэффициент шероховатости – 70. Для бедной смеси степень конверсии NO максимальна при $360^\circ C$ и при дальнейшем повышении температуры уменьшается. Для богатой смеси отклонение расчетных значений степени конверсии C_3H_6 от экспериментальных данных объясняется тем, что разработанная совмещенная модель нейтрализации выхлопных газов учитывает только объемную диффузию, в то время как в реальных микропорах катализатора скорость адсорбции крупных молекул, таких как C_3H_6 , лимитируется кнудсеновской диффузией. Для стехиометрически равновесной смеси конверсия CO не протекает полностью из-за недостатка O_2 , конверсия же C_3H_6 протекает полностью уже при температуре $500^\circ C$, демонстрируя способность C_3H_6 успешно «конкурировать» с CO за O_2 на платиновом катализаторе при повышенной температуре, что удалось отразить в разработанном реакционном механизме.

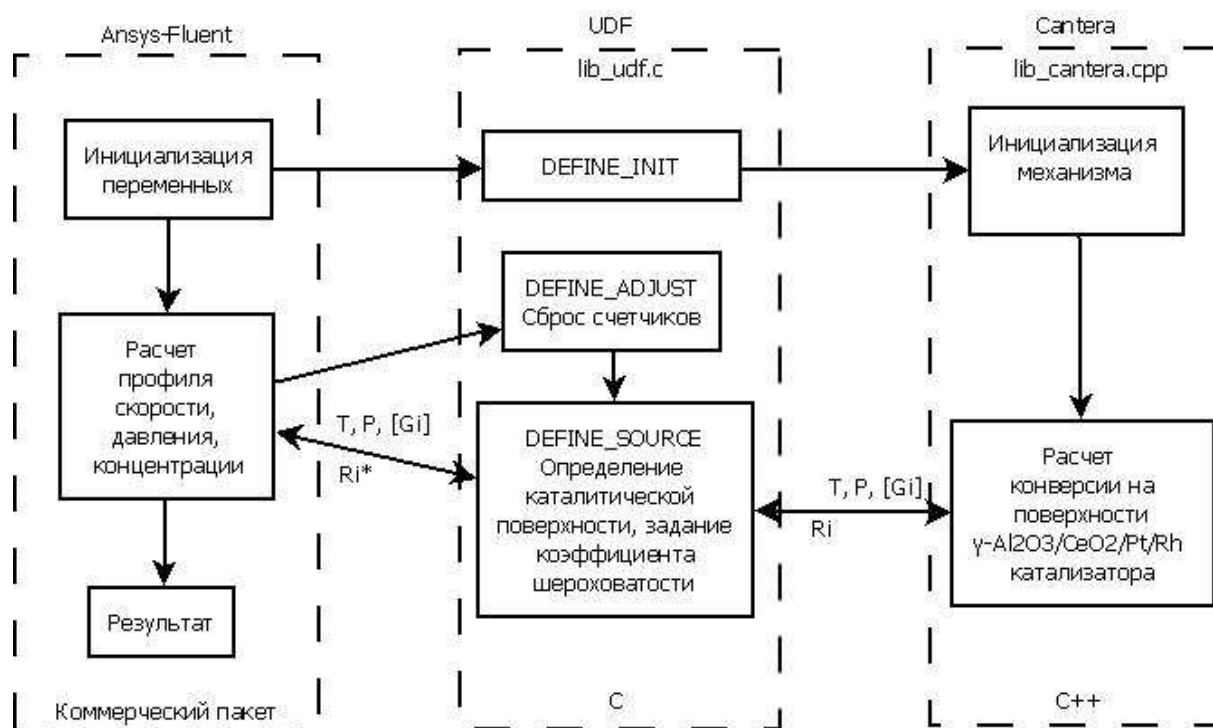
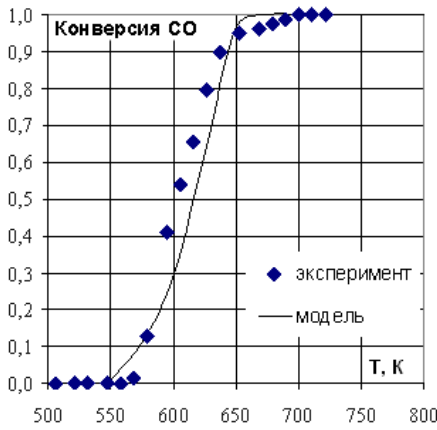
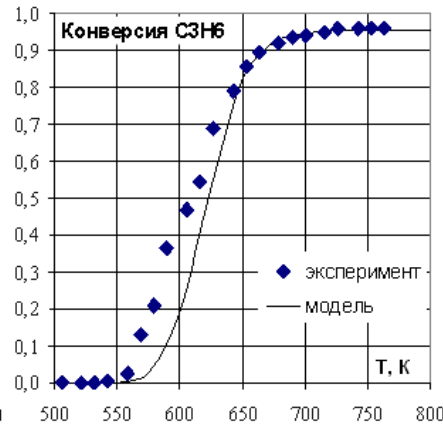


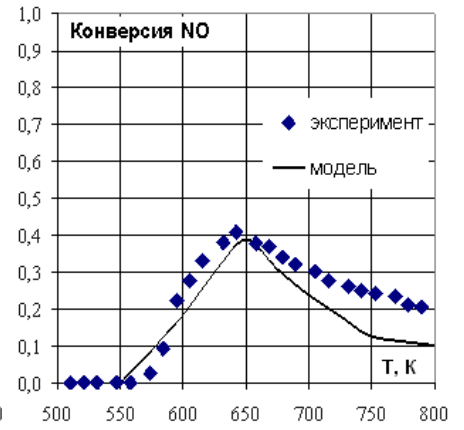
Рисунок 7 – Схема интеграции расчетного модуля в пакет Ansys-Fluent.



а) Конверсия монооксида углерода

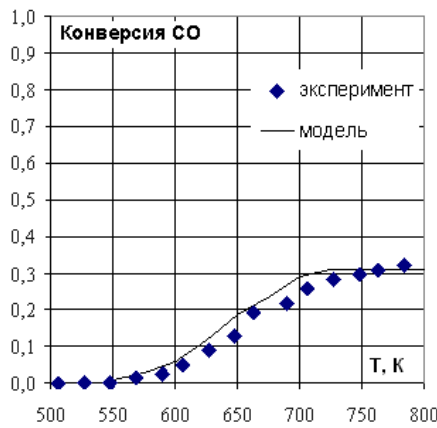


б) Конверсия несгоревших углеводородов

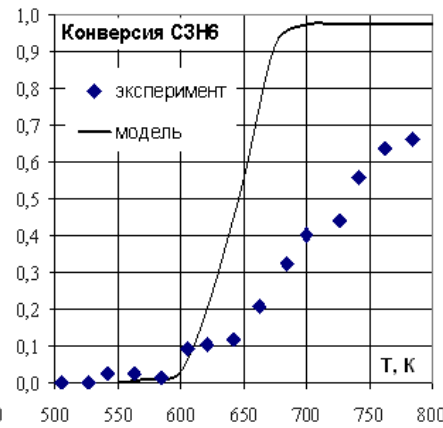


в) Конверсия монооксида азота

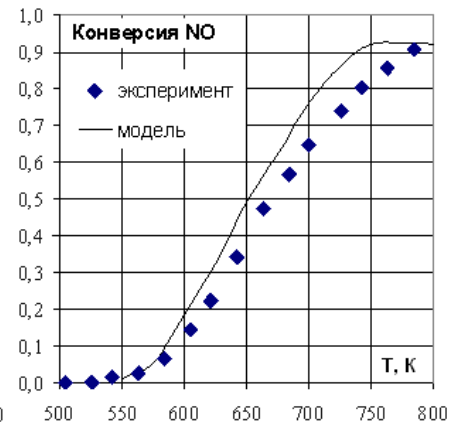
Рисунок 8 – Нейтрализация выхлопной смеси бедного состава в канале блочного катализатора сотовой структуры.



а) Конверсия монооксида углерода

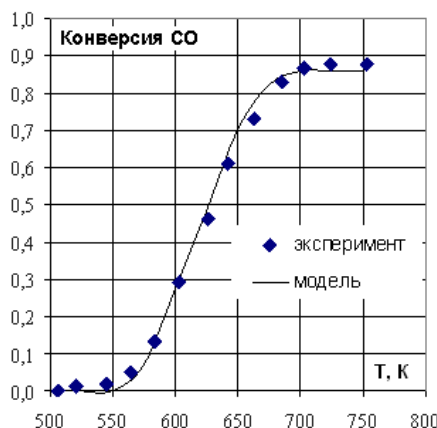


б) Конверсия несгоревших углеводородов

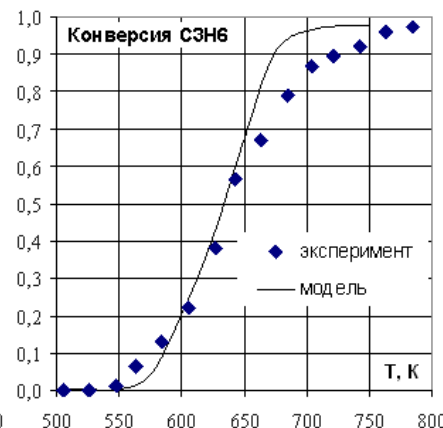


в) Конверсия монооксида азота

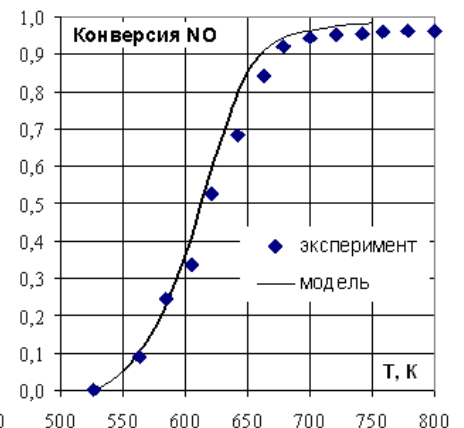
Рисунок 9 – Нейтрализация выхлопной смеси богатого состава в канале блочного катализатора сотовой структуры.



а) Конверсия монооксида углерода



б) Конверсия несгоревших углеводородов



в) Конверсия монооксида азота

Рисунок 10 – Нейтрализация выхлопной смеси стехиометрически равновесного состава в канале блочного катализатора сотовой структуры.

При температуре выше 450°C, восстановление NO протекает полностью, что также хорошо согласуется с экспериментальными данными. Полученный результат демонстрирует высокую адекватность как разработанного кинетического механизма нейтрализации выхлопных газов различного состава на платиново-родиевом катализаторе, так и совмещенной модели нейтрализации в целом.

С использованием высокопроизводительного кластера параллельных вычислений на основе геометрической модели элементарной репрезентативной ячейки ВПЯМ и совмещенной модели, реализованной на базе интеграции пакетов Ansys-Fluent и Cantera, произведено численное моделирование гидродинамических и каталитических процессов, протекающих в слое высокопористого ячеистого катализатора при нейтрализации выхлопных газов.

Сравнение степеней конверсии на высокопористом ячеистом и сотовом катализаторах с равной удельной поверхностью показало 12-14% преимущество ячеистого носителя. Конструкция каталитических нейтрализаторов определяется геометрией выхлопного тракта и материалом каталитического блока, составом и расходом выхлопных газов, температурой.

Разработана блок-схема алгоритма выбора параметров структуры блока высокопористого ячеистого катализатора, таких как диаметр ячейки, пористость, диаметр и длина блока цилиндрической формы, от состава, расхода, температуры выхлопных газов, в соответствии с нормами Евро и допустимым газодинамическим сопротивлением. Реализация алгоритма позволяет достичь минимального расхода композиционного ВПЯМ и благородного металла при высокой эффективности при конверсии. Параметрами оптимизации являются: диаметр и длина каталитического блока, диаметр ячейки и пористость высокопористого ячеистого носителя. Допустимая область существования параметров для диаметра D и длины L каталитического блока – от D_{\min} до $4 \times D_{\min}$ и от $2 \times D_{\min}$ до $8 \times D_{\min}$, соответственно, где D_{\min} – внутренний диаметр трубы выхлопного тракта. Допустимая область для диаметра ячейки $d_{я}$ и пористости Π – в диапазоне

технических характеристик ВПЯМ ($d_{я} = 0,5 \dots 4$ мм; $\Pi = 0,75 \dots 0,92$). Критерием оптимальности является минимизация значения внутренней геометрической поверхности каталитического блока из высокопористого ячеистого носителя, определяющей расход активного металла, при выполнении следующих условий: газодинамическое сопротивление каталитического блока ΔP не больше заданного заводом-изготовителем двигателя (автомобиля) ΔP_{\max} ; содержание вредных веществ в выхлопных газах после каталитического блока не больше установленных нормами Евро (для Евро 5 выбросы CO, CH и NO не должны превышать 1, 0,1 и 0,08 г/км, соответственно).

Эффективная нейтрализации выхлопных газов двигателя автомобиля Skoda 1.4 MPi в соответствии с Евро 5 и с учетом, что на работающем двигателе (при 2500 об/мин) величина газодинамического сопротивления ΔP_{\max} не превышает 8,62 кПа, обеспечивается при следующих параметрах каталитического блока на основе высокопористого ячеистого материала: диаметр D – 10 см, длина L – 20 см, диаметр ячейки $d_{я}$ – 1,5 мм, пористость Π – 0,9. В результате моделирования эффективности работы выбранного блока построены покомпонентные зависимости значений концентраций основных загрязняющих веществ на выходе из нейтрализатора (CO CH и NO) от времени, подтверждающие стабильность конверсии выхлопных газов для данного двигателя до допустимых по нормам значений уже через 160 секунд после запуска двигателя. Средние расчетные значения нагрузок на каталитический блок по CO, CH и NO составляют 0,596, 0,079 и 0,122 $\frac{\text{г компонента}}{\text{г кат. час}}$, соответственно, что в 12 раз выше, чем нагрузка на алюмо-ванадиевый катализатор, в 6 раз выше, чем для ванадий-титан-оксидного катализатора.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработана модель 12-гранной элементарной репрезентативной ячейки ВПЯМ, обеспечивающая заполнение объема правильной укладкой и характеризующая пористость и удельную поверхность высокопористого ячеистого материала без использования подгоночных параметров.

2. Реализованы подтвержденные экспериментами ламинарная и турбулентная модели течения ньютоновской жидкости через слой ВПЯМ в пакете вычислительной гидродинамики Ansys-Fluent.
3. Результаты моделирования подтвердили, что гидравлическое сопротивление образцов из ВПЯМ обратно пропорционально пористости материала и диаметру ячейки.
4. Разработана и реализована в пакете Cantera кинетическая модель нейтрализации выхлопных газов от монооксида углерода, несгоревших углеводородов, оксида азота на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2/\text{Pt}/\text{Rh}$ катализаторе, учитывающая модификацию кинетических параметров от доли занятости реакционных центров и состоящая из 66 элементарных стадий.
5. Получена совмещенная гидродинамическая и кинетическая модель нейтрализации выхлопных газов на высокопористом ячеистом $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2/\text{Pt}/\text{Rh}$ катализаторе, выполнена ее реализация на базе совмещения пакетов Ansys-Fluent и Cantera.
6. Рассчитана степень каталитической конверсии CO , C_3H_6 , NO в зависимости от температуры для выхлопных газов бедного, стехиометрически равновесного и богатого состава; показано преимущество ячеистого носителя, что объясняется турбулизацией газового потока внутри слоя ВПЯМ, обеспечивающей лучшие условия массообмена и более эффективное использование внутренней каталитически активной поверхности.
7. Разработан алгоритм выбора параметров каталитического блока нейтрализации выхлопных газов на основе высокопористого ячеистого носителя, позволяющий обеспечить минимальный расход композиционного ВПЯМ и активного металла при высокой эффективности при конверсии в соответствии с нормами Евро и допустимом гидравлическом сопротивлении.
8. Получено, что средние расчетные значения нагрузок на каталитический блок на основе высокопористого ячеистого материала по CO , CH и NO составляют $0,596$, $0,079$ и $0,122 \frac{\text{г компонента}}{\text{г кат. час}}$, соответственно.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. А.С. Шаймарданов, А.И. Козлов, А.В. Женса, Э.М. Кольцова, Математическое моделирование гидродинамических процессов в высокопористых ячеистых материалах // XIX Международная научная конференция "Математические методы в технике и технологиях" ММТТ-19, Воронеж, 2006, Сборник трудов, Том 9, Секция 10, С. 135.
2. A.S. Shaimardanov, A.I. Kozlov, A.V. Jensa, E.M. Koltsova, Mathematical modeling of the hydrodynamic processes in highly porous materials CHISA 2006, 17th International Congress of Chemical and Process Engineering, 2006, Praha, Czech Republic, Summaries 4 (System Engineering), pp. 1235-1236.
3. Шаймарданов А.С., Женса А.В., Костиков В.А., Козлов А.И., Кольцова Э.М. Математическое моделирование процессов, протекающих в высокопористых ячеистых материалах // Сборник научных трудов «Успехи в химии и химической технологии», Том XX, 2006, № 1, С. 69-73.
4. А.С. Шаймарданов, Э.М. Кольцова, А.И. Козлов, А.В. Женса, В.А. Костиков, Л.С. Гордеев, Гидродинамические процессы, протекающие в высокопроницаемых пористых ячеистых материалах // Теоретические основы химической технологии, 2007, Том 41, № 2, С. 148-153.
5. Шаймарданов А.С., Козлов А.И., Женса А.В., Нефедова Н.В., Михайличенко А.И., Кольцова Э.М. Создание лабораторного образца высокопористого ячеистого катализатора для детоксикации выхлопных газов // Тезисы докладов Всероссийской конференции «Молодые ученые и инновационные химические технологии», М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2007, С. 150-152.
6. Шаймарданов А.С., Кольцова Э.М., Козлов А.И., Женса А.В., Математическое моделирование гидродинамических процессов в открытоячеистых пеноматериалах // XX Международная научная конференция "Математические методы в технике и технологиях" ММТТ-20, Ярославль, 2007, Сборник трудов, Том 3, Секция 3. С. 41-43.
7. Shaimardanov A.S., Kozlov A.I., Jensa A.V., Kostikov V.A., Koltsova, E.M. Mathematical modeling of mass-exchange, chemical and hydrodynamic processes in high-porous honeycombed catalysts // III International Conference "Catalysis: Fundamentals and Application", 2007, Novosibirsk, Volume 2, pp. 624-625.
8. А.С. Шаймарданов, Э.М. Кольцова, А.И. Козлов, А.В. Женса Математическое моделирование турбулентного течения в открытоячеистых пеноматериалах // XXI Международная научная конференция "Математические методы в технике и технологиях" ММТТ-21, Саратов, 2008, Сборник трудов, Том 6, Секция 3, С. 127-129.
9. A.S. Shaymardanov, A.I. Kozlov, A.V. Jensa, E.M. Koltsova, Mathematical modeling of hydrodynamic, mass-exchange and chemical processes in open cell ceramic foams // CHISA 2008, 18th International Congress of Chemical and Process Engineering, 2008, Praha, Czech Republic, Summaries 2 (Separation Processes), pp. 707.
10. А.С. Шаймарданов, Э.М. Кольцова, А.И. Козлов, А.В. Женса, Н.В. Нефедова, А.И. Михайличенко, Создание катализатора на основе ВПЯМ для детоксикации выхлопных газов // VI Российская конференция "Научные основы приготовления и технологии катализаторов" и V Российская конференция "Проблемы дезактивации катализаторов" (с участием стран СНГ), 2008, пос. Новомихайловка (Туапсинский р-н, Краснодарский край), Том II, С. 111-112.
11. Shaymardanov A., Koltsova E., Zhensa A. Modeling of hydrodynamics, mass-exchange and chemical processes in open cell ceramic catalyst // 19th European Symposium on Computer Aided Process Engineering - ESCAPE19, 2009, Cracow, Poland, pp. 785-789.
12. А.С. Шаймарданов, А.В. Женса, Э.М. Кольцова, Моделирование процесса нейтрализации выхлопных газов на высокопористых ячеистых катализаторах // Сборник докладов международной конференции с элементами научной школы для молодежи «Инновационные материалы и технологии в химической и фармацевтической отраслях промышленности», 2010, Москва, С. 123-124.
13. A.S. Shaymardanov, A.V. Jensa, E.M. Koltsova, G.Y. Averchuk, Modeling of hydrodynamics processes and surface reactions in open-cell ceramic catalyst // 7th European Congress of Chemical Engineering 7, 19th International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA 2010, Praha, Czech Republic, Summaries 3 (Hydrodynamics processes and system engineering), pp. 1153.
14. G.N. Shemyakina, A.S. Shaymardanov, A.V. Jensa, E.M. Koltsova, Modelling of hydrodynamic processes and detailed surface reactions in open-cell three-way catalyst // 8th European Congress of Chemical Engineering (ECCE), 2011, Germany, Berlin.