

## Προσομοίωση καταλυτών καυσαερίων αυτοκινήτων με ab-initio μικρο-κινητικό μοντέλο

Χ. Τεμπλής\*<sup>1</sup>, Κ. Αλεξόπουλος<sup>2</sup>, Δ. Βλάχος<sup>2</sup> και Ν. Παπαγιαννάκος<sup>1</sup>

1 Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Αθήνα, Ελλάδα

2 Department of Chemical Engineering and Center for Catalytic Science and Technology, University of Delaware, Newark, United States

(\* valantis2010@yahoo.gr)

### ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία διεξάγεται προσομοίωση καταλυτικού μετατροπέα αυτοκινήτου χρησιμοποιώντας ab-initio μικρο-κινητικό μοντέλο για την αντίδραση του CO με το NO και το O<sub>2</sub> σε καταλύτη Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Μελετάται η επίδραση των εξωτερικών φαινομένων μεταφοράς μάζας αερίου-στερεού, η επίδραση των εξωτερικών φαινομένων μεταφοράς θερμότητας και η επίδραση των φαινομένων διάχυσης στο εσωτερικό του δραστικού υλικού στην απόδοση του μονόλιθου.

### ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η αυξανόμενη ανησυχία σχετικά με τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις της εκπομπής ρύπων καυσαερίων έχει οδηγήσει σε όλο και πιο περιοριστικούς κανονισμούς, οι οποίοι επιβάλλουν την ανάπτυξη ολοένα και πιο αποδοτικών συστημάτων επεξεργασίας καυσαερίων και καταλυτικών μετατροπέων. Στις εφαρμογές κινητήρων βενζίνης, η τοξικότητα των εκπομπών καυσαερίων μειώνεται με τη χρήση καταλυτικών μετατροπέων μετά την καύση.<sup>[1]</sup>

Η κινητική παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στην κατάλυση, και η θεωρία συνήθως περιορίζεται κυρίως σε εξισώσεις μακροσκοπικών ρυθμών, θεωρώντας τυχαία την κατανομή των προσροφημένων χημικών ειδών στην καταλυτική επιφάνεια. Με τους ab-initio<sup>[2]</sup> υπολογισμούς σχετικά πρόσφατα κατέστη δυνατή η παρακολούθηση της κινητικής αντίδρασης σε ατομική κλίμακα. Η λεπτομερής μελέτη των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μορίων οδηγεί στην ανάπτυξη ρεαλιστικών κινητικών μοντέλων.

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η προσομοίωση καταλυτικού μετατροπέα αυτοκινήτου σε πραγματικές συνθήκες λειτουργίας χρησιμοποιώντας ab-initio μικρο-κινητικό μοντέλο για την αντίδραση του CO με το NO και το O<sub>2</sub> σε καταλύτη Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ

Το ab-initio μικρο-κινητικό μοντέλο αναπτύχθηκε στο Πανεπιστήμιο του Delaware και αποτελείται από συνολικά 27 αμφίδρομες αντιδράσεις που περιγράφουν τις αντιδράσεις μεταξύ των CO, NO και O<sub>2</sub> σε επιφάνεια Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Για την προσομοίωση της λειτουργίας των καταλυτικών μετατροπέων αυτοκινήτου αναπτύχθηκε ένα μονοδιάστατο 1-D μοντέλο σε πλατφόρμα Cantera-Matlab ενσωματώνοντας την επίδραση των εξωτερικών φαινομένων μεταφοράς μάζας αερίου-στερεού, την επίδραση των εξωτερικών φαινομένων μεταφοράς θερμότητας και την επίδραση των φαινομένων διάχυσης στο εσωτερικό του δραστικού υλικού. Η προσέγγιση που ακολουθήθηκε για να ληφθούν υπόψη οι περιορισμοί μεταφοράς μάζας στο εσωτερικό του πορώδους δραστικού υλικού ήταν η εισαγωγή του παράγοντα αποτελεσματικότητας η. Οι περιορισμοί μεταφοράς μάζας αερίου-στερεού και οι περιορισμοί μεταφοράς θερμότητας περιγράφηκαν ακολουθώντας την θεωρία λεπτού φιλμ ενσωματώνοντας συντελεστές μεταφοράς μάζας αερίου-στερεού και συντελεστές μεταφοράς θερμότητας όπως αυτοί υπολογίστηκαν με CFD υπολογισμούς με το υπολογιστικό πακέτο Comsol Multiphysics.

Διαφορικό Ισοζύγιο Μάζας

$$\frac{dY_{i,B}}{dz} = \frac{\eta_i \dot{s}_{i,int} S_{cat} w_i}{\rho_B u} \rho_{mono} \quad (1)$$

Διαφορικό Ισοζύγιο Ενέργειας

$$\frac{dT_G}{dz} = - \frac{S_{cat} \sum \eta_i \dot{s}_{i,int} \cdot H_{f,i}}{\rho_B u C_p} \rho_{mono} \quad (2)$$

Αλγεβρική εξίσωση για μεταφορά μάζας

$$-\eta_i \dot{s}_{i,int} S_{cat} w_i = S_{geom} K_{gsi} (\rho_B Y_{i,B} - \rho_S Y_{i,S}) \quad (3)$$

Αλγεβρική εξίσωση για μεταφορά θερμότητας

$$-S_{cat} \sum \eta_i \dot{s}_{i,int} \cdot H_{f,i} = S_{geom} K_t (T_S - T_G) \quad (4)$$

Για επίπεδη πλάκα ο παράγοντας αποτελεσματικότητας δίνεται από την εξίσωση :

$$\eta_i = \frac{\tanh(\Phi)}{\Phi} \quad (5)$$

όπου :

$S_{i,int}$  : εγγενής καθαρός ρυθμός παραγωγής του συστατικού  $i$ ,  $\text{mol}_i/\text{m}_{cat}^2/\text{s}$

$M_i$  : μαζική παροχή του συστατικού  $i$  στην αέρια φάση  $[\text{Kg}_i/\text{s}]$

$S_{cat}$  : καταλυτική επιφάνεια δραστικού υλικού ανά μάζα μονόλιθου  $[\text{m}^2/\text{g}_{cat}]$

$w_i$  : μοριακό βάρος συστατικού  $i$   $[\text{Kg}_i/\text{mol}_i]$

$Y_{i,B}$  : μαζικό κλάσμα του συστατικού  $i$  στην κύρια μάζα της αέριας φάσης  $[\text{Kg}_i/\text{Kg}_{gas}]$

$Y_{i,S}$  : μαζικό κλάσμα του συστατικού  $i$  στην αέρια φάση πάνω από την καταλυτική επιφάνεια  $[\text{Kg}_i/\text{Kg}_{gas}]$

$\rho_B$  : πυκνότητα της κύριας μάζας της αέριας φάσης  $[\text{Kg}_{gas}/\text{m}_{gas}^3]$

$\rho_S$  : πυκνότητα της αέριας φάσης πάνω από την καταλυτική επιφάνεια  $[\text{Kg}_{gas}/\text{m}_{gas}^3]$

$u$  : διεπιφανειακή ταχύτητα αέριας φάσης  $[\text{m}/\text{s}]$

$V_R$  : όγκος μονόλιθου  $[\text{m}_R^3]$

$dz$  : διαφορικό μήκος  $[\text{m}_R]$

$\rho_{mono}$  : monolith density  $[\text{Kg}_{cat}/\text{m}_R^3]$

$S_{geom}$  : εξωτερική γεωμετρική επιφάνεια ανά μονάδα μάζας καταλύτη για μεταφορά μάζας αερίου-στερεού  $[\text{m}_{ext}^2/\text{g}_{cat}]$

$K_{gsi}$  : συντελεστής μεταφοράς μάζας αερίου-στερεού για το συστατικό  $i$   $[\text{m}_{gas}^3/\text{m}_{ext}^2/\text{s}]$

$C_p$  : θερμοχωρητικότητα αέριας φάσης  $[\text{J}/\text{K}]$

$H_{fi}$  : ενθαλπία σχηματισμού συστατικού  $i$   $[\text{J}/\text{mol}]$

$T_G$  : θερμοκρασία της κύριας μάζας του αερίου  $[\text{K}]$

$T_S$  : θερμοκρασία στην διεπιφάνεια αερίου-στερεού  $[\text{K}]$

$K_t$  : συντελεστής μεταφοράς θερμότητας  $[\text{W}/\text{m}_{ext}^2/\text{K}]$

$\eta_i$  : παράγοντας αποτελεσματικότητας  $[-]$

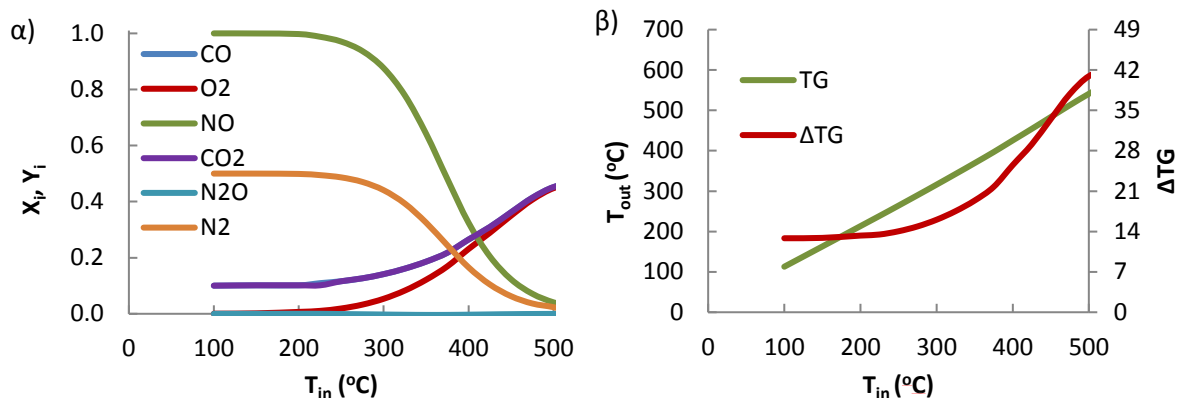
$\Phi$  : Μέτρο Thiele  $[-]$

**ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ**

Η προσομοίωση εφαρμόστηκε σε μονόλιθο συνολικής μάζας 750 g, διαμέτρου 12 cm και συνολικού μήκους 12 cm, με πυκνότητα κελιών 400 cpsi, υδραυλική διάμετρο κελιού 1.1 mm και πάχος στερεού τοιχώματος 0.17 mm. Οι προσομοιώσεις έλαβαν χώρα σε μη ισοθερμοκρασιακές συνθήκες με θερμοκρασίες εισόδου 100-500 °C, σε ταχύτητα χώρου GHSV

45000 h<sup>-1</sup> και με σύσταση αέριας τροφοδοσίας CO:1.0% v/v, O<sub>2</sub>:0.5% v/v, NO:0.1% v/v και N<sub>2</sub>:98.4% v/v.

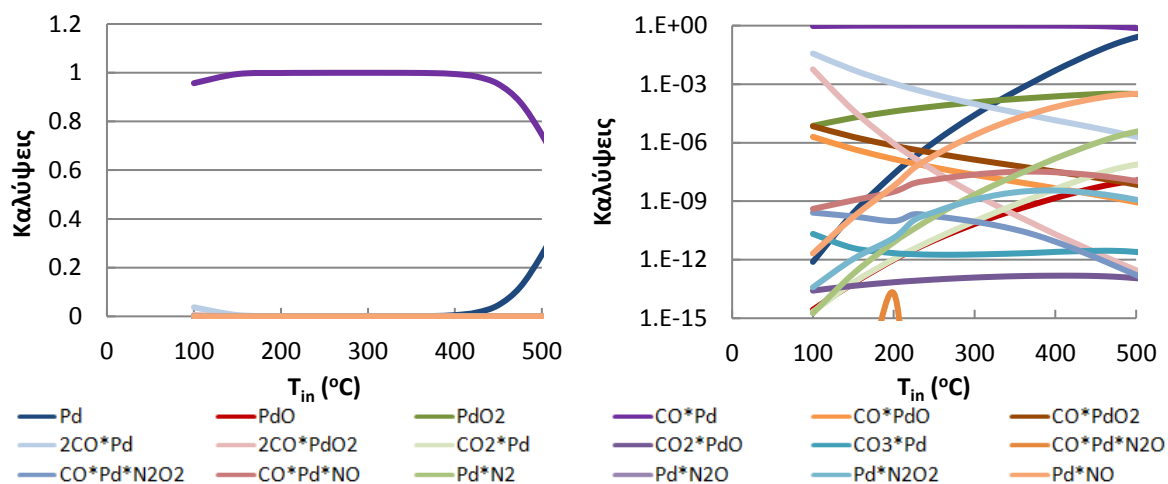
Στο Διάγραμμα 1α παρουσιάζονται οι μετατροπές των αντιδρώντων και οι αποδόσεις σε προϊόντα σε όλο το εύρος των θερμοκρασιών εισόδου που μελετήθηκαν. Στο Διάγραμμα 1β παρουσιάζεται η θερμοκρασία εξόδου της αέριας φάσης και η θερμοκρασιακή διαφορά μεταξύ εισόδου και εξόδου στο εύρος των θερμοκρασιών εισόδου που μελετήθηκαν. Στο Διάγραμμα 2 παρουσιάζονται οι καλύψεις των επιφανειακών ειδών στην επιφάνεια του καταλύτη στις αντίστοιχες συνθήκες.



**Διάγραμμα 1.** α) Μετατροπή αντιδρώντων  $X_i$  και αποδόσεις προϊόντων  $Y_i$  στην έξοδο για τις μελετώμενες τιμές θερμοκρασίας εισόδου  $T_{in}$ . β) Θερμοκρασία εξόδου της αέριας φάσης και θερμοκρασιακή διαφορά μεταξύ εισόδου και εξόδου για τις μελετώμενες τιμές θερμοκρασίας εισόδου  $T_{in}$ .

Η μετατροπή του CO είναι ίση με την απόδοση CO<sub>2</sub>. Η υψηλότερη μετατροπή του CO σε GHSV=45000 h<sup>-1</sup> είναι 45.2% και επιτεύχθηκε για θερμοκρασία εισόδου 500 °C. Η μετατροπή του NO είναι σχεδόν πλήρης στις θερμοκρασίες εισόδου χαμηλότερες από 225 °C.

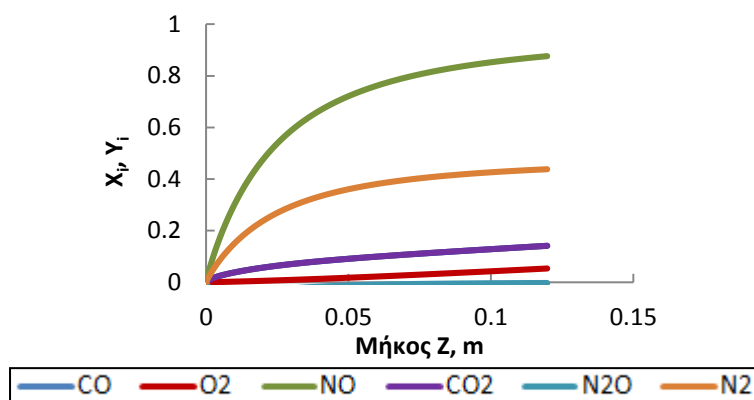
Η θερμοκρασία εξόδου αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας εισόδου και εμφανίζει μέγιστη αύξηση 42 °C για θερμοκρασία εισόδου 500 °C.



**Διάγραμμα 2.** Καλύψεις των επιφανειακών ειδών στην έξοδο του μονόλιθου για τις μελετώμενες τιμές θερμοκρασίας εισόδου  $T_{in}$ .

Για θερμοκρασίες χαμηλότερες των 400 °C, οι ενεργές θέσεις καταλαμβάνονται κυρίως από επιφανειακά είδη CO\*Pd, ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες παρατηρούνται επίσης κενές θέσεις Pd.

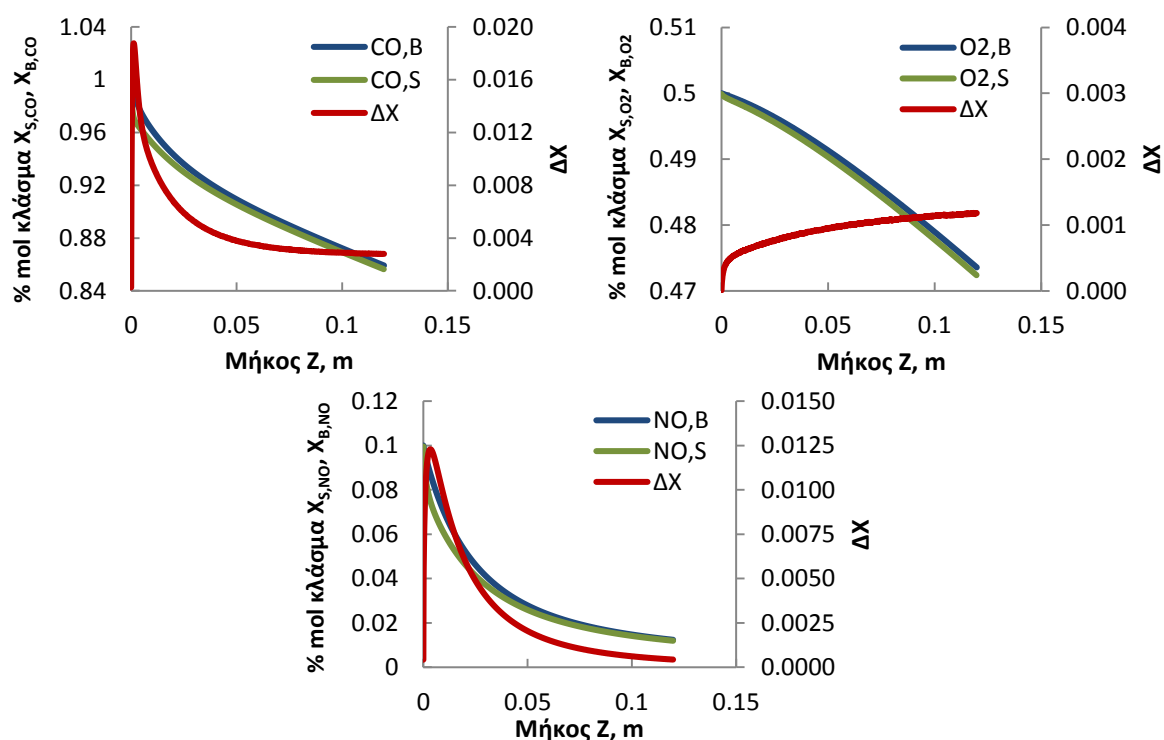
Στο Διάγραμμα 3 παρουσιάζονται οι μετατροπές των αντιδρώντων και οι αποδόσεις σε προϊόντα κατά μήκος του μονόλιθου για θερμοκρασία εισόδου  $T_{in}$ =300 °C.



**Διάγραμμα 3.** Μετατροπή αντιδρώντων  $X_i$  και αποδόσεις προϊόντων  $Y_i$  κατά μήκος του μονόλιθου. Θερμοκρασία εισόδου  $T_{in}=300$  °C.

Η μετατροπή του NO στην έξοδο του αντιδραστήρα για θερμοκρασία εισόδου 300 °C είναι 87.6%. Για θερμοκρασία εισόδου 300 °C η μετατροπή του CO στην έξοδο του αντιδραστήρα φτάνει την τιμή 14.1% και οφείλεται κυρίως στην αντίδραση του με NO. Σε υψηλές θερμοκρασίες εισόδου η μετατροπή του CO οφείλεται κυρίως στην αντίδρασή του με το O<sub>2</sub>.

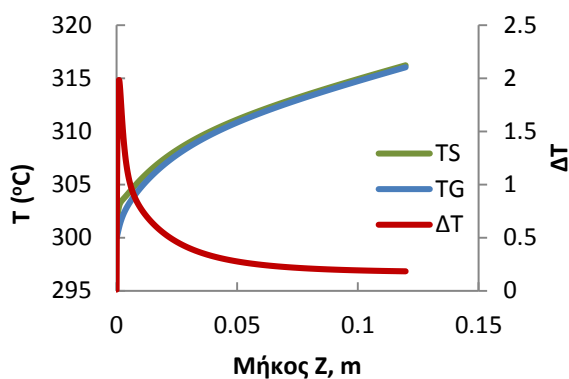
Στο Διάγραμμα 4 παρουσιάζονται οι κατανομές των μοριακών κλασμάτων στην κύρια μάζα της αέριας φάσης και της αέριας φάσης πάνω από την καταλυτική επιφάνεια κατά μήκος του μονόλιθου σε θερμοκρασία εισόδου  $T_{in}=300$  °C.



**Διάγραμμα 4.** Κατανομές μοριακών κλασμάτων στην κύρια μάζα της αέριας φάσης και της αέριας φάσης πάνω από την καταλυτική επιφάνεια κατά μήκος του μονόλιθου. Θερμοκρασία εισόδου  $T_{in}=300$  °C.

Οι διαφορές των μοριακών κλασμάτων μεταξύ της κύριας μάζας της αέριας φάσης και της αέριας φάσης πάνω από την καταλυτική επιφάνεια για θερμοκρασία εισόδου  $T_{in}=300$  °C δεν είναι μεγάλες. Η μεγαλύτερη διαφορά είναι 0.0165 για το CO, 0.008 για O<sub>2</sub> και σχεδόν μηδενική για το NO. Η διαφορά γίνεται όλο και μικρότερη με την αύξηση του μήκους.

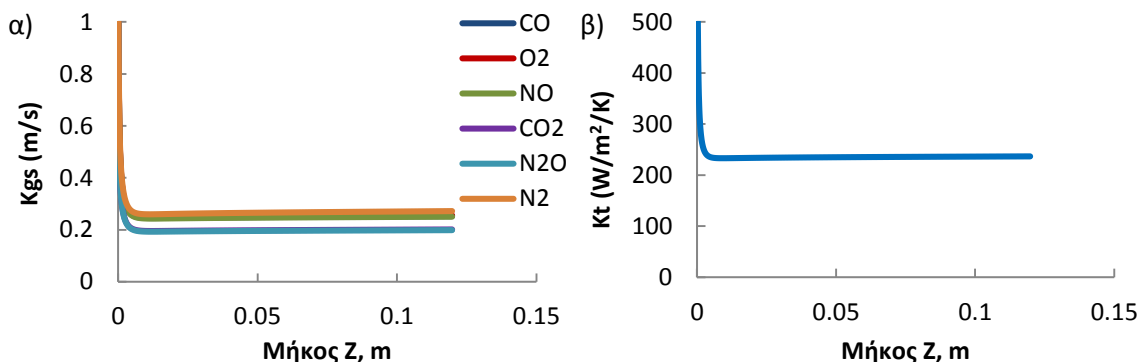
Στο Διάγραμμα 5 παρουσιάζονται οι κατανομές θερμοκρασίας στην κύρια μάζα της αέριας φάσης και στην αέρια φάση πάνω από την καταλυτική επιφάνεια κατά μήκος του μονόλιθου, για θερμοκρασία εισόδου  $T_{in}=300$  °C.



**Διάγραμμα 5.** Κατανομές θερμοκρασίας στην κύρια μάζα της αέριας φάσης και στην αέρια φάση πάνω από την καταλυτική επιφάνεια κατά μήκος του μονόλιθου. Θερμοκρασία εισόδου  $T_{in}=300$  °C.

Η θερμοκρασία αυξάνεται κατά μήκος του μονολιθικού μήκους. Μία μέγιστη διαφορά θερμοκρασίας 2 °C παρατηρείται μεταξύ της αέριας φάσης του όγκου και της φάσης αερίου επί της καταλυτικής επιφάνειας.

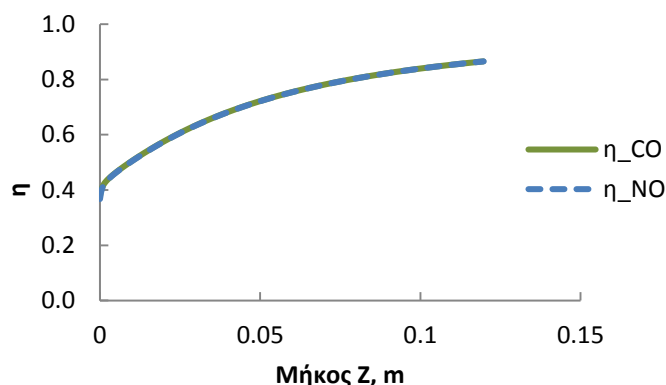
Στο Διάγραμμα 6 παρουσιάζονται οι συντελεστές μεταφοράς μάζας των συστατικών, και ο συντελεστής μεταφοράς θερμότητας κατά μήκος του μονόλιθου για θερμοκρασία εισόδου  $T_{in}=300$  °C.



**Διάγραμμα 6.** Συντελεστές μεταφοράς μάζας των συστατικών, και συντελεστής μεταφοράς θερμότητας κατά μήκος του μονόλιθου. Θερμοκρασία εισόδου  $T_{in}=300$  °C.

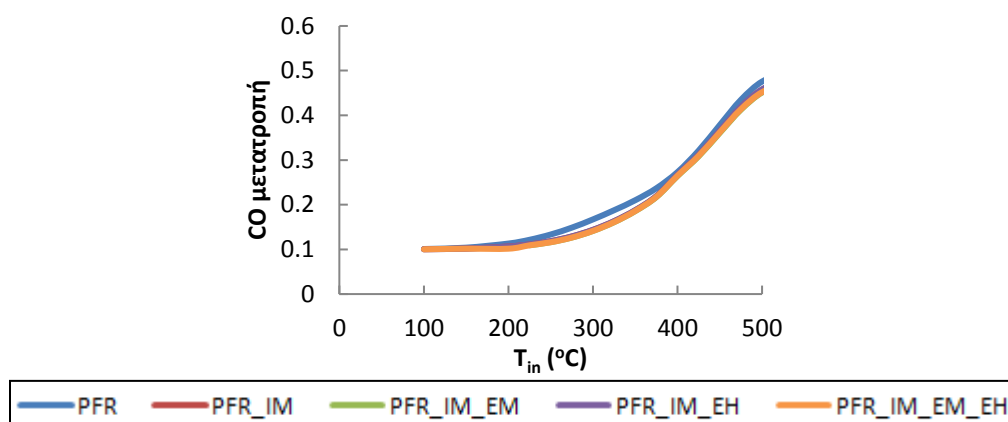
Οι συντελεστές μεταφοράς μάζας και ο συντελεστής μεταφοράς θερμότητας αρχικά λαμβάνουν πολύ υψηλές τιμές και στη συνέχεια μειώνονται απότομα με το μήκος φτάνοντας σε ένα πλατό. Τα συστατικά της αέριας φάσης NO, CO και O<sub>2</sub> έχουν ίδιο συντελεστή μεταφοράς μάζας.

Στο Διάγραμμα 7 παρουσιάζονται οι παράγοντες αποτελεσματικότητας για το CO και το NO κατά μήκος του μονόλιθου σε θερμοκρασία εισόδου  $T_{in}=300$  °C.



**Διάγραμμα 7.** Παράγοντας αποτελεσματικότητας κατά μήκος του μονόλιθου. Θερμοκρασία  $T_{in}=300$  °C. Ο παράγοντας αποτελεσματικότητας για το CO και το NO για θερμοκρασία εισόδου  $T_{in}=300$  °C είναι 0.4 στην είσοδο και 0.85 στην έξοδο του αντιδραστήρα.

Στο Διάγραμμα 8 παρουσιάζεται η επίδραση των εσωτερικών φαινομένων μεταφοράς μάζας (IM), των εξωτερικών φαινομένων μεταφοράς μάζας (EM) και των εξωτερικών φαινομένων μεταφοράς θερμότητας (EH) στην απόδοση του μονόλιθου για το εύρος των μελετώμενων θερμοκρασιών εισόδου.



**Διάγραμμα 8.** Επίδραση των εσωτερικών φαινομένων μεταφοράς μάζας (IM), των εξωτερικών φαινομένων μεταφοράς μάζας (EM) και των εξωτερικών φαινομένων μεταφοράς θερμότητας (EH) στην απόδοση του μονόλιθου.

Από το Διάγραμμα 8 είναι προφανές ότι η επίδραση των εξωτερικών φαινομένων μεταφοράς μάζας και των εξωτερικών φαινομένων μεταφοράς θερμότητας στην απόδοση του μονόλιθου είναι αμελητέα, ενώ τα εσωτερικά φαινόμενα μεταφοράς μάζας περιορίζουν ελαφρώς την μετατροπή του CO.

#### ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η υψηλότερη μετατροπή του CO σε GHSV=45000 h<sup>-1</sup> είναι 45.2% και επιτεύχθηκε για θερμοκρασία εισόδου 500 °C. Η μετατροπή του NO είναι σχεδόν πλήρης στις θερμοκρασίες εισόδου χαμηλότερες από 225 °C. Η μέγιστη θερμοκρασιακή αύξηση στον μονόλιθο μεταξύ εισόδου και εξόδου είναι 42 °C. Τα εσωτερικά φαινόμενα μεταφοράς μάζας ελαφρώς περιορίζουν την μετατροπή του CO, ενώ τα εξωτερικά φαινόμενα μεταφοράς μάζας και θερμότητας δεν επιδρούν στην απόδοση του μονόλιθου.

#### ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η εργασία αυτή πραγματοποιήθηκε με χρηματοδότηση του Ερευνητικού Προγράμματος EC No 686086 με τίτλο 'Development of novel, high Performance hybrid TWV/GPF Automotive after treatment systems by raTlonAL design: substitution of PGMs and Rare earth materials'.

#### ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] F. Bertrand, C. Devals, D. Vidal, C. S. dePréval, R. E. Hayesc, Catalysis Today 188 (2012) 80–86.
- [2] L. Yang, G. Tsilomelekis, S. Caratzoulas, D.G. Vlachos, Chem Sus Chem 8 (2015) 1334-1341.