

Введение

Сохранение высоких энергетических и топливно-экономических показателей ДВС при одновременном обеспечении необходимого уровня экологических требований представляет собой одну из наиболее важных проблем современного автомобилестроения. Нейтрализация отработанных газов (ОГ) вне цилиндров двигателя в значительной степени удовлетворяет этим требованиям.

Применение нейтрализатора ОГ обеспечивает выполнение жестких требований существующих и перспективных национальных и международных стандартов. Актуальными остаются вопросы совершенствования конструкции и эффективности работы современного нейтрализатора. Наиболее эффективный способ снижения вредных веществ (ВВ) связан с нейтрализацией ОГ на основе химических реакций окисления и восстановления ВВ.

Катализ (от греч. *katalysis* — разрушение) обеспечивает изменение скорости химических реакций в присутствии особых веществ, вступающих в промежуточное химическое взаимодействие с реагирующими веществами.

Катализатор представляет собой вещество, способствующее эффективному протеканию химической реакции. В процессе химических реакций вещество (атомы) не изменяется и не образует новых соединений. Механизм действия катализатора обусловлен изменением энергии активации химической реакции за счет образования промежуточных соединений.

Производством современных нейтрализаторов заняты ведущие зарубежные концерны Degussa-Wolfgang, EMITEK, Engelchart, BASF, а также отечественные предприятия ОА «Уральский электрохимический комбинат», фирма «Линдо», ООО НПФ «КСН-технологии».

Целью данной работы является создание методологии проектирования и расчета нейтрализатора ОГ нового поколения. Задачами является определение физико-химических реакций современного катализатора, выбор принципиальной и конструктивной схемы нейтрализатора, расчет основных конструктивных параметров, определение объема катализатора, определение активности и селективности каталитических элементов, теоретический анализ систем нейтрализации и классификации систем нейтрализации ОГ.

Порядок проектирования и расчета катализатора ДВС с принудительным воспламенением

Представленная работа содержит теоретические исследования и практические рекомендации по проектированию и расчету каталитических нейтрализаторов нового поколения.

1. Результаты определения и анализа химических реакций.
2. Принципиальную и конструктивную схемы каталитического нейтрализатора бензинового и дизельного двигателей.
3. Результаты расчёта основных конструктивных параметров катализатора.
4. Компьютерное построение графических материалов и результаты расчетно-аналитических исследований.

Результаты расчетно-аналитических исследований оформляются в виде графических материалов и краткой пояснительной записки. Образец выполнения графического материала выполненной работы представлен на рис. 1.3 и 1.4, а результаты расчетно-аналитических исследований приведены в табл. 1.2.

Исходные данные для проектирования и расчета катализатора с принудительным воспламенением

Исходные данные для расчетных и аналитических исследований основных параметров каталитического нейтрализатора приведены в табл. 1.

Таблица 1

Исходные данные для расчета параметров катализатора

№ задания	Тип и схема ДВС	Параметры V_h, N_e, g_e, G_T	$\eta_{\text{нейт}}$	$W_{\text{мс}}$	δ , толщина стенок канала, мк	Материал, кол-во, форма блока			λ -зонд	
						к, м	п	п, кв, ц, о, в	к	т
1	Б									
2	Г									
N										

где Б — бензиновый двигатель; Г — газовый; V_h — рабочий объем ДВС, л; N_e — номинальная эффективная мощность двигателя, кВт; G_T — часовой расход топлива, кг/ч; g_e — удельный эффективный расход топлива, г/кВт.ч; $\eta_{\text{нейт}}$ — максимальное аэрогидравлическое сопротивление катализатора, кПа; $W_{\text{мс}}$ — объемная массовая скорость, 1/ч; δ_k — толщина стенок канала, мк; к — керамика; м — металл; п — прямоугольная; кв — квадрат; ц — цилиндрическая; о — эллипс (овал); в — волна; т — титан

Дополнительные исходные материалы для расчета нейтрализатора современных дизелей приведены во втором разделе настоящей работы.

1 Система нейтрализации ОГ двигателей с искровым зажиганием

1.1. Виды и классификация нейтрализаторов

В зависимости от принципа работы различают термический, каталитический и жидкостной тип нейтрализатора [1].

Термический (пламенный) нейтрализатор представляет собой реакционную камеру сгорания, в которой при температуре $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ происходит окисление CO и C_mH_n .

Жидкостные нейтрализаторы (ЖН) являются первыми аппаратами в истории обезвреживания ОГ транспортных двигателей. Применяют на горных машинах подземного назначения и во взрывоопасных шахтах. В качестве основного реагента используют воду или водные растворы химических веществ. ОГ пропускает через раствор химического реагента. ЖН эффективно поглощает сажу, бенз(а)пирен, окислы серы и формальдегид. Процесс нейтрализации осуществляют при температуре ОГ $40\text{...}80\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Каталитический нейтрализатор (КН) обеспечивает протекание окислительно-восстановительных химических реакций (бифункциональные катализаторы). Восстановление NO_x до образования N_2 происходит при наличии высокого содержания CO в ОГ. КН оснащены все современные автомобили.

Каталитический нейтрализатор обеспечивает снижение C_mH_n , CO и NO_x при $\alpha = 1$. Такие нейтрализаторы называются трехкомпонентными. Окислительные нейтрализаторы являются двухкомпонентными, обеспечивающие окисление CO и C_mH_n до безвредных CO_2 и H_2O . Окислительными элементами катализатора являются платина или палладий.

Восстановительным компонентом катализатора выбирают и редкоземельный элемент родий, ускоряющий химическую реакцию, отнимающий кислород из NO_x . Оксиды азота преобразуются в безвредный азот.

1.2. Определение физико-химических реакций современного катализатора

Схема нейтрализации ОГ в современном катализаторе приведена на рис. 1.1.

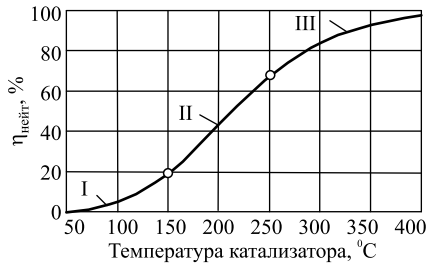


Рис. 1.1. Схема нейтрализации ОГ в современном катализаторе: I — химическая кинетика; II — диффузия; III — массоперенос

Коэффициент нейтрализации (активность катализатора) представляет собой отношение разности между входящей и выходящей концентрациями к концентрации вредных веществ на выходе:

$$\eta_{\text{нейтр}} = \frac{C_{\text{вх}} - C_{\text{вых}}}{C_{\text{вх}}} = \frac{C}{C_{\text{вх}}}, \quad (1.1)$$

где $C_{\text{вх}}$ — концентрация вредных веществ на входе; $C_{\text{вых}}$ — концентрация вредных веществ на выходе; C — разность между входящей и выходящей концентрациями.

Концентрация выброса ВВ на выходе каталитического нейтрализатора может быть представлена зависимостью

$$C_{\text{вых}} = AC_{\text{двс}} + C_{\text{двс}}AC_{\text{двс вх}}e^{-lct}, \quad (1.2)$$

где A — количество ОГ, не подвергающиеся нейтрализации; $C_{\text{двс}}$ — концентрация нейтрализуемого вредного компонента ДВС; l — длина сотового канала, м; c — относительная активная поверхность нейтрализатора; t — температура каталитической поверхности, °C.

Процесс нейтрализации ОГ включает три выраженные области. Первая область представляет участок, лимитируемый законом химической кинетики. Каталитический процесс окисления различных компонентов ОГ обусловлен диффузией молекул ОГ к рабочей поверхности катализатора и их окисление на его поверхности.

Приведенная кривая имеет ярко выраженные три области [2]. Первая область представляет собой участок химической кинетики. Диффузионные процессы в меньшей степени влияют на процессы нейтрализации. При низкой температуре скорость химической реакции слабо зависит от диффузии. Каталитический процесс окисления различных компонентов ОГ обусловлен диффузией молекул ОГ к рабочей поверхности катализатора и их окислением на его поверхности.

Гетерогенная реакция, протекающая на поверхности каталитического элемента, представляет уравнение баланса массы реагирующего компонента и может быть представлена зависимостью

$$V_r dc = k_v C f_{\Pi} dx, \quad (1.3)$$

где V_r — объемный расход ОГ; C — текущая концентрация компонента ОГ, м^3 ; k_v — константа скорости реакции в единице объема; f_{Π} — поперечное сечение потока газа (трубопровода), м^2 ; x — текущее значение координаты по длине слоя катализатора, м .

Температура ОГ оказывает заметное влияние на скорость химических реакций. Увеличение температуры на 10°C скорость химической реакции возрастает в 2...3 раза.

Диффузионные процессы в меньшей степени влияют на процессы нейтрализации. При низкой температуре скорость химической реакции слабо зависит от диффузии. Скорость диффузии можно представить выражением

$$D = dT^2, \quad (1.4)$$

где D — коэффициент диффузии; d — постоянный коэффициент.

Повышение температуры на 10°C увеличивает скорость диффузионных процессов на 3...5%. Различное влияние температуры на каталитические процессы используют для определения параметров лимитирующей их стадии. По мере роста температуры реализуются стадии с более высокой энергией активации.

Каталитический процесс окисления различных компонентов ОГ обусловлен диффузией молекул ОГ к рабочей поверхности катализатора и их окислением на его поверхности. Скорость химической реакции определяется диффузией в порах.

В каналах сложной формы формируются различные течения газа. Мелкомасштабное турбулентное перемешивание влечет более интенсивный перенос вещества у поверхности. На поверхности преобладает молекулярный перенос массы. Коэффициент массообмена (b) можно рассчитать из выражения

$$\frac{1}{b} = \frac{1}{a} + \frac{d}{D}, \quad (1.5)$$

где a — коэффициент турбулентности; d — толщина пограничного слоя; D — коэффициент молекулярной диффузии.

Подобный метод анализа области массопереноса использован при анализе нейтрализатора фирмы «ТОПАС».

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 [3]

$$Z = \frac{dc}{d\tau} = kC_T C_{O_2} = k_0 C_{O_2} e^{-E/RT}, \quad (1.6)$$

где Z — скорость сгорания, моль/(м³/с); $dc/d\tau$ — действительная скорость сгорания моль/(м³/с); k — константа скорости реакции; C_T — концентрация топлива в смеси, %; k_0 — константа скорости реакции стехиометрического (теоретического) уравнения; C_{O_2} — концентрация кислорода, %; E — энергия активации, кДж/моль; R — газовая постоянная, кДж/(моль К); T — температура сгорания рабочей смеси, К.

Энергия активации E , представляющая разность энергий активного комплекса и исходных реагирующих молекул, является основным фактором скорости химического превращения. В первом приближении она пропорциональна величине $\exp(-E/RT)$. Скорость реакции окисления повышается по мере уменьшения E и вследствие экспоненциальной ее зависимости возрастает более значительно при небольшом снижении E .

Содержание $C_m H_n$ и оксидов азота до 50 % за первые 2 мин после пуска холодного ДВС может достигать до 75 % от общего количества выброса ВВ за весь испытательный цикл автомобиля на токсичность ОГ [3].

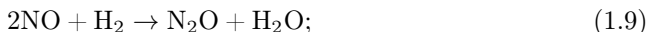
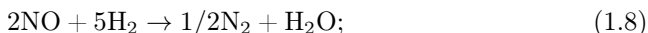
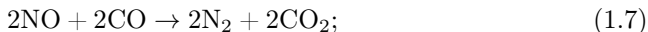
Кинетическая и диффузионная скорости химической реакции при высокой температуре значительно выше скорости массопереноса, являющейся лимитирующей реакцией. Нейтрализатор начинает работать эффективно при достижении температуры 250 °С. Рабочая температура в диапазоне 400...800 °С обеспечивает оптимальные условия для получения максимальной эффективности нейтрализации и повышенного срока службы нейтрализатора. Катализатор становится эффективным при продолжительности контакта с ОГ равной 100...400 мкс.

В результате многостадийных промежуточных химических реакций оксиды азота, серы и углерода разлагаются на нетоксичные молекулы N_2 , O_2 , S и C.

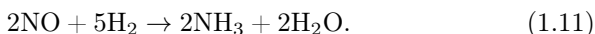
Сущность процессов каталитической нейтрализации заключается во взаимодействии компонентов ОГ между собой или с избыточным O_2 .

Восстановление NO_x окисью углерода может быть представлено

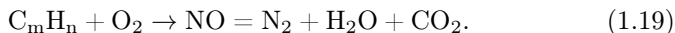
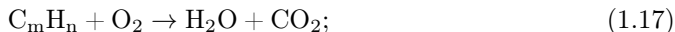
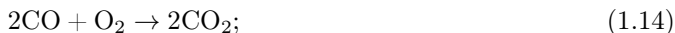
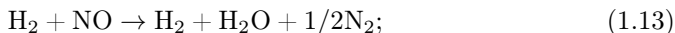
химическими реакциями:



Наличие в ОГ свободного водорода сопровождается протеканием химической реакции.



В окислительном катализаторе протекает ряд побочных химических реакций:



Селективность представляет собой способность КН инициировать определенный химический процесс путем направленного воздействия на отдельные компоненты ОГ. Она обеспечивает активирование только тех реакций между компонентами ОГ и кислородом, в результате которых получают нетоксичные соединения.

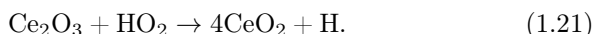
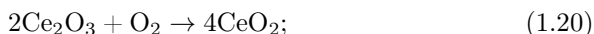
Селективность КН промотирует реакции (1.13), (1.14), (1.7)–(1.12) раньше реакции (1.15). Кроме того, реакции (1.9) и (1.11) должны предшествовать (1.18). Промоторы (лат. *promoveo* — продвигаю) представляют собой вещества (платины, иттрия), добавление которых в небольших количествах к λ -зонду и катализатору увеличивает их активность и селективность.

Скорость химических реакций и выброс ВВ в значительной степени определяется температурным режимом ДВС.

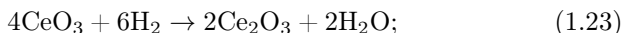
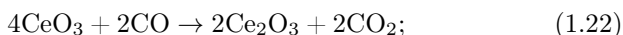
Химические реакции завершаются в течение 100...400 мс. Для успешной их реализации в нейтрализаторе создают восстановительную и окислительную среду при температуре 400...800 °С. При $t < 250$ °С эффективность катализатора невелика, а при $t > 1000$ °С

наступает дезактивация нейтрализатора в результате спекания мелких кристаллов платины, что приводит к разрушению участков платиновой поверхности.

Важным механизмом эффективности работы КН является способность его к накоплению кислорода при участии кислородосодержащего компонента (церия Ce, циркония Zr). Избыточный кислород, участвующий в процессе горения (при $\alpha > 1$), накапливается в нейтрализаторе до определенного уровня насыщения. В дальнейшем если имеется дефицит кислорода ($\alpha < 1$), то он высвобождается в нейтрализаторе, поддерживая реакцию окисления. Свойство накопления кислорода позволяет поддерживать состав смеси в пределах стехиометрического состава. Эта способность нейтрализатора основывается на реакции:



Введение в состав КН церия, аккумулирующего кислород, повышает эффективность катализатора. При наличии в ОГ свободного кислорода он вступает с ним в реакцию, т. е. аккумулирует избыточный кислород. В дальнейшем в восстановительной среде, несмотря на отсутствие свободного кислорода, происходит окисление CO и C_mH_n благодаря накопленному кислороду по схемам:



Новый нейтрализатор автомобиля среднего класса способен запастись до 1250 мг кислорода. При наработке 5000 км количество кислорода уменьшается до 900 мг, а затем его величина при наработке 80 000 км линейно снижается до 800 мг. Неисправный нейтрализатор способен запастись менее 60 мг кислорода.

Первичный (наружный) уровень покрытия вторичного носителя катализатора использует родий для уменьшения NO_x . При контакте с молекулами NO или NO_2 катализатор отрывает азот N из соединения, освобождая азот. Формула процесса восстановления NO:



Окисляющий катализатор уменьшает выбросы несгоревших углеводородов и монооксида углерода путем сжигания их (окисления)