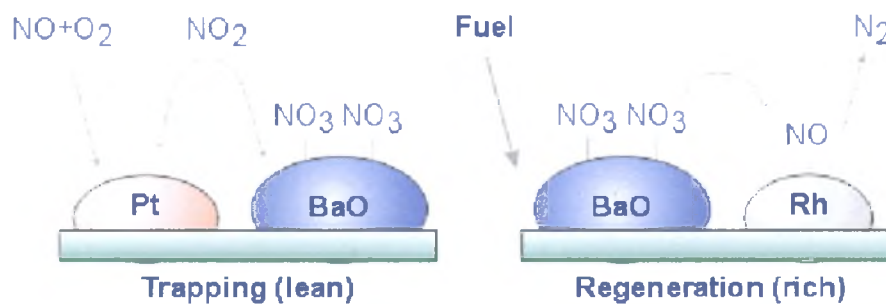




## ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ



*«Μοντελοποίηση Παγίδων Οξειδίων του Αζώτου  
(NO<sub>x</sub> traps):*

*Διερεύνηση σχημάτων αντιδράσεων και  
κινητικών παραμέτρων*

Εκπονητής:

Δημήτριος Κ. Φελέκης

Επιβλέπων:

Καθ. Α. Μ. Σταματέλλος

•Βόλος, Ιούλιος 2005



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ  
ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗΣ & ΠΛΗΡΟΦΟΡΗΣΗΣ  
ΕΙΔΙΚΗ ΣΥΛΛΟΓΗ «ΓΚΡΙΖΑ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ»**

Αριθ. Εισ.: 4528/1  
Ημερ. Εισ.: 15-07-2005  
Δωρεά: Συγγραφέα  
Ταξιθετικός Κωδικός: ΠΤ – ΜΜΒ  
2005  
ΦΕΛ

## **Ευχαριστίες**

Ένας κύκλος ολοκληρώθηκε, κάποιος άλλος αρχίζει. Με την παρούσα εργασία γράφεται ο επίλογος της πενταετούς φοίτησης μου στο τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών Βιομηχανίας του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας. Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω του ανθρώπους που με βοήθησαν όλα αυτά τα χρόνια εντός και εκτός Πανεπιστημίου.

- ❖ Τους γονείς μου και τα αδέρφια μου για την αμέριστη και πολύπλευρη συμπαράστασή τους αλλά και για τις πολύτιμες συμβουλές τους στη μέχρι τώρα ζωή μου.
- ❖ Τον Επιβλέποντα Καθηγητή μου κ. Α. Μ. Σταματέλλο για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε, τις σημαντικές γνώσεις που μου μετέδωσε αλλά και τις πολύτιμες συμβουλές του σε θέματα επαγγελματισμού.
- ❖ Σε όλους τους Καθηγητές του Τμήματος για τις πολύτιμες γνώσεις που μου μετέδωσαν.
- ❖ Τα μέλη του Ε.Θ.Θ.Μ. Τον Υποψήφιο Διδάκτωρα και φίλο, Γεώργιο Κωσταντά χωρίς τη βοήθεια του οποίου η εργασία αυτή θα ήταν πολύ διαφορετική. Ο Γιώργος αφιέρωνε καθημερινά χρόνο για να με βοηθήσει στην επίλυση αποριών επί της διπλωματικής αλλά και για να μου μεταφέρει χρήσιμες επιστημονικές γνώσεις. Τον Γεώργιο Ποντικάκη πάνω στη διατριβή του οποίου στηρίχτηκε η παρούσα εργασία. Την Ολυμπία Ζόγου και τον Γεώργιο Στρατάκη για τη βοήθεια τους σε επιστημονικά ζητήματα. Τους απόφοιτους απο το Τμήμα Α. Σισμανίδη και Σ. Ζεϊμπέκη για τη συνεργασία τους σε διάφορες φάσεις.
- ❖ Τους καλούς μου φίλους Σ. Γαϊτανάρο, Μ. Τσάρκα, Κ. Βάσσο, Ζ. Δουλγεράκη, Ζ. Ζησκάτα που στάθηκαν δίπλα μου στις δύσκολες στιγμές αλλά και στις πολύ ευχάριστες. Εύχομαι καλη σταδιοδρομία σε όλους και να συνεχίσουμε να τα λέμε...
- ❖ Τους φίλους απο το Τμήμα Μ.Μ.Β., αυτούς που αποφοίτησαν απο το Τμήμα Μ.Χ.Π.Α αλλά και αυτούς στην Άρτα και τη Μηλίνα για όσα απλόχερα μου πρόσφεραν.

Σας ευχαριστώ όλους.

*Στη μνήμη του Άρη και της Λένας...*

## Συμβολισμοί

OSC	oxygen storage capacity
NOSC	NO <sub>2</sub> storage capacity
$\Psi_{OSC}$	oxygen stored/ oxygen storage capacity
$\Psi_{NOSC}$	NO <sub>2</sub> stored/ NO <sub>2</sub> storage capacity
$\lambda$	$(A/F)_{actual}/(A/F)_s$

## Συντομεύσεις

meas	measured	μετρούμενα
comp	computed	υπολογιζόμενα
regen	regeneration	αναγέννηση
stor	storage	αποθήκευση
decomp	decomposition	θερμική διάσπαση

Ευχαριστίες	1
Συμβολισμοί	3
Συντομεύσεις	3
Περιεχόμενα	4
Κεφάλαιο 1	6
Εισαγωγή	6
1.1 Ο έλεγχος της ρύπανσης στα αυτοκίνητα	6
1.2 Κταλυτικοί μετατροπείς	9
1.3 Βασικός μηχανισμός NO <sub>x</sub> traps	11
1.4 Περιγραφή μοντέλου	14
1.4.1 Μετάδοση θερμότητας και μάζας	15
1.4.2 Σχήμα Αντιδράσεων	17
1.4.3 Καθορισμός κινητικών παραμέτρων (tuning)	20
1.5 Σημείο εκκίνησης και συνεισφορά	22
Κεφάλαιο 2	26
Σημείο εκκίνησης	26
2.1 Cycle 667	28
2.2 Cycle 668	34
2.3 Cycle 669	37
2.4 Σύνοψη	40
Κεφάλαιο 3	42
Στάδιο προσρόφησης	42
3.1 Οξειδωση NO	42
3.2 Προσρόφηση NO <sub>2</sub>	44
Κεφάλαιο 4	47
Στάδιο εκρόφησης	47
4.1 <b>Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+CO→BaO+2NO<sub>2</sub>+CO<sub>2</sub></b>	49
4.2 <b>Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+3CO → BaO+2NO+3CO<sub>2</sub></b>	53
4.3 <b>Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+5CO → BaO+N<sub>2</sub>+5CO<sub>2</sub></b>	57
4.4 Θερμική διάσπαση	61
4.4.1 Θερμική διάσπαση & Αντίδραση (4.1)	63
4.4.2 Θερμική διάσπαση & Αντίδραση (4.2)	67
4.4.3 Θερμική διάσπαση & Αντίδραση (4.3)	70
4.5 Σύνοψη	74

Κεφάλαιο 5	77
Αποτελέσματα	77
5.1 Cycle 667	78
5.2 Cycle 668	87
5.3 Cycle 669	96
5.4 Σύνοψη και συμπεράσματα	105
5.5 Προτάσεις για το μέλλον	106

# Κεφάλαιο 1

## Εισαγωγή

Η συνεχώς αυξανόμενη έμφαση που δίνεται στην ποιότητα του ατμοσφαιρικού αέρα, καθώς και η τάση για τεχνολογίες φιλικές προς το περιβάλλον έχει οδηγήσει στον καθορισμό ορίων εκπομπών των ρύπων. Οι ανεπτυγμένες χώρες και κυρίως οι ΗΠΑ μέσω της EPA (Environmental Protection Agency) αλλά και η Ευρωπαϊκή Ένωση με τις Οδηγίες που εκδίδει, έχουν θεσπίσει νόμους για την μείωση των επιπέδων εκπομπών για ορισμένους ατμοσφαιρικούς ρύπους [b].

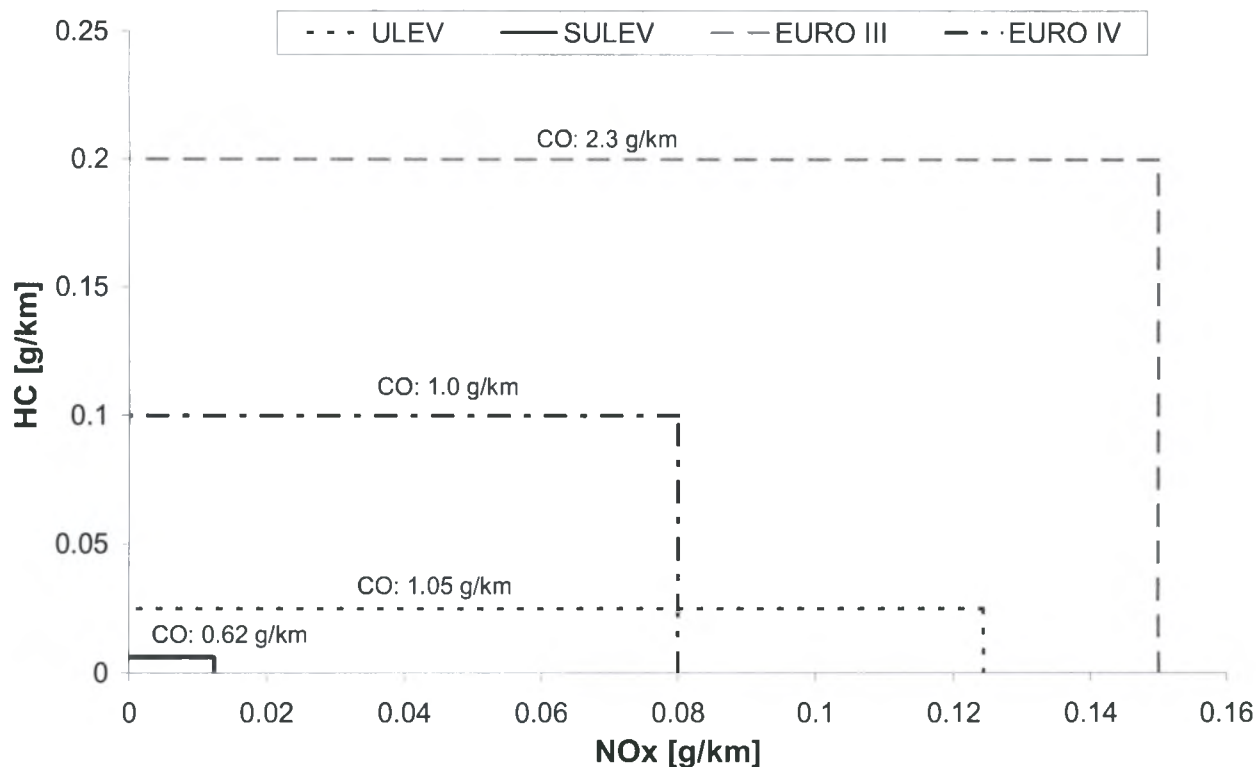
Η απάντηση της αυτοκινητοβιομηχανίας στην ολοένα και αυστηρότερη νομοθεσία ήρθε με την χρησιμοποίηση γραμμών καυσαερίων που έχουν ως πυρήνα καταλυτικούς μετατροπείς. Ένα παράδειγμα καταλυτικού μετατροπέα είναι οι παγίδες οξειδίων του αζώτου (NO<sub>x</sub> traps) που αποτελούν το αντικείμενο μελέτης της παρούσας διπλωματικής.

### 1.1 Ο έλεγχος της ρύπανσης στα αυτοκίνητα

Τα καυσαέρια των μηχανών εσωτερικής καύσης (βενζινοκίνητες αλλά και ντίζελ) περιέχουν μικρές ποσότητες μονοξειδίου του άνθρακα (CO), υδρογονανθράκων (HCs), οξειδίων του αζώτου (NO<sub>x</sub>), οξειδίων του θείου (SO<sub>x</sub>) και σωματιδίων (PM). Τα CO, HCs, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> και (PM) παράγονται από την ατελή καύση του καυσίμου σε συνδυασμό με μικρές ποσότητες λιπαντικού.

Πρώτες οι Η.Π.Α. το 1975 θέσπισαν μέγιστα επιτρεπτά όρια εκπομπών των CO, HC και NO<sub>x</sub>. Αργότερα ακολούθησαν οι Ε.Ε., Ιαπωνία, Αυστραλία. Η νομοθεσία των Η.Π.Α. αλλά και της Ε.Ε. θεωρείται πιο σημαντική και αυστηρή.





**Εικ. 1.1** Εξέλιξη των ορίων εκπομπών. ULEV αποτελεί τη νομοθεσία που ίσχυε για τα επιβατικά μέχρι το 2004 στις ΗΠΑ. Τα νέα όρια καθορίζονται από το SULEV που πρέπει να έχει τεθεί σε ισχύ μέχρι το 2009. Αντίστοιχα στην ΕΕ ισχύει EURO III το οποίο έχει τεθεί σε ισχύ από το 2000 και το EURO IV το οποίο τέθηκε σε ισχύ το 01.2005. [b]

Σύμφωνα με όλες τις νομοθεσίες, οι εκπομπές μετρώνται σε πειράματα που γίνονται σε κινητήρες ή οχήματα με σκοπό να επαληθευτεί η συμμόρφωση αυτών με τα ανώτατα όρια εκπομπών. Από τη νομοθεσία καθορίζονται επίσης και οι μέθοδοι μέτρησης των ρύπων.

Επιβλαβείς ατμοσφαιρικοί ρύποι από τις χώρες αυτές, σύμφωνα με τη νομοθεσία, θεωρούνται οι :

- μονοξείδιο του άνθρακα (CO)
- υδρογονάνθρακες (HCs)
- οξείδια του αζώτου, που αποτελούνται από το μονοξείδιο (NO) και το διοξείδιο (NO<sub>2</sub>). Τα άλλα οξείδια του αζώτου που μπορεί να είναι

παρόντα στα καυσαέρια, όπως το υποξείδιο του αζώτου  $N_2O$ , δεν θεωρούνται επιβλαβή

- σωματίδια (PM).

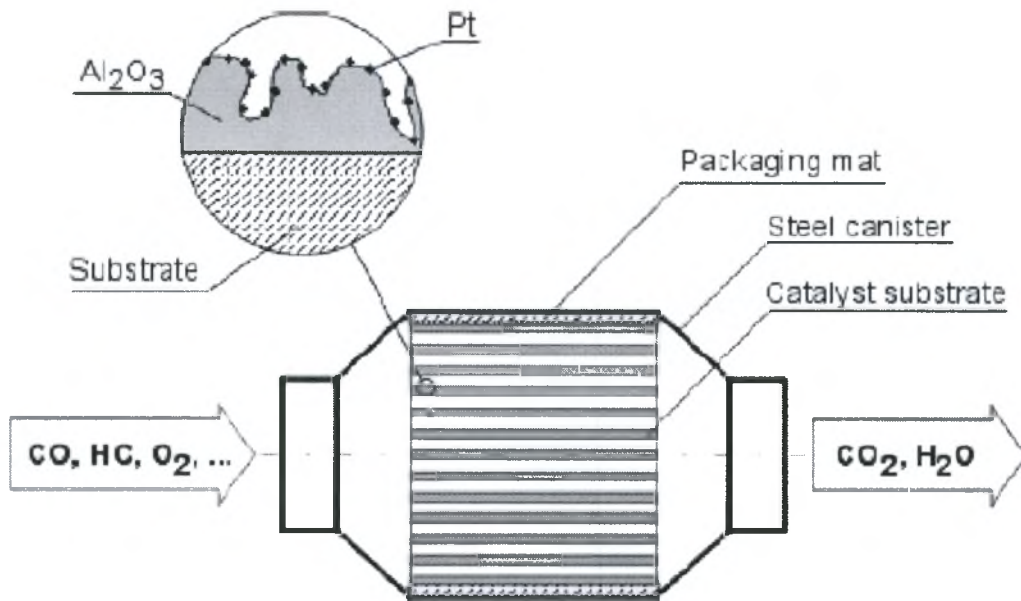
Δεν προβλέπεται μόνο μείωση των εκπομπών των ρύπων αλλά και εισαγωγή διαγνωστικού ελέγχου επί της πλακέτας του αυτοκινήτου (on board diagnostics, OBD) σε συνδυασμό με επαναλαμβανόμενα πειράματα των οχημάτων για να διασφαλισθεί η αποτελεσματική λειτουργία των καταλυτικών συστημάτων.

Στις αρχές τις δεκαετίας του '70 οι κατασκευαστές αυτοκινήτων μπορούσαν να προσαρμόζονται στα ανώτερα επιτρεπτά όρια κάνοντας μόνο κάποιες ρυθμίσεις στη λειτουργία του αυτοκινήτου, κάτι το οποίο δεν κατέστη αρκετό αργότερα, λόγω των αυστηρότερων ορίων. Έτσι η αυτοκινητοβιομηχανία αναγκάστηκε να ερευνήσει και να αναπτύξει κάποια συστήματα αντιρύπανσης, με το μονολιθικό καταλυτικό μετατροπέα να αποτελεί το κρίσιμο στοιχείο στην πλειοψηφία αυτών.

Αρχικά μελετήθηκε ως τριοδικός καταλύτης (3WCC) αλλά και ως οξειδωτικός καταλύτης ντίζελ (DOC) που χρησιμοποιήθηκε για την οξείδωση του CO και των HC σε καυσαέρια ντίζελ κινητήρων. Στις μέρες μας η τεχνολογία έχει προχωρήσει σε τέτοιο σημείο ώστε να καλύψει τις απαιτήσεις της νομοθεσίας για οχήματα πολύ χαμηλών εκπομπών. Εκτός από τους 3WCC και DOC και άλλα συστήματα μελετώνται και εφαρμόζονται στα σύγχρονα οχήματα, όπως:

- τα φίλτρα σωματιδίων (DPFs) που χρησιμοποιούνται για την απαγωγή σωματιδίων από τις εκπομπές ντίζελ μηχανών
- τους lean- $NO_x$  καταλύτες (ή de $NO_x$ ) για τις εκπομπές οξειδίων του αζώτου ( $NO_x$ ), και
- τις παγίδες  $NO_x$  για μηχανές ντίζελ αλλά και βενζίνης GDI.

## 1.2 Καταλυτικοί μετατροπείς



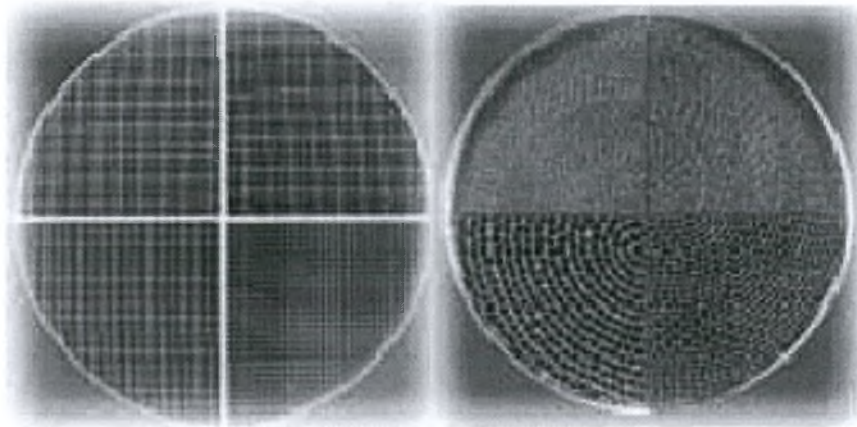
**Εικ. 1.2** Τυπικός καταλυτικός μετατροπέας όπως τοποθετείται στην εξαγωγή του οχήματος. Αποτελείται από το μεταλλικό περίβλημα, το μονωτικό υλικό και το μονόλιθο. Στο υπόστρωμα του μονόλιθου τοποθετείται η καταλυτική επίστρωση, που αποτελείται από πολύτιμα μέταλλα, υλικά αποθήκευσης χημικών στοιχείων και σταθεροποιητές

Ο μονολιθικός καταλυτικός μετατροπέας είναι ένας χημικός αντιδραστήρας που βρίσκεται στη γραμμή καυσαερίων των αυτοκινήτων. Σκοπός του είναι να απάγει τους ρύπους και να τους μετατρέπει σε αβλαβείς ως προς το περιβάλλον ενώσεις.

Ένας τυπικός καταλυτικός μετατροπέας φαίνεται στην Εικ. 1.2. Το κυρίως μέρος του είναι το υπόστρωμα (substrate) το οποίο αποτελείται από μικρά, παράλληλα ως προς την αξονική διεύθυνση κανάλια (ή κελιά). Το υλικό κατασκευής του υποστρώματος είναι κεραμικό αλλά και σε μερικές περιπτώσεις μεταλλικό. Τα δύο είδη υποστρωμάτων φαίνονται στην Εικ.1.3.

Για τις εφαρμογές στην αυτοκινητοβιομηχανία χρησιμοποιούνται συνήθως μετατροπείς πυκνότητας 400 κελιών αν τετραγωνική ίντσα (cps<sub>i</sub>),

με εκείνους των 600 cpsi να χρησιμοποιούνται ολοένα και περισσότερο σε εφαρμογές βενζινοκινητήρων. Υποστρώματα με πυκνότητα 900 και 1200 cpsi έχουν δοκιμαστεί ήδη [10] σε επιβατικά αυτοκίνητα με πολύ καλά αποτελέσματα όσον αφορά την απόδοση τους. Ένας γενικός κανόνας είναι ότι η αύξηση στην πυκνότητα των κελιών αποφέρει επιβάρυνση στην κατανάλωση καυσίμου του οχήματος, το οποίο αποτελεί και ένα από τα αντικείμενα βελτιστοποίησης του συστήματος εξαγωγής ανά όχημα.



**Εικ. 1.3** Κεραμικός (αριστερά) και μεταλλικός (δεξιά) μονόλιθος με τέσσερις διαφορετικές πυκνότητες κελιών (400, 600, 900, 1200 cpsi)

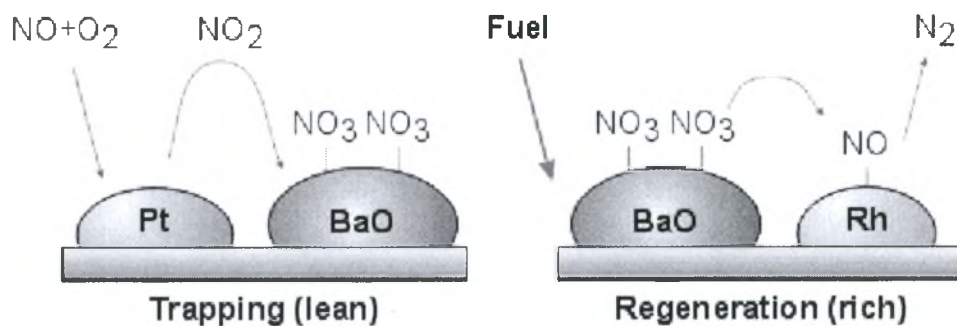
Παρόλο που το υπόστρωμα είναι ένα από τα βασικά μέρη του καταλύτη δεν έχει δραστηριότητα από μόνο του. Η λειτουργία του είναι να παρέχει όσο το δυνατόν μεγαλύτερη γεωμετρική επιφάνεια εναλλαγής μεταξύ του καυσαερίου και του ενεργού μέρους του καταλύτη που είναι ο μανδύας του (washcoat).

Ο μανδύας είναι μια επίστρωση που αποτελείται από πορώδη ανόργανα οξειδία όπως γ-αλουμίνα ( $Al_2O_3$ ), Δημήτρια ( $CeO_2$ ) και ζirkόνια ( $ZrO_2$ ). Καταλύτες ευγενών μετάλλων όπως πλατίνα(Pt), παλλάδιο (Pd) και ρόδιο (Rh) εναποθέτονται μέσα στους πόρους του μανδύα. Τα καυσαέρια ρέουν μέσα στα κανάλια του καταλύτη και διαχέονται μέσω των πόρων του μανδύα όπου και λαμβάνουν χώρα ετερογενής καταλυτικές αντιδράσεις.

### 1.3 Βασικός μηχανισμός NO<sub>x</sub> traps

Ο βασικός μηχανισμός των παγίδων NO<sub>x</sub> συνίσταται στην προσρόφηση και αποθήκευση των NO<sub>x</sub> στον μανδύα του καταλύτη σε συνθήκες φτωχού μίγματος ( $\lambda > 1$ ) και στην απελευθέρωσή τους (εκρόφηση) σε συνθήκες πλούσιου μίγματος ( $\lambda < 1$ ) και αυξημένες θερμοκρασίες. Τα NO<sub>x</sub> που απελευθερώνονται ανάγονται σε άζωτο όπως ακριβώς και στον 3WCC, ο οποίος χρησιμοποιείται ευρέως στα βενζινοκίνητα αυτοκίνητα στοιχειομετρικής καύσης.

Η προσρόφηση και εκρόφηση συνδέεται κυρίως με τη λειτουργία του οχήματος. Η εκρόφηση με τη συνοδευόμενη μετατροπή των καυσαερίων, γνωστή και ως αναγέννηση, συμβαίνει κατά τη διάρκεια πλούσιου μίγματος αέρα-καυσίμου. Με τα μοντέρνα ηλεκτρονικά συστήματα ελέγχου της



**Εικόνα 1.4** Μηχανισμός προσρόφησης/εκρόφησης NO<sub>x</sub> traps [a]

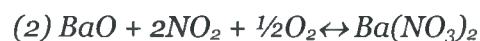
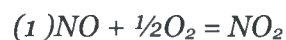
παροχής καυσίμου είναι πλέον εφικτό να εμπλουτιστεί το μίγμα αέρα-καυσίμου για να πραγματοποιηθεί ελεγχόμενη αναγέννηση της παγίδας NO<sub>x</sub>.

Ο μηχανισμός της προσρόφησης/εκρόφησης των παγίδων NO<sub>x</sub> φαίνεται στην Εικ. 1.4. Ο μανδύας του καταλύτη συνδυάζει τρία διαφορετικά συστατικά :

- 1) έναν οξειδωτικό καταλύτη, για παράδειγμα Pt (πλατίνα)
- 2) ένα μέσο απορρόφησης, για παράδειγμα BaO (οξείδιο του Βαρίου) και
- 3) αναγωγικό καταλύτη, για παράδειγμα Rh (ρόδιο)

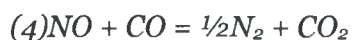
Η διαδικασία προσρόφησης περιλαμβάνει δυο στάδια που περιγράφονται από τις εξισώσεις (1) και (2) και λαμβάνει χώρα σε συνθήκες λειτουργίας φτωχού μίγματος. Οι εκπομπές NO<sub>x</sub> από τους κινητήρες αποτελούνται κυρίως από μονοξείδιο του αζώτου (NO) σε ποσοστό 90-95 %, λόγω της θερμοδυναμικής αστάθειας του μορίου NO<sub>2</sub> στις συνθήκες της γραμμής εξαγωγής του καυσαερίου. Από την άλλη πλευρά οι αλκαλικές γαίες που χρησιμοποιούνται στις παγίδες οξειδίων του αζώτου, μπορούν να αποθηκεύσουν μόνο NO<sub>2</sub>. Για το λόγο αυτό η χρήση ενός οξειδωτικού καταλύτη στην είσοδο της παγίδας είναι επιτακτική.

Στο πρώτο βήμα το NO αντιδρά με τα ενεργά μέρη οξυγόνου του οξειδωτικού καταλύτη για να σχηματίσει NO<sub>2</sub>. Το δεύτερο βήμα περιλαμβάνει την προσρόφηση του NO<sub>2</sub> από το μέσο απορρόφησης με τη μορφή ανόργανων νιτριδίων.



Όταν η μηχανή λειτουργεί σε περίσσεια καυσίμου ή σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες τα νιτρίδια γίνονται θερμοδυναμικά ασταθή και αποσυντίθενται παράγοντας NO ή NO<sub>2</sub> σύμφωνα με την εξίσωση (3).

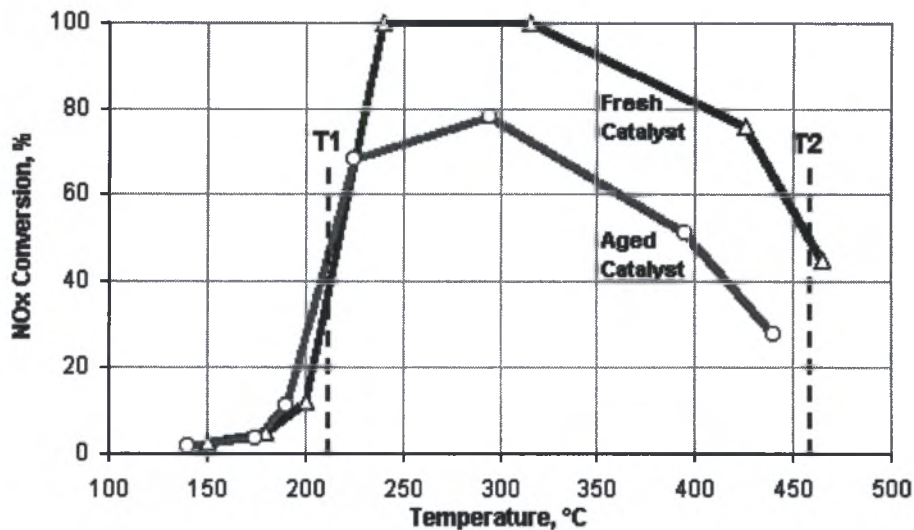
Υπό συνθήκες πλούσιου μίγματος τα οξείδια του αζώτου αυτά ανάγονται από το μονοξείδιο του άνθρακα, το υδρογόνο και τους υδρογονάνθρακες, πάνω στον αναγωγικό καταλύτη. Μια από τις πιθανές αντιδράσεις αναγωγής φαίνεται στην εξίσωση (4)



Το παραπάνω σχήμα αντιδράσεων βοηθάει για την κατανόηση του βασικού χημικού μηχανισμού των παγίδων NO<sub>x</sub>. Μια πιο λεπτομερής ανάλυση θα εμπεριείχε χημικές αντιδράσεις και με άλλα στοιχεία, όπως καρβίδια που μπορεί να σχηματιστούν με αντίδραση ανάμεσα στα νιτρίδια του βαρίου και στο δειοξείδιο του άνθρακα. Επιπρόσθετα, στον καταλύτη λαμβάνουν χώρα

Μοντελοποίηση Παγίδων Οξειδίων του Αζώτου (NO<sub>x</sub> Traps):  
Διερεύνηση Σχημάτων Αντιδράσεων και Κινητικών Παραμέτρων

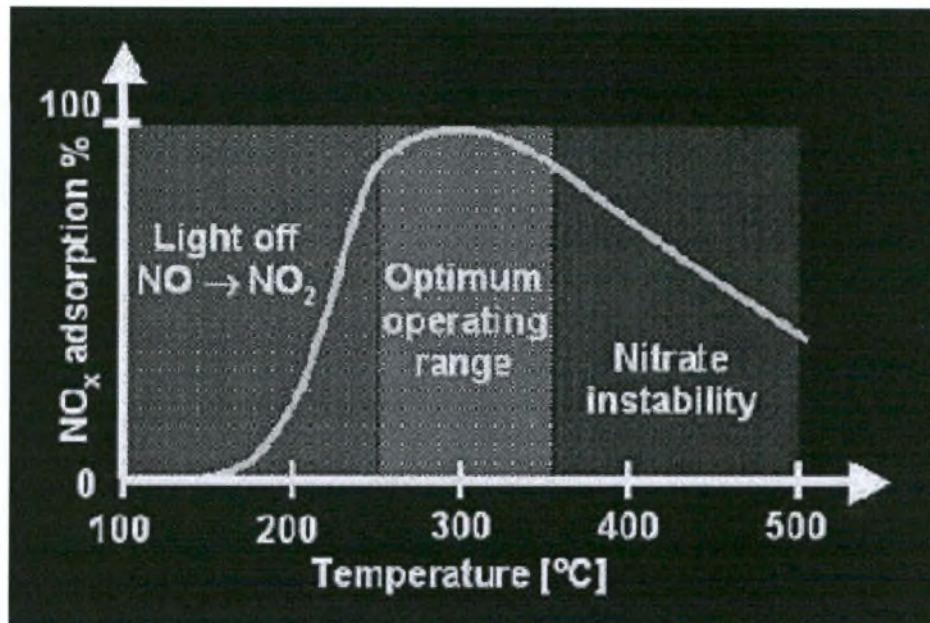
αντιδράσεις με μέρη του θείου που βρίσκονται στα καυσαέρια και των κινητήρων ντίζελ αλλά και των βενζινοκινητήρων.



**Εικόνα 1.5** Παράθυρο λειτουργίας NO<sub>x</sub> traps [a]

Οι παγίδες NO<sub>x</sub> εμφανίζουν μεγάλη αποδοτικότητα μετατροπής σε ποσοστό 80-90% όπως φαίνεται στην Εικ. 1.5. Η καλή λειτουργία της παγίδας NO<sub>x</sub> καλύπτει ένα σχετικά στενό φάσμα θερμοκρασιών (παράθυρο λειτουργίας) που επεκτείνεται περίπου από τους 200 °C έως τους 450-500 °C.

Το κάτω άκρο T<sub>1</sub> καθορίζεται από την ικανότητα του οξειδωτικού καταλύτη να μετατρέπει το NO σε NO<sub>2</sub>, σημείο light off της αντίδρασης αλλά και από την αναγωγή και απελευθέρωση NO<sub>x</sub> (λειτουργία του τριοδικού καταλύτη). Το άνω άκρο T<sub>2</sub> σχετίζεται με την θερμοδυναμική ισορροπία των νιτριδίων που υπόκεινται θερμική διάσπαση σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες, ακόμα και κάτω από συνθήκες φτωχού μίγματος, Εικ. 1.6.



**Εικ. 1.6** Ικανότητα προσρόφησης NO<sub>x</sub> ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Η προσρόφηση ξεκινάει με την έναρξη λειτουργίας της αντίδρασης οξείδωσης του NO σε NO<sub>2</sub> (μπλε περιοχή). Μεγιστοποιείται από 250-350°C (πράσινη περιοχή) και στη συνέχεια μειώνεται λόγω της θερμικής διάσπασης των νιτριδίων (κόκκινη περιοχή)

#### 1.4 Περιγραφή μοντέλου

Η ανάγκη για προσαρμογή στην ολοένα και αυστηρότερη νομοθεσία οδήγησε στη δημιουργία μοντέλων προσομοίωσης της λειτουργίας των καταλυτών. Κατά το σχηματισμό του μοντέλου λαμβάνονται υπ' όψιν τα πολύπλοκα φυσικά (μετάδοση θερμότητας και μάζας) αλλά και χημικά (χημικές αντιδράσεις, προσρόφηση) φαινόμενα τα οποία θα προσεγγίσουμε στη συνέχεια.



### 1.4.1. Μετάδοση θερμότητας και μάζας

Η ροή στα κανάλια του καταλύτη είναι στρωτή για όλο το εύρος των ταχυτήτων των καυσαερίων που καθορίζονται από τον κινητήρα. Ο αριθμός Reynolds κυμαίνεται από 10 (κατάσταση ρελαντί) έως 200 (πλήρες φορτίο). Η ανάπτυξη της ροής ολοκληρώνεται στην είσοδο του καταλύτη και για το λόγο αυτό στο μεγαλύτερο μέρος του μετατροπέα σχηματίζεται στρωτό οριακό στρώμα.

Λόγω του στρωτού οριακού στρώματος λαμβάνει χώρα μοριακή διάχυση από τον κύριο όγκο του καυσαερίου προς το μανδύα μέσω του οριακού στρώματος. Στη συνέχεια το καυσαέριο διαχέεται επιπλέον στους πόρους του μανδύα όπου συγχρόνως προσροφάται ή αντιδρά με τα ενεργά μέρη του καταλύτη. Τα προϊόντα διαχέονται ξανά στην κύρια ροή.

Οι ρυθμοί των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στο μονολιθικό μετατροπέα έχουν εκθετική εξάρτηση από τη θερμοκρασία του υποστρώματος και είναι τύπου Arrhenius. Συνεπώς, ο μετατροπέας δεν είναι πολύ ενεργός στις χαμηλές θερμοκρασίες και η λειτουργία του τότε ονομάζεται κινητικά ελεγχόμενη. Με την αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται και ο ρυθμός των αντιδράσεων. Μετά από μία κρίσιμη θερμοκρασία ο ρυθμός αυξάνεται απότομα με αποτέλεσμα να αναπτύσσονται μεγάλες κλίσεις συγκεντρώσεων μεταξύ του καυσαερίου της κύριας ροής και του αερίου στον μανδύα. Στην περίπτωση αυτή η λειτουργία του μετατροπέα καλείται ελεγχόμενη από τη μεταφορά μάζας, διότι αυτή καθορίζει την αποτελεσματικότητα του καταλύτη. Η κρίσιμη θερμοκρασία μεταξύ των δύο καταστάσεων λέγεται *θερμοκρασία light-off*.

Εξαιτίας των φυσικών και χημικών φαινομένων που λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια της λειτουργίας του καταλύτη εκλύεται θερμότητα. Μετάδοση θερμότητας εξαιτίας των φυσικών φαινομένων έχουμε σε δυο περιπτώσεις. Στην μία περίπτωση η θερμότητα μεταφέρεται από τον μονόλιθο προς το περιβάλλον με τους μηχανισμούς της συναγωγής και της ακτινοβολίας. Ενώ στην άλλη έχουμε Μ.Θ. μεταξύ του καναλιού (στερεή φάση) και του καυσαερίου (αέρια φάση) με συναγωγή και ακτινοβολία, με την τελευταία να θεωρείται αμελητέα. Στη δεύτερη περίπτωση έχουμε επίσης Μ.Θ. εξαιτίας των ενδόθερμων/εξώθερμων χημικών αντιδράσεων.

Όσον αφορά τα κανάλια, το μοντέλο που χρησιμοποιείται είναι ένα μεταβατικό, μονοδιάστατο μοντέλο που αναπτύχθηκε από τον Γ. Ποντικάκη [4] και το οποίο είναι βασισμένο στα μοντέλα των Κολτσάκη et al, 1999[3] και Κολτσάκη & Σταματέλλου, 2004 [4].

Για τη μοντελοποίηση της μετάδοσης θερμότητας και μάζας στο μανδύα του καταλύτη αποφεύγονται οι αναλυτικοί υπολογισμοί οι οποίοι προσθέτουν μεγάλο υπολογιστικό κόστος. Αντί αυτού χρησιμοποιείται η προσέγγιση του *film model* [4]. Σύμφωνα με την τελευταία γίνεται η υπόθεση ότι τα χημικά στοιχεία που βρίσκονται στο καυσαέριο διαχέονται μέσω του οριακού στρώματος στην επιφάνεια αλληλεπίδρασης στερεού-αερίου στον καταλύτη. Εκεί τα χημικά στοιχεία αντιδρούν ή προσροφώνται/εκροφώνται. Επίσης με την προσέγγιση αυτή δεν λαμβάνονται υπόψιν οι κλίσεις συγκέντρωσης λόγω της αντίστασης της διάχυσης αλλά μόνο η αντίσταση στη μεταφορά μάζας που υπάρχει στο οριακό στρώμα. Τα παραπάνω ισχύουν για την αέρια φάση. Για τα στερεά χημικά στοιχεία γίνεται ένα δεύτερο ισοζύγιο μάζας όπου εισάγεται και ο όρος του συντελεστή αποθήκευσης οξυγόνου (Oxygen Storage Capacity, OSC). Αυτό γίνεται με τη βοηθητική ποσότητα  $\psi$ .

$$\psi = \frac{\text{molesCeO}_2}{\text{molesCeO}_2 + 2 \times \text{molesCe}_2\text{O}_3}$$

Αντίστοιχος συντελεστής χρησιμοποιείται και για τις παγίδες NO<sub>x</sub> (NO<sub>2</sub>SC) με τη χρήση αντίστοιχης βοηθητικής ποσότητας  $Y$

$$Y = \frac{\text{molesBa(NO}_3)_2}{\text{molesBaO} + \text{molesBa(NO}_3)_2}$$

### 1.4.2. Σχήμα Αντιδράσεων

Ο στόχος αυτού του μέρους της μοντελοποίησης είναι διπλός. Αποτελείται από την αναγνώριση και την περιγραφή των χημικών αντιδράσεων που συμβαίνουν στο μανδύα του καταλύτη μεταξύ των ενεργών μερών του και του καυσαερίου. Σημαντικό ρόλο παίζει και η μελέτη των φαινομένων προσρόφησης και αποθήκευσης.

Η μελέτη των χημικών φαινομένων γίνεται με δύο ανταγωνιστικούς τρόπους. Έναν απλοποιημένο με φαινόμενες όπου έχουμε αποσύζευξη των φαινομένων και η αντίδραση θεωρείται ενός βήματος χωρίς ενδιάμεσες αλληλεπιδράσεις. Στη συγκεκριμένη περίπτωση στόχος είναι η μοντελοποίηση της συσκευής.

Από την άλλη έχουμε έναν περισσότερο σύνθετο τρόπο με λεπτομερείς αντιδράσεις. Στόχος είναι η επεξήγηση και η εμβάθυνση στους χημικούς μηχανισμούς κάτι που αυξάνει το υπολογιστικό κόστος.

Αφού καθοριστεί το σχήμα των αντιδράσεων επιλέγεται και η μαθηματική έκφραση του ρυθμού με τον οποίο συμβαίνει η αντίδραση ως συνάρτηση των τοπικών συνθηκών στο μανδύα. Για τη λεπτομερή περιγραφή χρησιμοποιούνται εκφράσεις τύπου Arrhenius.

$$r_i = A_i e^{-\frac{E_{ai}}{RT}} \prod_j C_j^{\alpha_j}$$

Ενώ για τις φαινόμενες χρησιμοποιούνται πιο πολύπλοκες εκφράσεις, είτε πλήρως εμπειρικές είτε βασισμένες στον τύπο Langmuir-Hinshelwood με την προσθήκη κάποιων εμπειρικών όρων [5],[6],[7].

$$r_i = \frac{A_i e^{-\frac{E_A}{RT}} C_i^{\alpha_i} C_j^{\beta_j}}{\left(1 + K_i e^{-\frac{\Delta H_i}{RT}} C_i + K_j e^{-\frac{\Delta H_j}{RT}} C_j\right)^{n_i} \left(1 + K_k e^{-\frac{\Delta H_k}{RT}} C_k\right)^{n_k}}$$

Οι όροι του παρονομαστή στόχο έχουν να λάβουν υπόψη δευτερεύοντα φαινόμενα από παρεμποδίσεις χημικών στοιχείων και ανταγωνιστικών αντιδράσεων τα οποία περιγράφονται αναλυτικά στην λεπτομερή μοντελοποίηση. Στην Εικ. 1.7 φαίνεται η λεπτομερής περιγραφή της αντίδρασης  $2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$  από τους Mukadi & Hayes [9]. Παρατηρείται ότι η αντίδραση χωρίζεται σε 10 επιμέρους βήματα σε καθένα από τα οποία αντιστοιχίζεται και ένας ρυθμός. Οι ρυθμοί περιγράφονται με τη βοήθεια του νόμο του Arrhenius όπως απεικονίζεται στη δεξιά στήλη της παρακάτω εικόνας.

**Table 3**  
Elementary steps in CO oxidation

1	$CO + * \xrightleftharpoons[k_1^b]{k_1^f} CO^*$	$r_1 =$ $k_1^f C_{CO} \theta_* - k_1^b \theta_{CO}$
2	$O_2 + * \xrightleftharpoons[k_2^b]{k_2^f} O_2^*$	$r_{2,3} = k_2^f C_{O_2} \theta_*$
3	$O_2^* + * \xrightarrow{k_3} 2O^*$	$r_{2,3} = k_2^f C_{O_2} \theta_*$
4	$CO^* + O^* \xrightarrow{k_4} CO_2 + 2^*$	$r_4 = k_4 \theta_{CO} \theta_O$
5	$CO + O^* \xrightleftharpoons[k_5^b]{k_5^f} OCO^*$	$r_5 =$ $k_5^f C_{CO} \theta_O - k_5^b \theta_{OCO}$
6	$OCO^* \xrightarrow{k_6} CO_2 + *$	$r_6 = k_6 \theta_{OCO}$
7	$O_2 + s \xrightleftharpoons[k_7^b]{k_7^f} O_2s$	$r_{7,8} = k_7^f C_{O_2} \xi_s$
8	$O_2s + s \xrightarrow{k_8} 2Os$	$r_{7,8} = k_7^f C_{O_2} \xi_s$
9	$CO^* + Os \xrightarrow{k_9} CO_2 + s + *$	$r_9 = k_9 \theta_{CO} \xi_O$
10	$CO_2 + \gamma \xrightleftharpoons[k_{10}^b]{k_{10}^f} CO_2\gamma$	$r_{10} =$ $k_{10}^f C_{CO_2} \delta_* - k_{10}^b \delta_{CO_2}$

**Εικ. 1.7.** Λεπτομερής περιγραφή της αντίδρασης οξειδωσης του CO από τους Mukadi & Hayes [9]. Χωρίζεται σε δέκα ενδιάμεσες αντιδράσεις καθεμία από τις οποίες έχει και ένα ρυθμό  $r_i$  που περιγράφεται από το νόμο του Arrhenius.

Οι κινητικές των αντιδράσεων δεν μπορούν να καθοριστούν εκ των προτέρων και δεν είναι ίδιες για όλους τους καταλύτες. Αυτό συμβαίνει διότι μεγάλο μερίδιο στη συμπεριφορά του καταλύτη έχει η χημική σύνθεση των καυσαερίων, η μέθοδος προετοιμασίας του και τέλος η κατάσταση του. Ο ίδιος καταλύτης συμπεριφέρεται πολύ διαφορετικά ύστερα από μερικές ώρες λειτουργίας.

Για να ξεπεραστούν οι παραπάνω δυσκολίες χρησιμοποιούνται σχήματα με φαινόμενες αντιδράσεις στα οποία έχει γίνει προσθήκη εμπειρικών εκφράσεων για το ρυθμό των αντιδράσεων. Οι εκφράσεις είναι ημι-εμπειρικές συναρτήσεις χαρακτηριστικών ποσοτήτων για τη συμπεριφορά του καταλύτη, όπως θερμοκρασία και συγκέντρωση χημικών στοιχείων. Για τον προσδιορισμό τους γίνεται *fitting* σε ένα σύνολο πειραματικών δεδομένων, αντιπροσωπευτικών της λειτουργίας του καταλύτη σε έναν τυπικό κύκλο οδήγησης.

Για τη μοντελοποίηση της παγίδας  $\text{NO}_x$  χρησιμοποιείται το μοντέλο του 3WCC με την προσθήκη των χημικών αντιδράσεων που απευθύνονται στις σχετικές με τα οξείδια του αζώτου διεργασίες. Το σχήμα αντιδράσεων που χρησιμοποιείται στην παρούσα δουλειά, Πιν 1.1, είναι αυτό που αναπτύχθηκε από τον Γ. Ποντικάκη [4] με την προσθήκη τεσσάρων αντιδράσεων για την οξείδωση, προσρόφηση, εκρόφηση και θερμική διάσπαση των  $\text{NO}_x$ . Στον Πιν. 1.2 βρίσκεται ο συντελεστής παρεμπόδισης  $G_1$ .

### 1.4.3. Καθορισμός κινητικών παραμέτρων (tuning)

Πολύ σημαντικό ρόλο στην αποτελεσματικότητα του μοντέλου κατέχουν οι τιμές των κινητικών παραμέτρων. Για να ελεγχθεί κατά πόσο τα υπολογιζόμενα αποτελέσματα ταιριάζουν με τα μετρούμενα παριστάνονται στο ίδιο γράφημα. Με τον τρόπο αυτό γίνονται ευκολότερα αντιληπτά τα σημεία όπου υστερεί το μοντέλο.

Στην παρούσα διπλωματική, για τον καθορισμό των τιμών των κινητικών παραμέτρων επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθεί το πρόγραμμα *GenOpt* του Πανεπιστημίου του Berkeley, αντί του Darwin (πρόγραμμα βελτιστοποίησης του Ε.Θ.Θ.Μ.) [4]. Πρόκειται για ένα open source πρόγραμμα βελτιστοποίησης γραμμένο σε Java. Σκοπός του είναι η ελαχιστοποίηση της συνάρτησης κόστους που βγαίνει ως έξοδος από πρόγραμμα προσομοίωσης, στη συγκεκριμένη περίπτωση το CATRAN. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί με μοντέλα προσομοίωσης που διαβάζουν τα δεδομένα εισόδου από αρχεία κειμένου (.txt) και εξάγουν τα αποτελέσματα σε αρχεία ίδιου τύπου.

Το GenOpt παρέχει ευχέρεια χρήσης ενός πλήθους αλγορίθμων βελτιστοποίησης. Αυτός που χρησιμοποιήθηκε στη συγκεκριμένη περίπτωση, βάσει οδηγιών του εγχειριδίου χρήσης [8], είναι ο Hybrid Generalized Pattern Search Algorithm with Particle Swarm Optimization Algorithm.

Ο αλγόριθμος PSO είναι επαναληπτικός αλγόριθμος ο οποίος ελέγχει κάποιες πιθανές λύσεις που ονομάζονται σωματίδια (particles). Το σύνολο των πιθανών λύσεων σε κάθε επανάληψη ονομάζεται πληθυσμός (population). Από την άλλη, οι αλγόριθμοι GPS κατασκευάζουν ένα πλέγμα με πιθανές λύσεις, εξετάζοντας συνεχώς τη συνάρτηση κόστους. Όταν δεν υπάρχει διαφοροποίηση στη τιμή της τελευταίας τότε ελαττώνονται οι αποστάσεις μεταξύ των σημείων του πλέγματος για να γίνει πιο λεπτομερής αναζήτηση. Η υβριδική χρήση των δύο αλγορίθμων αρχίζει χρησιμοποιώντας τον αλγόριθμο PSO πάνω σε πλέγμα με καθορισμένο αριθμό γενεών. Στη συνέχεια γίνεται εκκίνηση του αλγόριθμου GPS χρησιμοποιώντας τις μεταβλητές του σωματιδίου με τη χαμηλότερη τιμή της συνάρτησης κόστους.

Αντίδραση		Ρυθμός
<i>Αντιδράσεις τριοδικού καταλύτη</i>		
1	$2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$	$r_1 = \frac{A_1 e^{-E_1/RT} [CO][O_2]}{G_1}$
2	$CH_{1.8}(fast) + 1.4O_2 \rightarrow CO_2 + 0.9H_2O$	$r_2 = \frac{A_2 e^{-E_2/RT} [CH_f][O_2]}{G_1}$
3	$CH_{1.8}(slow) + 1.4O_2 \rightarrow CO_2 + 0.9H_2O$	$r_3 = \frac{A_3 e^{-E_3/RT} [CH_s][O_2]}{G_1}$
4	$2CO + 2NO \rightarrow 2CO_2 + N_2$	$r_4 = A_4 e^{-E_4/RT} [CO][NO]$
5	$2Ce_2O_3 + O_2 \rightarrow 4CeO_2$	$r_5 = A_5 e^{-E_5/RT} [O_2](1-\psi)$
6	$2Ce_2O_3 + 2NO \rightarrow 4CeO_2 + N_2$	$r_6 = A_6 e^{-E_6/RT} [NO](1-\psi)$
7	$CO + 2CeO_2 \rightarrow Ce_2O_3 + CO_2$	$r_7 = A_7 e^{-E_7/RT} [CO]\psi$
8	$CH_{1.8}(fast) + 3.8CeO_2 \rightarrow$ $\rightarrow 1.9Ce_2O_3 + CO_2 + 0.9H_2O$	$r_8 = A_8 e^{-E_8/RT} [HC_f]\psi$
9	$CH_{1.8}(slow) + 3.8CeO_2 \rightarrow$ $\rightarrow 1.9Ce_2O_3 + CO_2 + 0.9H_2O$	$r_9 = A_9 e^{-E_9/RT} [HC_s]\psi$
<i>Αντιδράσεις παγίδας NO<sub>x</sub></i>		
10	$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$	$r_{10} = A_{10} e^{-E_{10}/RT} [NO][O_2] - \frac{A_{10} e^{-E_{10}/RT}}{e^{-\Delta G_{10}/RT}} [NO_2]$
11	$4NO_2 + O_2 + 2BaO \rightarrow 2Ba(NO_3)_2$	$r_{11} = A_{11} e^{-E_{11}/RT} [NO_2][O_2](1-Y)$
12	$Ba(NO_3)_2 \rightarrow BaO + 2NO_2 + 1/2O_2$	$r_{12} = A_{12} e^{-E_{12}/RT} [NO_2]Y$
13	$Ba(NO_3)_2 + 3CO \rightarrow BaO + 2NO + 3CO_2$	$r_{12} = A_{12} e^{-E_{12}/RT} [CO]Y$

**Πιν 1.1** Σχήμα αντιδράσεων και οι αντίστοιχοι ρυθμοί για τη μοντελοποίηση παγίδας NO<sub>x</sub>

**Πιν. 1.2** Συντελεστής παρεμπόδισης  $G_1$ 

$$G_1 = T(1 + K_1[CO] + K_2[HC])^2(1 + K_3[CO]^2[HC]^2)(1 + K_4[NO]^{0.7})$$

$$K_i = k_i e^{-E_i/RT}, i = 1, \dots, 4$$

όπου:

$$k_1 = 65.5$$

$$k_2 = 2080$$

$$k_3 = 3.98$$

$$k_4 = 4.79 \cdot 10^5$$

$$E_1 = -7990$$

$$E_2 = -3000$$

$$E_3 = -96534$$

$$E_4 = 31036$$

## 1.5 Σημείο εκκίνησης και συνεισφορά

Το σημείο εκκίνησης της παρούσας διπλωματικής περιλαμβάνει τη χρήση του μοντέλου CATRAN για την προσομοίωση της λειτουργίας συσκευής αντιρύπανσης σε γραμμή καυσαερίων αυτοκινήτου που παρουσιάστηκε πιο πάνω. Πρόκειται για το μοντέλο δισδιάστατου μονολιθικού καταλυτικού μετατροπέα στο οποίο χρησιμοποιείται ένα σχήμα αντιδράσεων προσρόφησης, εκρόφησης και αποθήκευσης χημικών στοιχείων. Χρησιμοποιώντας κάθε φορά το κατάλληλο σχήμα αντιδράσεων, το μοντέλο μπορούσε να εφαρμοστεί σε διάφορες συσκευές αντιρύπανσης όπως τριοδικούς καταλύτες (3WCC), οξειδωτικούς καταλύτες ντίτζελ (DOC) και στην παρούσα εργασία σε παγίδες  $NO_x$ . Η αξιοπιστία του μοντέλου είχε ήδη ελεγχθεί και επικυρωθεί με επιτυχία [1,2,3,4]. Στο Κεφ. 2 περιγράφεται λεπτομερώς το αρχικό βήμα της παρούσας δουλειάς.

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι να εφαρμόσει το μοντέλο, που έχει ήδη εφαρμοστεί σε 3WCC [4], στις παγίδες  $NO_x$ .



Κύριοι στόχοι είναι :

- Η διερεύνηση των κατάλληλων σχημάτων αντιδράσεων που θα οδηγήσουν σε ποιοτική πρόβλεψη της λειτουργίας της παγίδας NO<sub>x</sub>
- Η εξεύρεση των τιμών των κινητικών παραμέτρων (tuning) με τη βοήθεια Η/Υ
- Η εφαρμογή του νέου μοντέλου σε περισσότερα πειράματα με σκοπό τον έλεγχο της αξιοπιστίας του.

## Αναφορές

- [1] G. C. Koltsakis, P. A. Konstantinidis, and A. M. Stamatelos. Development and application range of mathematical models for automotive 3-way catalytic converters. *Applied Catalysis B (Environmental)*, 12(2-3): 161-191, 1997.
- [2] G. C. Koltsakis, P. A. Konstantinidis, and A. M. Stamatelos. Three way catalytic converter modeling and applications. *Chemical Engineering Communications*, 153:164, 1998.
- [3] I. P. Kandylas, G. C. Koltsakis, and A. M. Stamatelos. Mathematical modeling of precious metal catalytic converters for diesel NO<sub>x</sub> reduction. *Proc Instn Mech Engrs, Part D: J, Automobile Engineering*, 213:279-292. 1999.
- [4] G. Pontikakis: Modeling, Reaction Schemes and Parameter Estimation in Catalytic Converters and Diesel Filters. PhD Thesis, Mechanical Engineering Dept., University of Thessaly, Volos, June 2003
- [5] C. N. Montreuil, S.C. Williams, and A. A. Adamczyk. Modeling current generation catalytic converters: Laboratory experiments and kinetic parameter optimization-steady state kinetics. *SAE paper 920096*, 1992
- [6] S. E. Voltz, C. R. Morgan, D. Liederman, and S. M. Jacob. Kinetic study of carbon monoxide and propylene oxidation on platinum catalysts. *Industrial Engineering Chemistry- Product Research and Development*, 12:294, 1973
- [7] B. Subramanian and A. Varma. Reaction kinetics on a commercial three-way catalyst: the CO-NO-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system. *Industrial Engineering Chemistry- Product Research and Development*, 24:512-516, 1985
- [8] GenOpt User's Manual Version 2.0.0, Michael Wetter, Simulation Research Group-Lawrence Berkeley National Laboratory, 2004
- [9] L. S. Mukadi and R. E. Hayes, Modelling the three way catalytic converter with mechanistic kinetics using the Newton-Krylov method on a parallel computer. *Computers and Chemical Engineering* 26 (2002) 439-455, May 2000.
- [10] R Domesle, D. Lindner, W Mueller, L. Mussmann, M. Votsmeister, E S. Lox, T. Kreuzer, M. Makino and C. D. Vogt. Application of advanced three-way catalyst

technologies on high cell density ultra thinwall ceramic substrates for future emission legislations.SAE paper 2001-01-0924, 2001

## **Πηγές**

[a] W. Addy Majewski. NOx Adsorbers. [www.dieselnet.com/tech/cat\\_nox-trap.html](http://www.dieselnet.com/tech/cat_nox-trap.html)

[b]Emission Standards( σύνοψη των διεθνών ορίων εκπομπών)

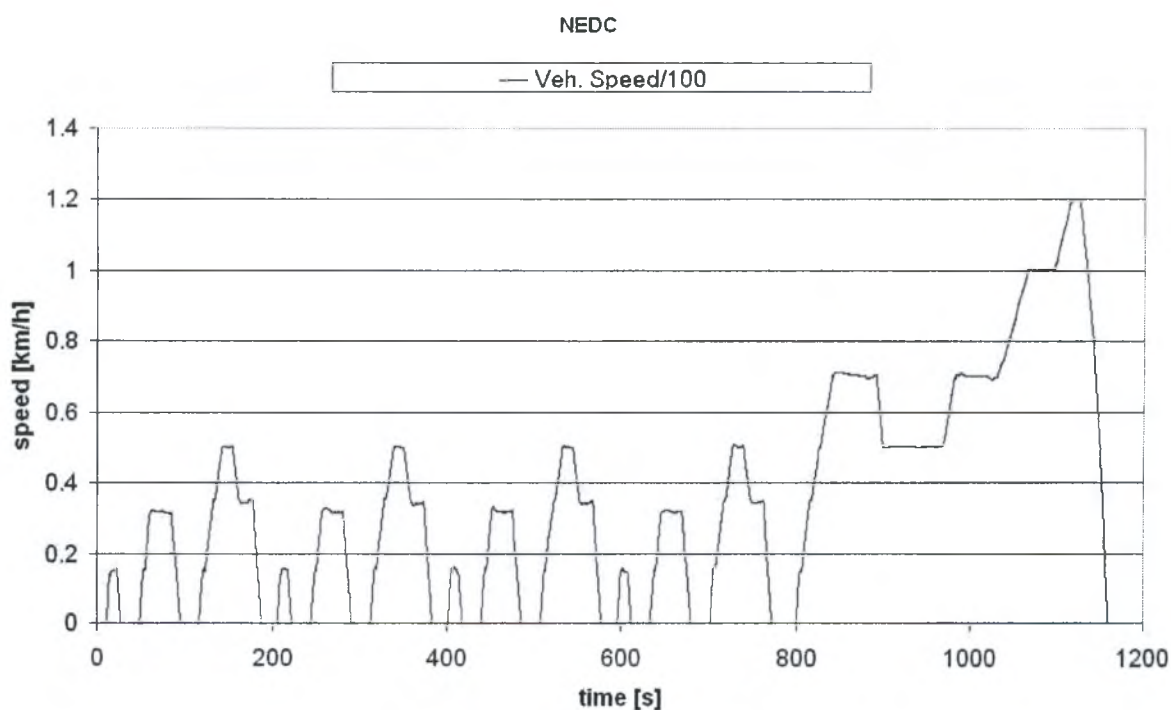
<http://www.dieselnet.com/standards.html>

## Κεφάλαιο 2

### Σημείο εκκίνησης

Το σημείο εκκίνησης της παρούσας διπλωματικής εργασίας περιλαμβάνει την χρήση του μοντέλου CATRAN για την προσομοίωση της λειτουργίας των παγίδων  $\text{NO}_x$ . Το μοντέλο είχε ήδη χρησιμοποιηθεί σε τριοδικούς καταλύτες (3WCC) αλλά και σε φίλτρα σωματιδίων (DPF).

Η εφαρμογή γίνεται σε τρία διαφορετικά πειράματα τα οποία έχουν εκτελεστεί σε βενζινοκινητήρα του Peugeot 406 2.0 lt HDi με προκαταλύτη και παγίδα  $\text{NO}_x$  και σύμφωνα με τον Ευρωπαϊκό Κύκλο Οδήγησης (New European Driving Cycle, Εικ. 2.1). Η διάταξη της γραμμής εξαγωγής είναι παρόμοια με αυτή της Εικ. 2.2



**Εικ. 2.1** New European Driving Cycle (NEDC), σύμφωνα με τον οποίο έχουν εκτελεστεί τα πειράματα που θα χρησιμοποιηθούν για την μελέτη των παγίδων  $\text{NO}_x$

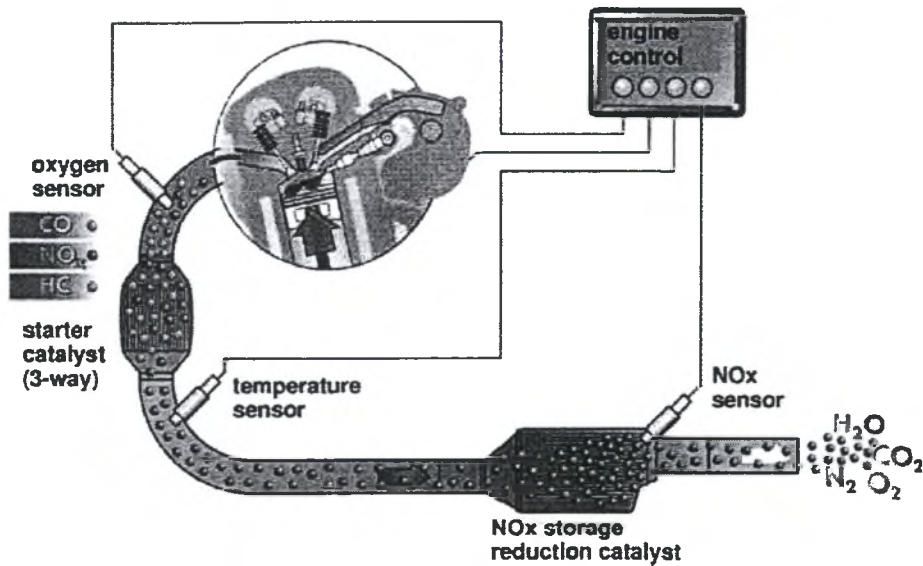
Η επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων έγινε με φύλλα εργασίας MS-EXCEL σύμφωνα με τη μεθοδολογία που περιγράφεται από τους Κωσταντά & Σταματέλλο [1] Τα πειραματικά δεδομένα συγχρονίστηκαν, ελέγχθηκε η αξιοπιστία τους και προέκυψαν τα αρχεία εισόδου για τον κώδικα.

Στον Πιν. 2.1 φαίνεται το σχήμα των έντεκα αντιδράσεων που χρησιμοποιούμε για να προσομοιώσουμε τη λειτουργία της παγίδας NO<sub>x</sub>. Στην δεύτερη στήλη απεικονίζεται ο ρυθμός κάθε αντίδρασης και στην τρίτη στήλη η ενέργεια ενεργοποίησής της.

**Πιν. 2.1** Σχήμα Αντιδράσεων, ρυθμοί αντίδρασης και ενέργεια ενεργοποίησής για το σημείο εκκίνησης

'CO + 1/2 O2 --> CO2'	3.85E+16	90000
'CHa + M5 O2 --> (1-hcco) CO2 + (hcco) CO + a/2 H2O (fast HC)'	8.50E+17	95000
'CHa + M1 O2 --> CO2 + a/2 H2O (slow HC)'	8.50E+15	120000
'CO + NO --> CO2 + 1/2 N2'	8.00E+13	85000
'CO + 1/2 O2(*) --> CO2'	1.43E+09	100000
'HC-FA + O2(*) --> CO + H2O'	1.64E+11	105000
'Ce2O3 + 1/2 O2(*) --> 2CeO2'	1.13E+08	110000
'Ce2O3 + NO --> 2 CeO2 + 1/2 N2'	4.37E+05	115000
'NO + 1/2 O2 --> NO2'	8.00E+15	87000
'2NO2 + 1/2 O2 + BaO --> Ba(NO3)2'	Tunable Parameter	Tunable Parameter
'Ba(NO3)2 + CO --> BaO + 2NO2 + CO2'	Tunable Parameter	Tunable Parameter

Για κάθε κύκλο κάνουμε manual tuning για τους ρυθμούς των αντιδράσεων της αναγέννησης και απορρόφησης (αποθήκευση) της παγίδας (οι δυο τελευταίες αντιδράσεις που φαίνονται παραπάνω) με σκοπό να προσαρμόσουμε τα αποτελέσματα του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα.



Εικ. 2.2 Γραμμή καυσαερίων αυτοκινήτου (πηγή:FSI, Volkswagen AG)

## 2.1 Cycle 667

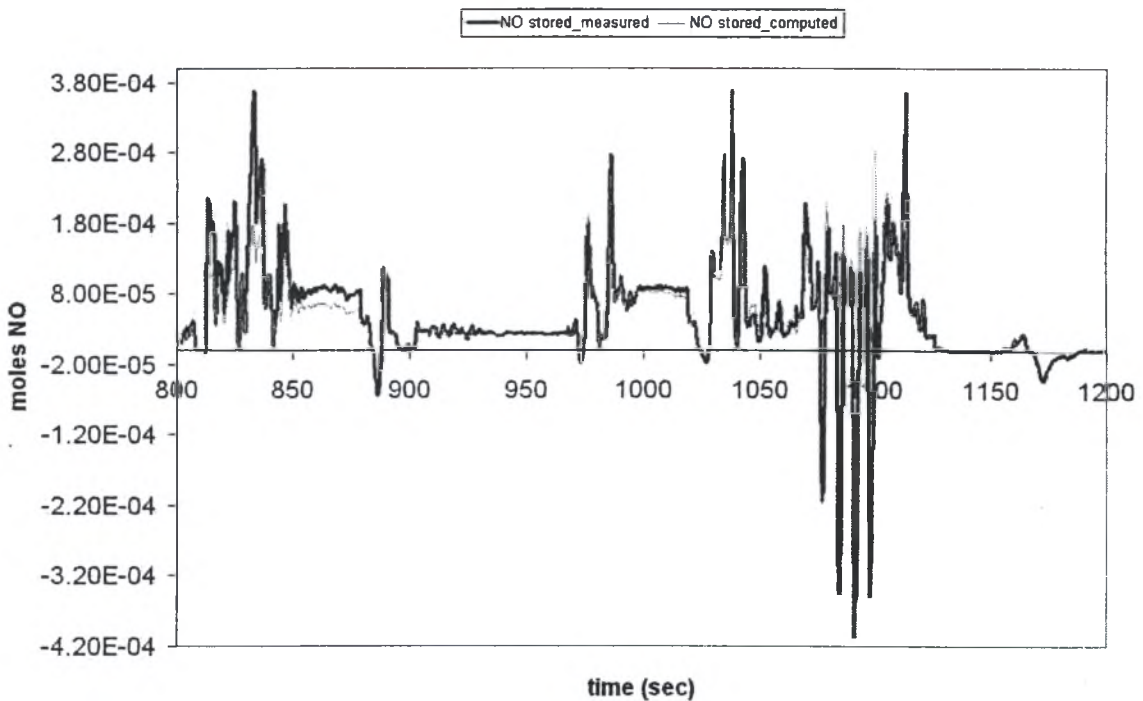
Στον κύκλο 667 έχουμε στοιχειομετρικό μίγμα για τα πρώτα 190 sec, από τα 190 έως τα 1020 sec φτωχό ως προς το καύσιμο μίγμα και πάλι στοιχειομετρικό έως το τέλος του κύκλου στα 1200 sec. Χρησιμοποιούμε τους παρακάτω ρυθμούς αντίδρασης για την αναγέννηση και την αποθήκευση αντίστοιχα.



Πιν. 2.2 Τιμές ρυθμιζόμενων μεταβλητών στον κύκλο 667

' $2NO_2 + 1/2 O_2 + BaO \rightarrow Ba(NO_3)_2$ '	1.00E+09	87000
' $Ba(NO_3)_2 + CO \rightarrow BaO + 2NO_2 + CO_2$ '	3.00E+06	80000

Εκτελώντας το μοντέλο μας για αυτά τα δεδομένα και παριστώντας γραφικά τα εκπεμπόμενα NO από το μοντέλο μαζί με τα εκπεμπόμενα NO από το πείραμα παίρνουμε την παρακάτω γραφική παράσταση. Στο θετικό ημιάξονα  $y$  φαίνονται τα moles NO που αποθηκεύονται ενώ στον αρνητικό τα moles NO που απελευθερώνονται.



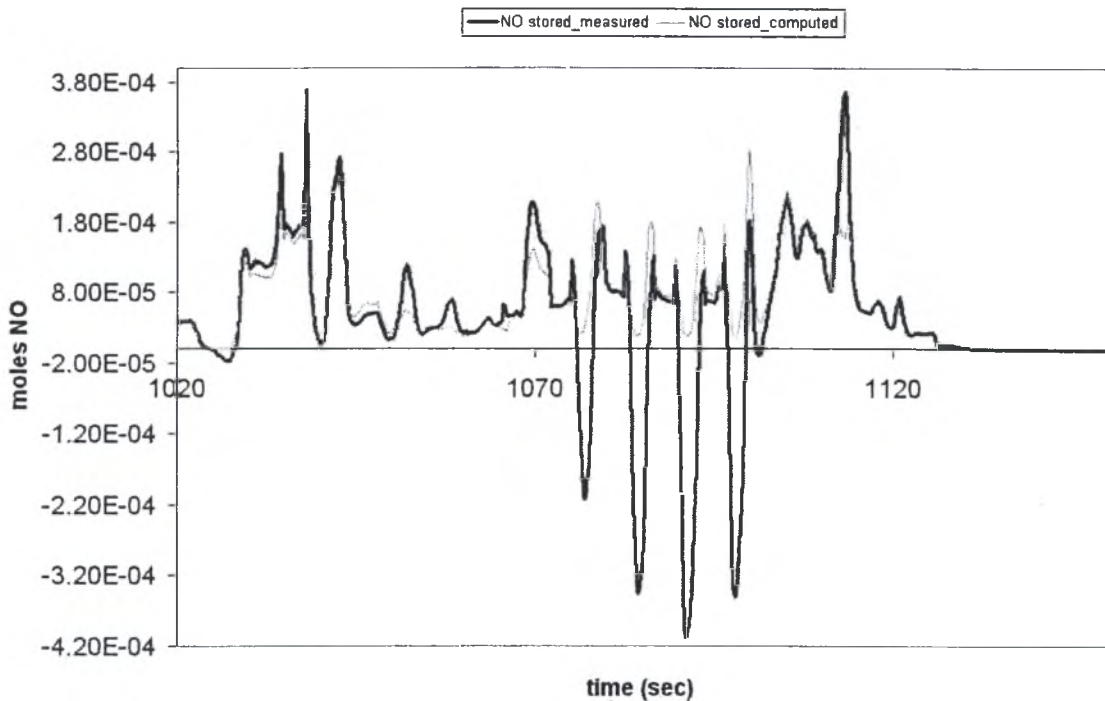
**Εικ 2.2** Εκπομπές NO<sub>x</sub> στην είσοδο και έξοδο του καταλύτη για το διάστημα 800 έως 1200 sec στον κύκλο 667

**Πιν. 2.3** Μετρούμενα vs. Υπολογισμένα moles NO στον κύκλο 667

Total moles of NO stored	
Measured	Computed
1.99E-01	1.63E-01

Παρατηρείται ότι το μοντέλο εμφανίζει πολύ καλή συμπεριφορά στην αποθήκευση καθ' όλη τη διάρκεια του κύκλου εκτός από το διάστημα των 25sec (1075-1100 sec) όπου έχουμε υψηλότερες θερμοκρασίες λόγω της αναγέννησης της παγίδας.

Όσων αφορά το άδειασμα της παρατηρείται ότι καθ' όλη τη διάρκεια του κύκλου προσεγγίζονται τις τιμές του πειράματος με εξαίρεση το διάστημα της αναγέννησης όπου έχουμε μεγαλύτερη απόκλιση από αυτές, όπως φαίνεται και στο σχήμα παρακάτω.



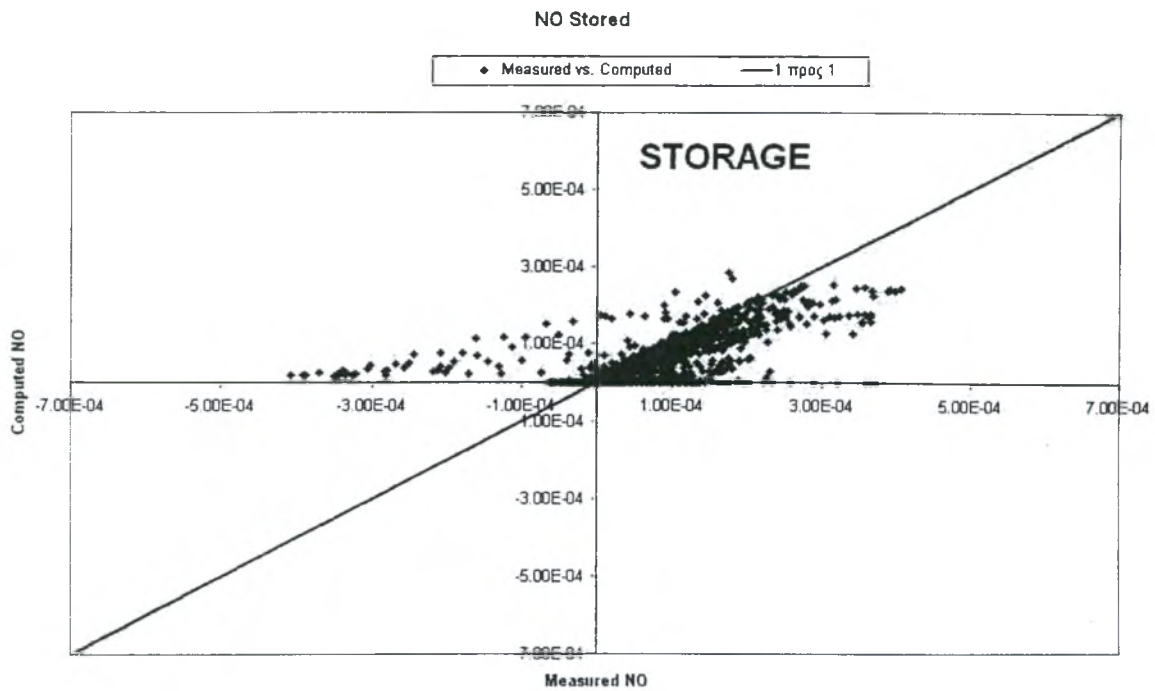
**Εικ 2.3** Εκπομπές NO<sub>x</sub> στην είσοδο και έξοδο του καταλύτη για το διάστημα 1020 έως 1150 sec στον κύκλο 667

Για να δούμε πιο συγκεκριμένα τις αδυναμίες του μοντέλου ταξινομούμε τις τιμές των moles NO σύμφωνα με το λόγο αέρα καυσίμου  $\lambda$ ,

$$\lambda = \frac{(A/F)_{actual}}{(A/F)_s}$$

- Όταν έχουμε φτωχό ως προς το καύσιμο μίγμα,  $\lambda > 1$  λαμβάνει χώρα η αποθήκευση και όταν το μίγμα είναι πλούσιο σε καύσιμο,  $\lambda < 1$  λαμβάνει χώρα η αναγέννηση. Με το κριτήριο αυτό και για να έχουμε μια πληρέστερη εικόνα της απόκλισης από το πείραμα στο αρχικό αυτό στάδιο, παριστάνουμε γραφικά για κάθε χρονική στιγμή τα πειραματικά δεδομένα, στον άξονα  $x$ , σε συνάρτηση με αυτά του μοντέλου, στον άξονα  $y$ . Αυτό που θα περιμέναμε στην ιδανική περίπτωση, όπου τα αποτελέσματα του μοντέλου θα ταυτίζονταν με εκείνα από το πείραμα, είναι μια ευθεία γραμμή με κλίση  $45^\circ$  (ένα προς ένα) .

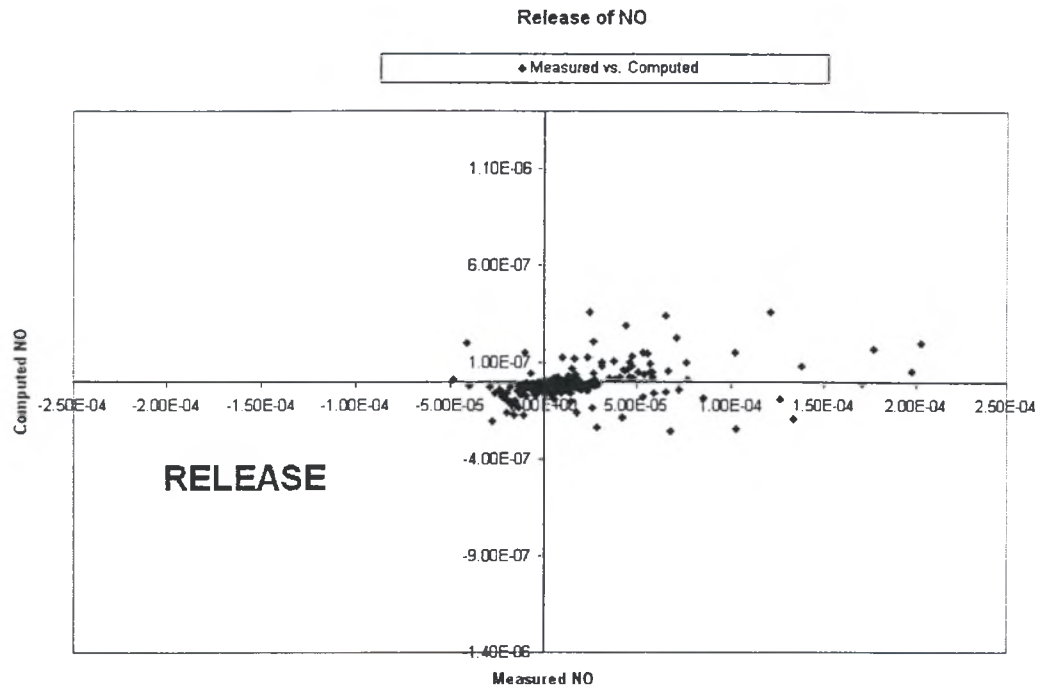




**Εικ. 2.4** Διάγραμμα 1-1 για τη φάση της προσρόφησης στον κύκλο 667

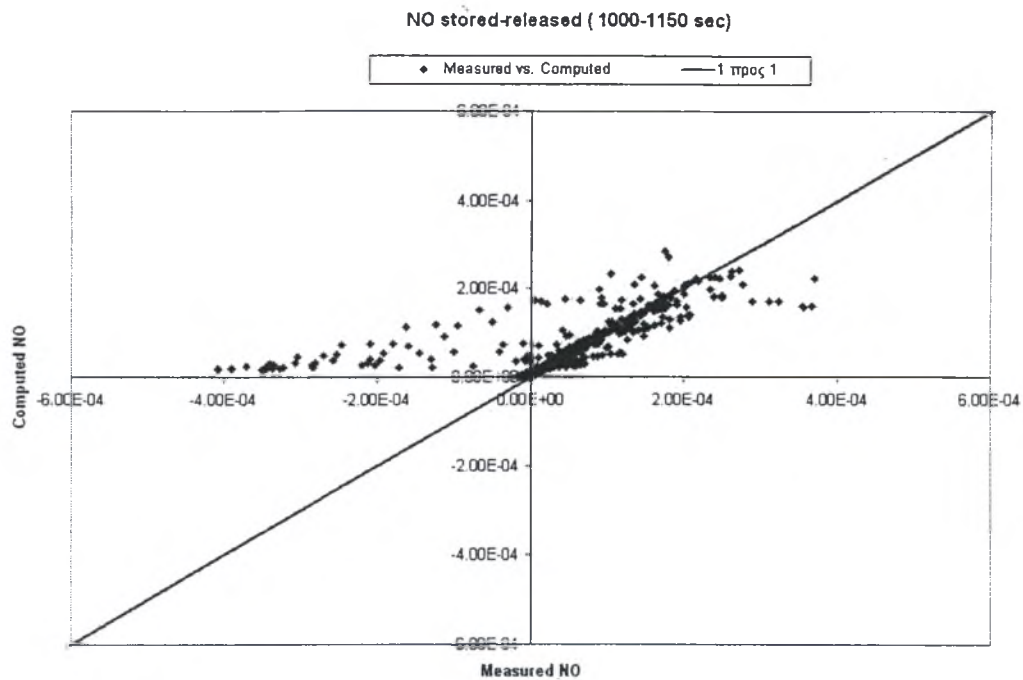
Η αποθήκευση απεικονίζεται στο πρώτο τεταρτημόριο, Εικ. 2.4, όπου η διαφορά των moles NO που εισέρχονται στον καταλύτη με τα moles NO που εξέρχονται από αυτόν είναι θετική. Παρατηρούμε ότι αρκετές τιμές βρίσκονται πάνω στην ευθεία των 45° αλλά και παράλληλα σε αυτή, κάτι που σημαίνει ότι η συμπεριφορά του μοντέλου κατά την αποθήκευση πλησιάζει αυτή του πειράματος. Παρόλα αυτά, υπάρχουν και κάποια σημεία που αποκλίνουν αρκετά. Αυτά οφείλονται είτε σε πειραματικό σφάλμα είτε στο χρόνο απόκρισης του αισθητήρα NO κατά την εναλλαγή μεταξύ φτωχού και πλούσιου μίγματος.

Στη συνέχεια παριστάνεται κατά τον ίδιο τρόπο τη φάση του αδειάσματος της αποθήκης η οποία απεικονίζεται στο τρίτο τεταρτημόριο.



**Εικ. 2.5** Διάγραμμα 1-1 για τη φάση της εκρόφησης στον κύκλο 667

Όπως και στην Εικ. 2.4, έτσι και στην Εικ. 2.5 παρατηρούμε ότι η συμπεριφορά του μοντέλου μας στην αναγέννηση δεν είναι το ίδιο καλή όπως στη φάση της αποθήκευσης. Η αδυναμία του μοντέλου να προσομοιώσει το άδειασμα της αποθήκης φαίνεται καλύτερα αν παραστήσουμε μόνο τη φάση της αναγέννησης, Εικ. 2.6.



**Εικ. 2.6** Διάγραμμα 1-1 για τη φάση της αναγέννησης (1000-1050 sec) στον κύκλο 667

Φαίνεται πιο καθαρά ότι στη φάση της αναγέννησης υπάρχει αδυναμία του μοντέλου να προσομοιώσει το άδειασμα. Πιθανές αιτίες αποτελούν είτε:

- Αδυναμία της συγκεκριμένης αντίδρασης που χρησιμοποιείται για την αναγέννηση
- Απόκλιση των τιμών των ρυθμιστικών παραμέτρων από μια καλύτερη τιμή.

Όσον αφορά την πρώτη περίπτωση εκτενέστερη συζήτηση θα γίνει στο Κεφ. 4 όπου εξετάζονται τρεις περιπτώσεις αντιδράσεων αναγέννησης. Ενώ για την αποφυγή σφάλματος λόγω tuning θα χρησιμοποιηθεί κώδικας βελτιστοποίησης με τη βοήθεια H/Y, όπως περιγράφεται στο κεφάλαιο της εισαγωγής.

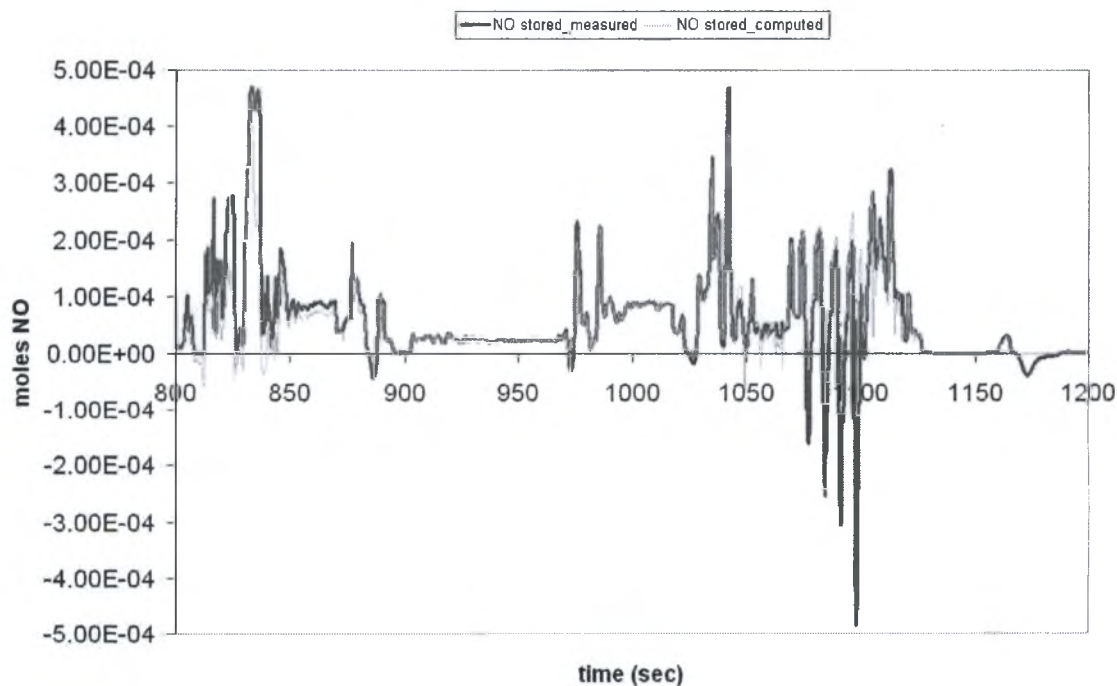
## 2.2 Cycle 668

Ο κύκλος αυτός διαφέρει από τους άλλους δύο ως προς τις εναλλαγές μεταξύ φτωχού-πλούσιου μίγματος. Για τα πρώτα 190 sec έχουμε στοιχειομετρικό μίγμα και από τα 190 έως το τέλος του κύκλου φτωχό, ως προς το καύσιμο, μίγμα. Λόγω του μεγάλου χρόνου παραμονής του κύκλου σε φτωχό μίγμα θα αποθηκευτούν  $\text{NO}_x$  με μεγαλύτερη ευκολία και θα έχουμε αναγέννηση πιο δύσκολα. Για το λόγο αυτό μειώνουμε το ρυθμό αντίδρασης της αποθήκης και αυξάνουμε το ρυθμό της αναγέννησης σε σχέση με τον κύκλο 667 κατά μία τάξη μεγέθους.

**Πιν. 2.4** Τιμές ρυθμιζόμενων μεταβλητών στον κύκλο 668

' $2\text{NO}_2 + 1/2 \text{O}_2 + \text{BaO} \rightarrow \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ '	3.00E+08	87000
' $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{CO} \rightarrow \text{BaO} + 2\text{NO}_2 + \text{CO}_2$ '	4.50E+07	80000

Ακολουθούμε την ίδια διαδικασία όπως και στους προηγούμενους κύκλους.

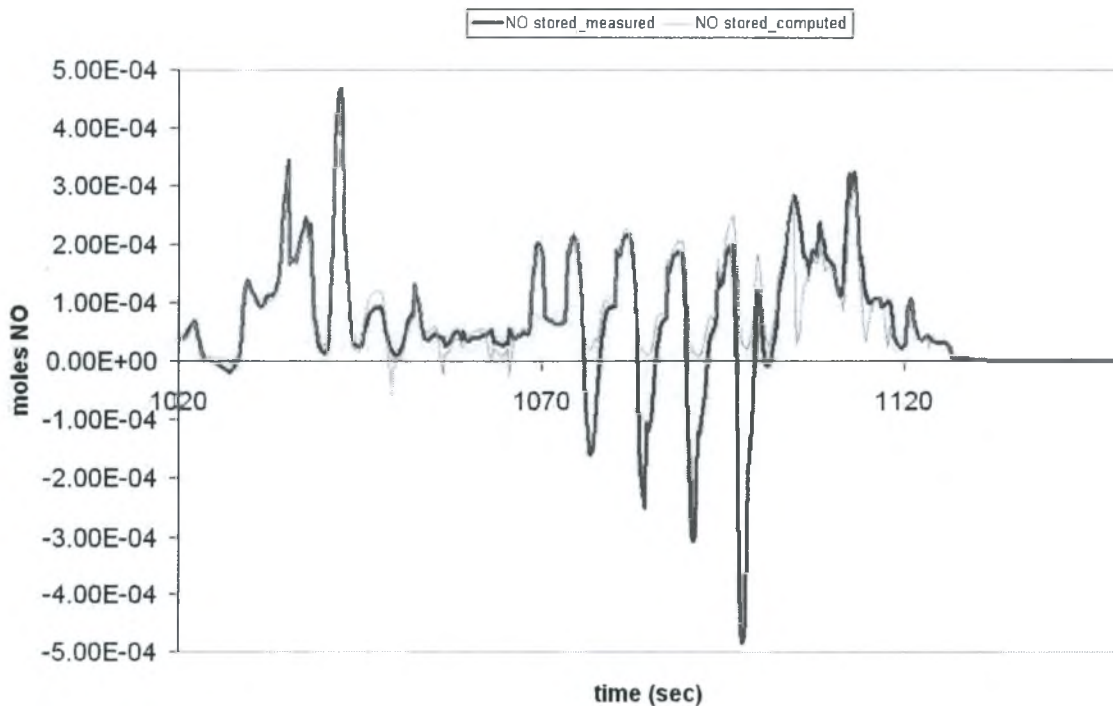


**Εικ 2.7** Εκπομπές  $\text{NO}_x$  στην είσοδο και έξοδο του καταλύτη για το διάστημα 800 έως 1200 sec στον κύκλο 668

**Πιν. 2.5** Μετρούμενα vs. Υπολογισμένα moles NO στον κύκλο 668

Total moles of NO stored	
Measured	Computed
2.16E-01	1.57E-01

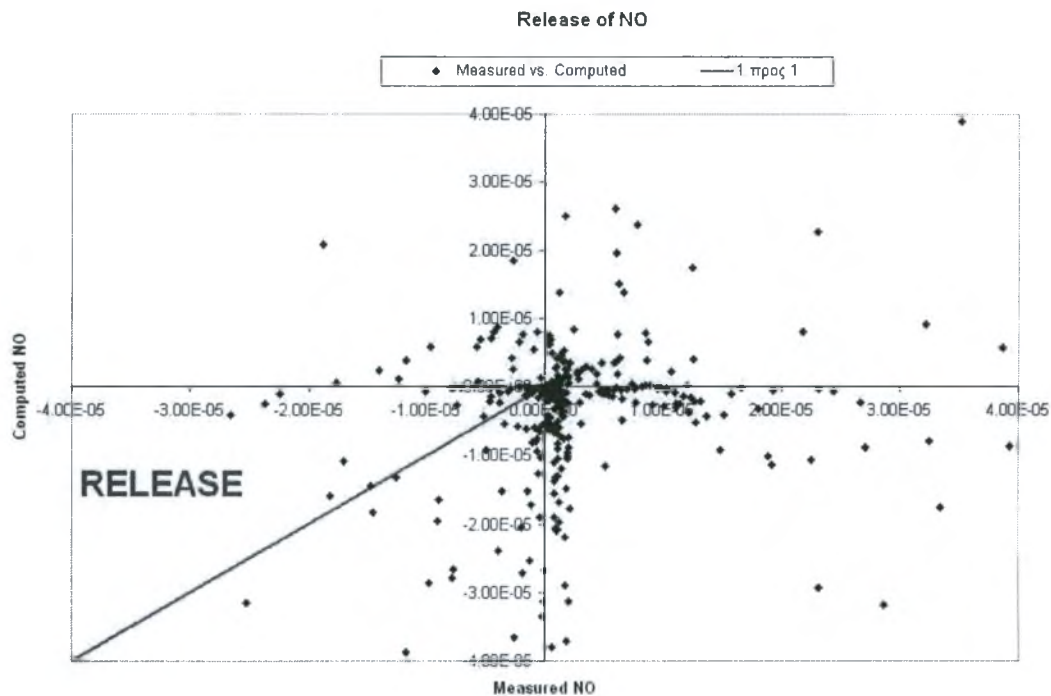
Στη Εικ. 2.8 φαίνεται μια αρκετά καλή συμπεριφορά του μοντέλου και κατά τη διάρκεια της αναγέννησης της παγίδας, παρόμοια με αυτή του κύκλου 667.

**Εικ 2.8** Εκπομπές NO<sub>x</sub> στην είσοδο και έξοδο του καταλύτη για το διάστημα 1020 έως 1150 sec στον κύκλο 668

Κατά την αναγέννηση οι υπολογιζόμενες τιμές αποκλίνουν από αυτές του πειράματος όταν αδειάζει η αποθήκη. Για να έχουμε μια καλύτερη εικόνα

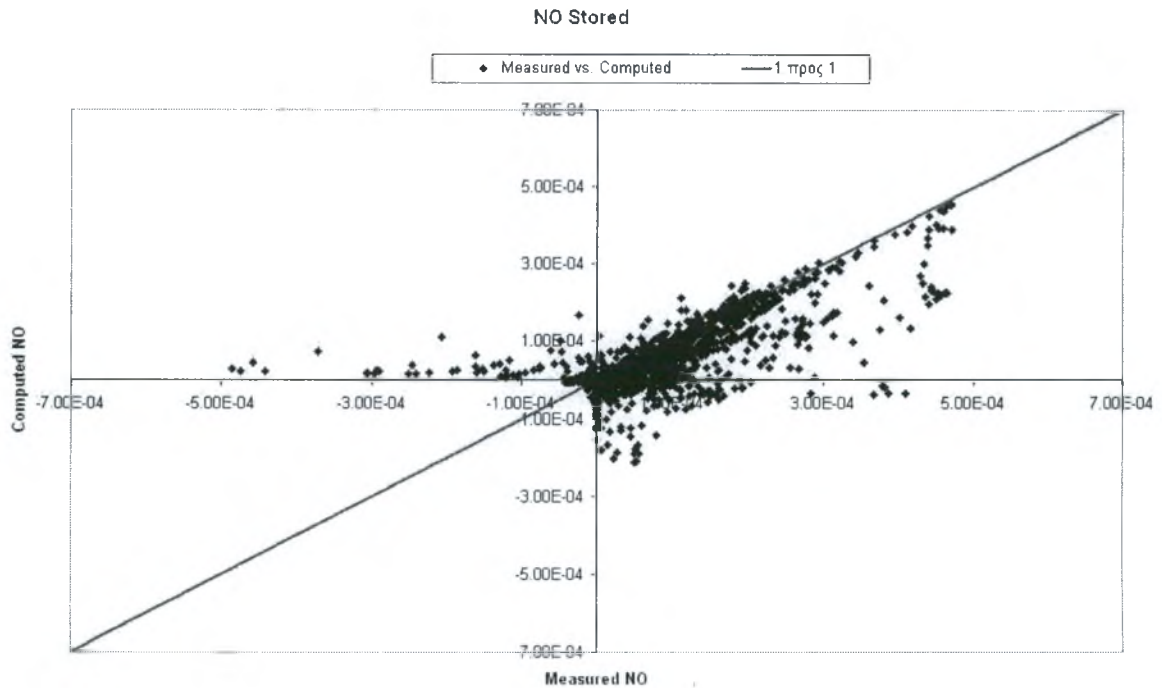
παριστούμε γραφικά τη φάση της αποθήκευσης και του αδειάσματος. Ο διαχωρισμός των δύο φάσεων γίνεται σύμφωνα με το λόγο αέρα καυσίμου  $\lambda$ , όπως και προηγουμένως.

Στη φάση της εκρόφησης οι υπολογιζόμενες τιμές αποκλίνουν από εκείνες του μοντέλου και δεν ακολουθούν την ευθεία των  $45^\circ$  που βρίσκεται στο τρίτο τεταρτημόριο, Εικ. 2.9.



**Εικ. 2.9** Διάγραμμα 1-1 για τη φάση της εκρόφησης στον κύκλο 668

Κάτι που δεν συμβαίνει με τη φάση της αποθήκευσης στην οποία κάποιες από τις τιμές του μοντέλου συμπίπτουν με την ευθεία αλλά και οι υπόλοιπες είναι παράλληλες προς αυτή, Εικ. 2.10.



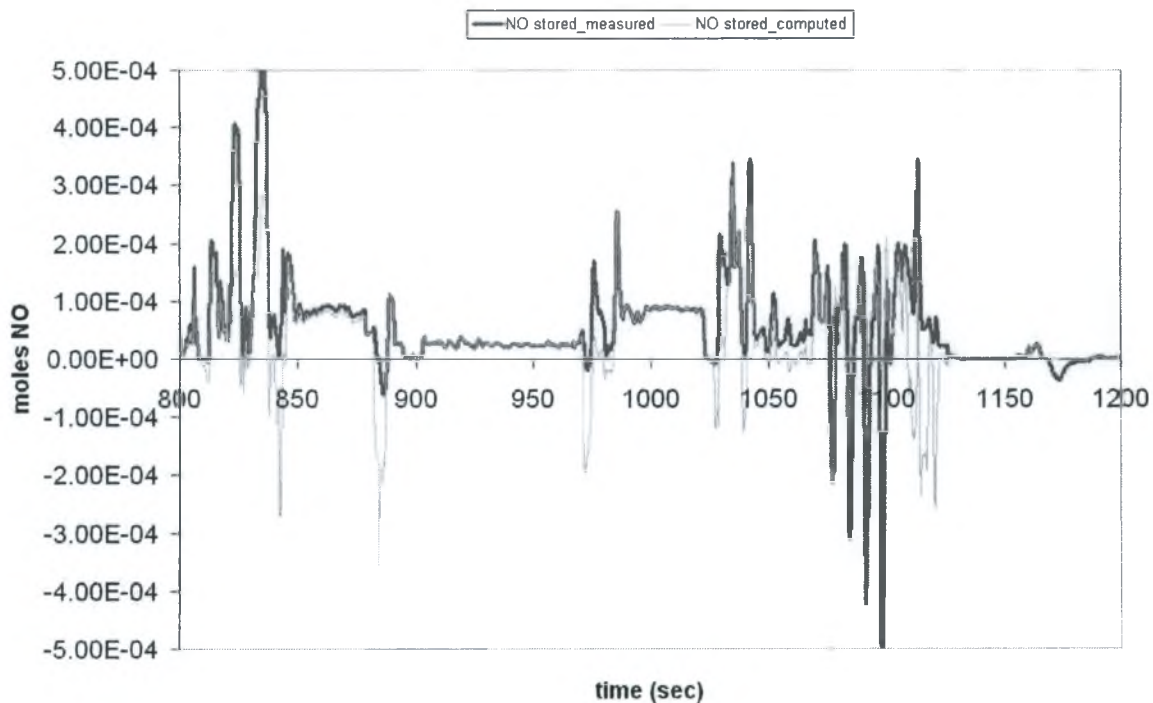
**Εικ. 2.10** Διάγραμμα 1-1 για τη φάση της προσρόφησης στον κύκλο 668

### 2.3 Cycle 669

Ο κύκλος αυτός είναι ίδιος με τον 667 όσον αφορά τη στοιχειομετρία. Για τα πρώτα 190 sec, φτωχό, ως προς το καύσιμο, μίγμα από τα 190 έως τα 1020 sec και πάλι στοιχειομετρικό έως το τέλος του κύκλου στα 1200 sec. Χρησιμοποιούμε ρυθμούς αντίδρασης ίδιας τάξης μεγέθους με τον κύκλο 667. Με τον τρόπο αυτό επαληθεύουμε και την εγκυρότητα του μοντέλου.

**Πιν. 2.6** Τιμές ρυθμιζόμενων μεταβλητών στον κύκλο 669

'2NO <sub>2</sub> + 1/2 O <sub>2</sub> + BaO --> Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> '	3.50E+09	87000
'Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + CO --> BaO + 2NO <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub> '	4.50E+06	80000



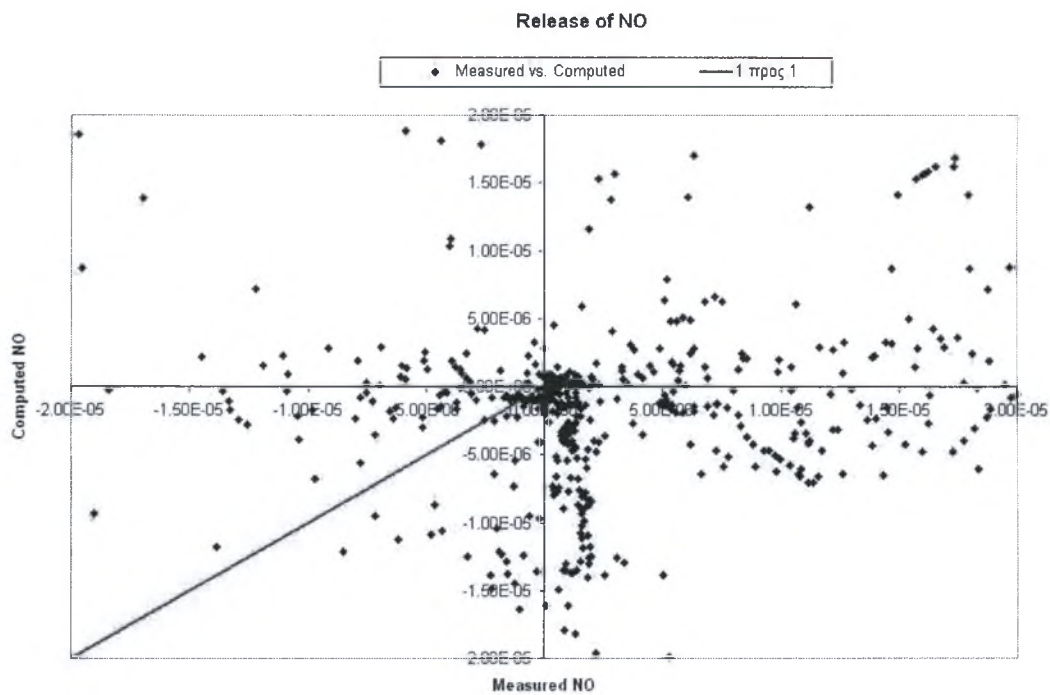
**Εικ 2.11** Εκπομπές  $\text{NO}_x$  στην είσοδο και έξοδο του καταλύτη για το διάστημα 800 έως 1200 sec στον κύκλο 669

Όπως φαίνεται στην Εικ. 2.11 το μοντέλο ακολουθεί αρκετά καλά την έξοδο της παγίδας. Παρόλ' αυτά και σε αυτό τον κύκλο εμφανίζει μεγαλύτερες τιμές στις αναγεννήσεις (885 sec, 970 sec κ.α.). Κάτι που γίνεται καλύτερα αντιληπτό από την Εικ. 2.12 όπου απεικονίζεται η φάση της εκρόφησης.

**Πιν. 2.7** Μετρούμενα vs. Υπολογισμένα moles NO στον κύκλο 669

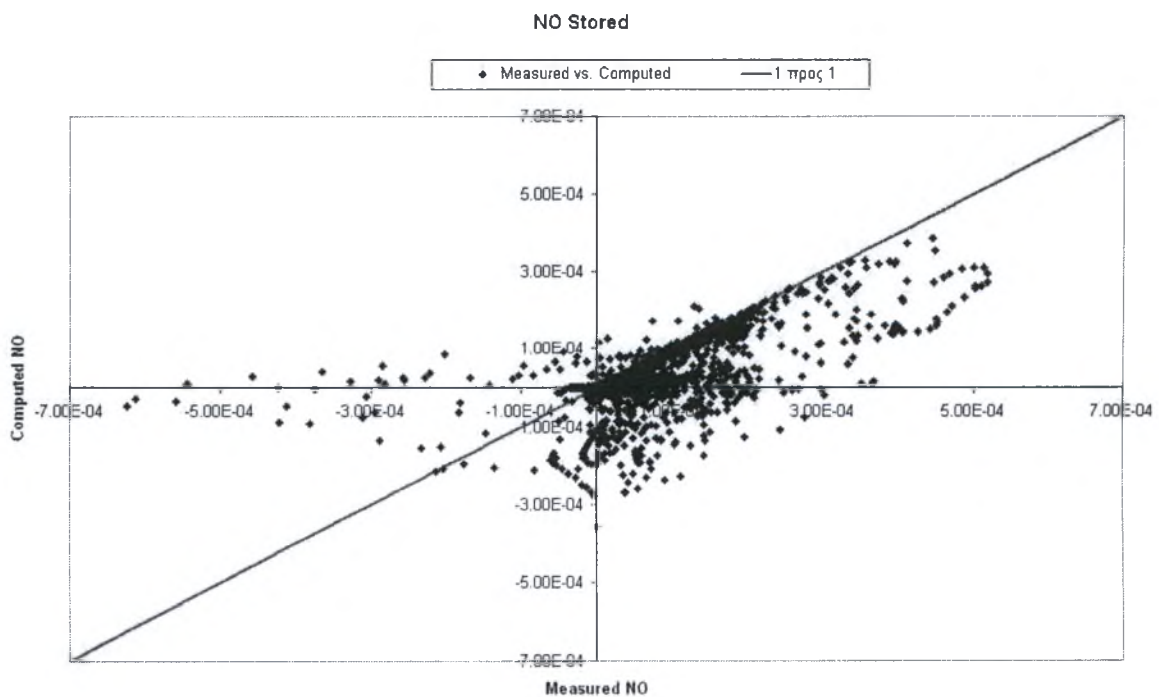
Total moles of NO stored	
Measured	Computed
2.13E-01	1.23E-01





**Εικ. 2.12** Διάγραμμα 1-1 για τη φάση της εκρόφησης στον κύκλο 669

Σε αντίθεση με το άδειασμα η αποθήκευση λειτουργεί πολύ καλά όπως φαίνεται στην Εικ. 2.13.



**Εικ. 2.13** Διάγραμμα 1-1 για τη φάση της προσρόφησης στον κύκλο 669  
Εργαστήριο Θερμοδυναμικής & Θερμικών μηχανών

## 2.4 Σύνοψη

- Το μοντέλο εφαρμόστηκε για πρώτη φορά σε τρεις ομάδες πειραματικών δεδομένων χρησιμοποιώντας αντιδράσεις που είχαν δοκιμαστεί αναποτελεσματικά στο παρελθόν.
- Ρυθμιστικές παράμετροι είναι μόνο αυτές των αντιδράσεων NO<sub>x</sub>.
- Οι αντιδράσεις 1-8 επηρεάζουν μόνο το θερμικό κομμάτι, εκτός των 4 και 5 που εμπλέκονται στην αναγέννηση.
- Διαπιστώνεται η αδυναμία προσομοίωσης στη φάση της αναγέννησης. Τα αίτια της προσέγγισης εστιάζονται είτε σε αδυναμία της αντίδρασης είτε στην έλλειψη κώδικα βελτιστοποίησης για το tuning.
- Διαπιστώνεται η αδυναμία στη φάση της θερμικής διάσπασης που λαμβάνει χώρα στα τελευταία 200 sec κάθε κύκλου.
- Παρατηρείται ικανοποιητική συμπεριφορά του μοντέλου στη φάση της αποθήκευσης.

Στα κεφάλαια που ακολουθούν διερευνάται η λειτουργία της παγίδας NO<sub>x</sub> βήμα προς βήμα. Συγκεκριμένα θα συζητηθεί η κάθε μια αντίδραση ξεχωριστά Αρχικά θα ελεγχθεί η αξιοπιστία των αντιδράσεων που χρησιμοποιούνται για το στάδιο της προσρόφησης με μεθοδολογία που περιγράφεται στο Κεφ. 3. Εν συνέχεια στο Κεφ. 3 θα εξεταστούν τρεις αντιδράσεις για τη φάση της αναγέννησης καθώς και οι κινητικές παράμετροι της κάθε μίας. Επίσης στην ίδια ενότητα θα ελεγχθεί η αξιοπιστία της αντίδρασης της θερμικής διάσπασης που λαμβάνει χώρα στα τελευταία 200 sec κάθε κύκλου.

## **Αναφορές**

[1] G. Konstantas and A. M. Stamatelos, Quality assurance of exhaust emissions test data, Proc. Instn. Mech. Engrs. Vol 218 Part D: J. Automobile Engineering, February 2004

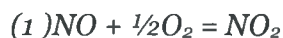
## Κεφάλαιο 3

### Στάδιο προσρόφησης

Ο μηχανισμός λειτουργίας της παγίδας NO<sub>x</sub> αποτελείται από τα εξής δυο στάδια:

- α) προσρόφηση και
- β) εκρόφηση (ή αναγέννηση).

Το πρώτο στάδιο της προσρόφησης επιτυγχάνεται σε δύο βήματα. Το πρώτο βήμα περιλαμβάνει την οξειδωση του NO σε NO<sub>2</sub> (Αντίδραση 1) ύστερα από την αντίδραση του με ενεργά μέρη οξυγόνου. Στο δεύτερο βήμα έχουμε την προσρόφηση του NO<sub>2</sub> (Αντίδραση 2) από το μέσο απορρόφησης με τη μορφή ανόργανων νιτριδίων.

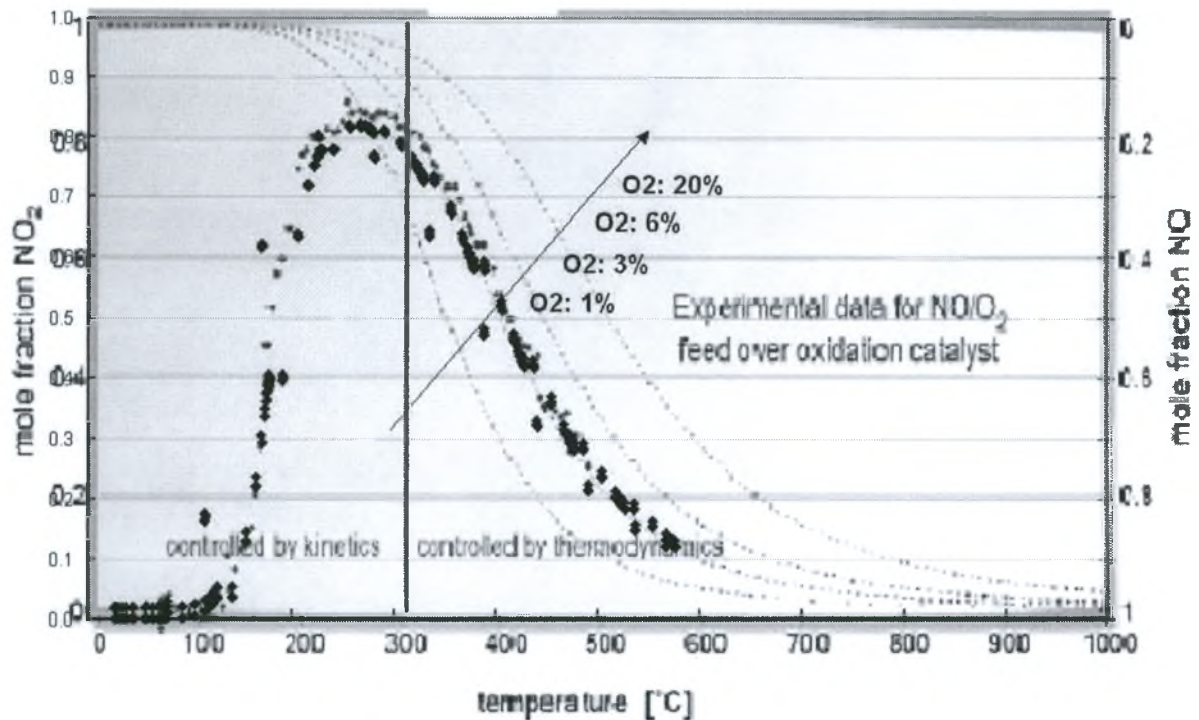


Στο παρόν κεφάλαιο θα αναλυθεί η προσρόφηση στα επιμέρους βήματά της και θα διερευνήσουμε τις κινητικές παραμέτρους της οξειδωσης και της αποθήκευσης μεμονωμένα.

#### 3.1 ΟΞΕΙΔΩΣΗ NO

Η αντίδραση της οξειδωσης του NO σε NO<sub>2</sub> είναι αμφίδρομη. Μετά τους 300°C η αντίδραση από κινητικά ελεγχόμενη γίνεται θερμοδυναμικά ελεγχόμενη. Το παραγόμενο NO<sub>2</sub> γίνεται θερμοδυναμικά ασταθές και διασπάται στα προϊόντα του. Παρακάτω περιγράφεται η μεθοδολογία καθορισμού των κινητικών παραμέτρων της Αντίδρασης 1.

Χρησιμοποιήθηκαν τα αποτελέσματα πειραμάτων που έγιναν από την εταιρεία κατασκευής καταλυτικών συστημάτων για αυτοκίνητα "UMICORE AG & CO. KG" για την ισορροπία της αντίδρασης, πάνω σε καταλύτη μικρής διάστασης. Το διαθέσιμο μοντέλο εφαρμόστηκε για την αντίδραση της οξειδωσης, και έγιναν *fitting* τα αποτελέσματα στα πειραματικά δεδομένα, Εικ. 3.1.



**Εικ. 3.1** Ισορροπία αντίδρασης  $\text{NO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2$  [a]

Με τον τρόπο αυτό προσδιορίστηκε ο ρυθμός της αντίδρασης οξειδωσης του NO και η ενέργεια ενεργοποίησης της που είναι

$$A = 1 \text{ E}+16 \text{ και}$$

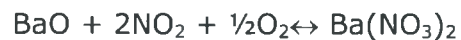
$$E = 85000 \text{ , αντίστοιχα.}$$

Έχοντας ολοκληρώσει το πρώτο βήμα της διαδικασίας προσρόφησης προχωρούμε στην αποθήκευση του NO<sub>2</sub> στο μέσο προσρόφησης βάσει της μεθοδολογίας που περιγράφεται στην επόμενη παράγραφο.

*Παρατήρηση:* για να επιτευχθεί ακριβής σύγκλιση των αποτελεσμάτων ο ρυθμός της αντίστροφης αντίδρασης, ο οποίος είχε παρατηρηθεί να είναι πολύ ισχυρός, χρειάστηκε να πολλαπλασιαστεί με 0.25. Ο λόγος που συμβαίνει αυτό είναι διότι αυτή η ισορροπία ισχύει για την αέρια φάση ενώ στην κατάλυση που έχουμε στην περίπτωση μας δεν γνωρίζουμε επακριβώς τι επικρατεί. Η μεταβλητή είναι στο εσωτερικό του κώδικα και αλλάζει μια φορά για όλα τα πειράματα.

### 3.2 Προσρόφηση NO<sub>2</sub>

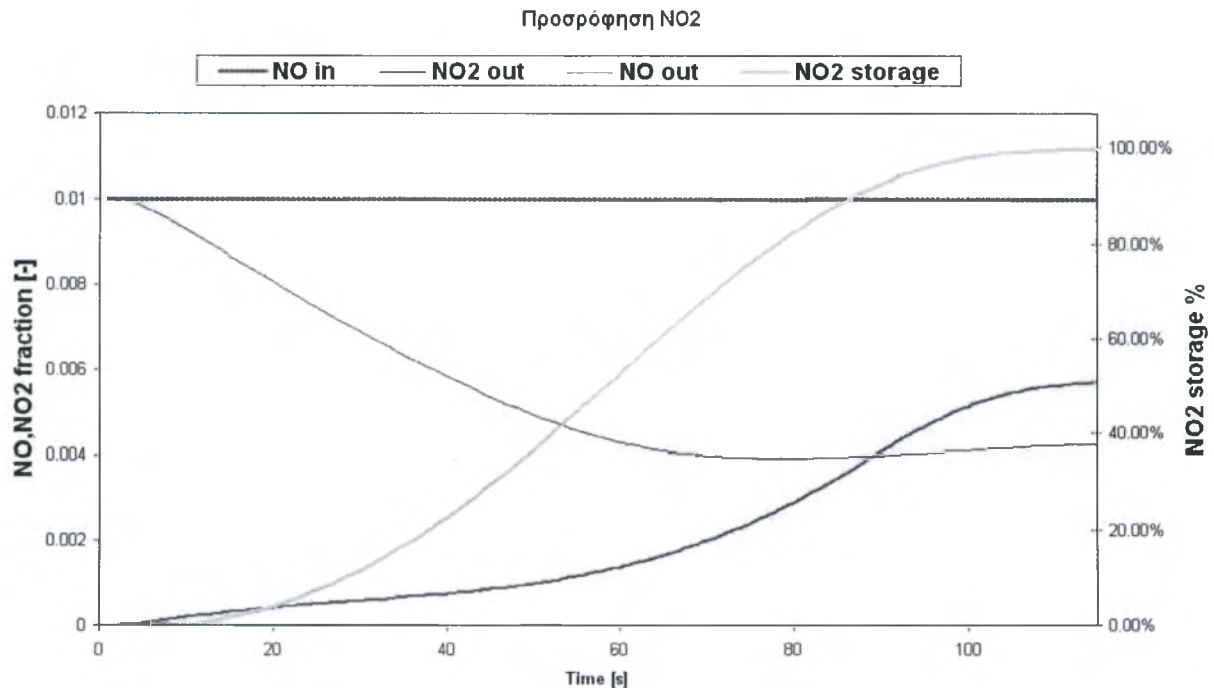
Για την αποθήκευση του NO<sub>2</sub> που προέκυψε από την οξείδωση του NO χρησιμοποιείται η αντίδραση



Για να εξακριβωθεί αν η παραπάνω αντίδραση προσομοιώνει σωστά την λειτουργία της παγίδας εισάγουμε στον καταλυτικό μετατροπέα, μέσω των αρχείων εισόδου, ατμοσφαιρικό αέρα (98% N<sub>2</sub> και 1% O<sub>2</sub>) και μονοξείδιο του αζώτου (NO) σε σταθερή ποσότητα. Θεωρούμε θερμοκρασία εισόδου των «καυσαερίων» 380°C και μια σταθερή παροχή καυσίμου 20 g/sec.

Το NO που εισέρχεται στον καταλύτη θα οξειδωθεί σε NO<sub>2</sub> και αυτό με τη σειρά του θα αποθηκευτεί στο μέσο προσρόφησης. Συνεπώς θα χρησιμοποιήσουμε το μοντέλο για ένα κύκλο 1200 sec έχοντας ενεργοποιήσει μόνο τις αντιδράσεις της οξείδωσης και της προσρόφησης.

Στη συνέχεια κάνοντας τα ισοζύγια θα βρούμε την ποσότητα NO<sub>2</sub> που αποθηκεύτηκε. Η ποσότητα που θα προκύψει θα πρέπει να είναι ίση με το NO<sub>2</sub> Storage Capacity (NO<sub>2</sub>SC). Πρέπει να σημειωθεί εδώ ότι σε αυτή τη φάση δεν μας ενδιαφέρουν οι κινητικές παράμετροι της αντίδρασης, αφού δεν συνυπάρχουν άλλες ανταγωνιστικές αντιδράσεις. Σε αυτό το σημείο θέλουμε να διαπιστώσουμε αν η αναλυτική επίλυση (που είναι παρόμοια με αυτή της ceria) λειτουργεί σωστά και για τα BaO/Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Στην Εικ. 3.2 φαίνεται η συμπεριφορά του μοντέλου όσον αφορά την φάση της αποθήκευσης



**Εικ 3.2** Προσρόφηση NO<sub>2</sub> σε σταθερή θερμοκρασία, παροχή καυσίμου και παροχή NO

Η παραπάνω προσομοίωση έγινε για καταλυτικό μετατροπέα ίδιων γεωμετρικών και χημικών χαρακτηριστικών με αυτά του καταλύτη που χρησιμοποιείται και στα πειραματικά δεδομένα που εφαρμόζονται για την διερεύνηση της παγίδας και για NO<sub>2</sub>SC=250 moles/m<sup>3</sup> Washcoat. Τα αποτελέσματα φαίνονται στον παρακάτω πίνακα.

**Πιν 3.1** moles NO<sub>2</sub> που αποθηκεύτηκαν

total NO <sub>2</sub> SC [moles]	0.09199
moles NO <sub>2</sub> stored	0.09207

Για την εύρεση των κινητικών παραμέτρων της θα χρησιμοποιηθεί κώδικας βελτιστοποίησης με τη βοήθεια H/Y ο οποίος περιγράφεται στο Κεφ. 1

## Πηγές

[a]Karl-Heinz Gluck. NO<sub>x</sub> Storage Catalysts -Principles, Requirements, Experiences. In AVECC 2004, Beijing-China,27-29 April 2004.



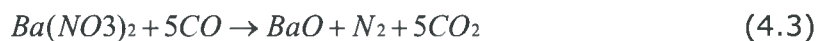
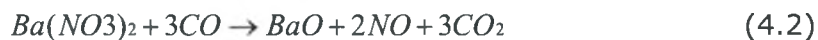
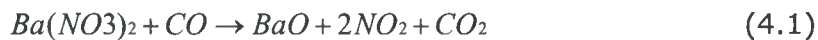
## Κεφάλαιο 4

### Στάδιο εκρόφησης

Το στάδιο που ακολουθεί την προσρόφηση των οξειδίων του αζώτου είναι η εκρόφηση (ή αναγέννηση). Συμβαίνει κατά τη διάρκεια λειτουργίας της μηχανής σε πλούσιο ως προς το καύσιμο μίγμα. Απαιτούνται μόλις λίγα δευτερόλεπτα λειτουργίας σε πλούσιο μίγμα για να επιτευχθεί η αναγέννηση.

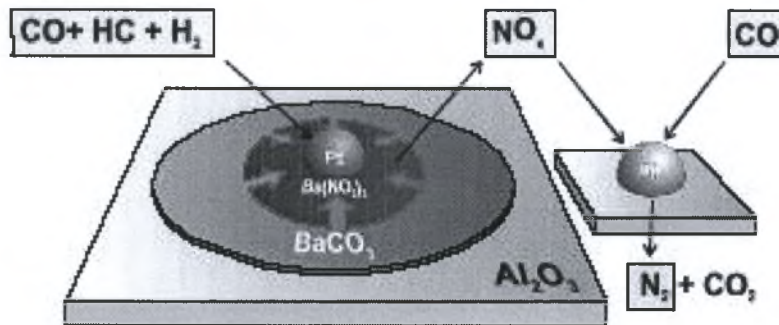
Τα οξείδια του αζώτου που έχουν σχηματιστεί στη φάση της προσρόφησης αντιδρούν με το μονοξείδιο του άνθρακα πάνω από τον αναγωγικό καταλύτη και αποσυντίθενται.

Για τη φάση αυτή εξετάζονται οι παρακάτω χημικές αντιδράσεις:



Θα χρησιμοποιηθεί το μοντέλο όπως έχει διαμορφωθεί μέχρι στιγμής δοκιμάζοντας μια προς μια από τις παραπάνω αντιδράσεις. Στη συνέχεια θα γίνει *tuning* χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα βελτιστοποίησης που περιγράφηκε στην εισαγωγή. Στις παραγράφους που ακολουθούν εντοπίζονται οι αδυναμίες της κάθε αντίδρασης και τέλος επιλέγεται η καταλληλότερη για να ολοκληρώσει το σχήμα των αντιδράσεων που θα χρησιμοποιηθούν για την προσομοίωση της παγίδας NO<sub>x</sub>.

### Reaction Steps for Lean NO<sub>x</sub> Conversion Rich Conditions



**Εικ. 4.1** Σχηματική αναπαράσταση της φάσης της αναγέννησης. Σε πλούσιο μίγμα το αποθηκευμένο Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> αντιδρά με το CO παράγοντας NO<sub>2</sub>.

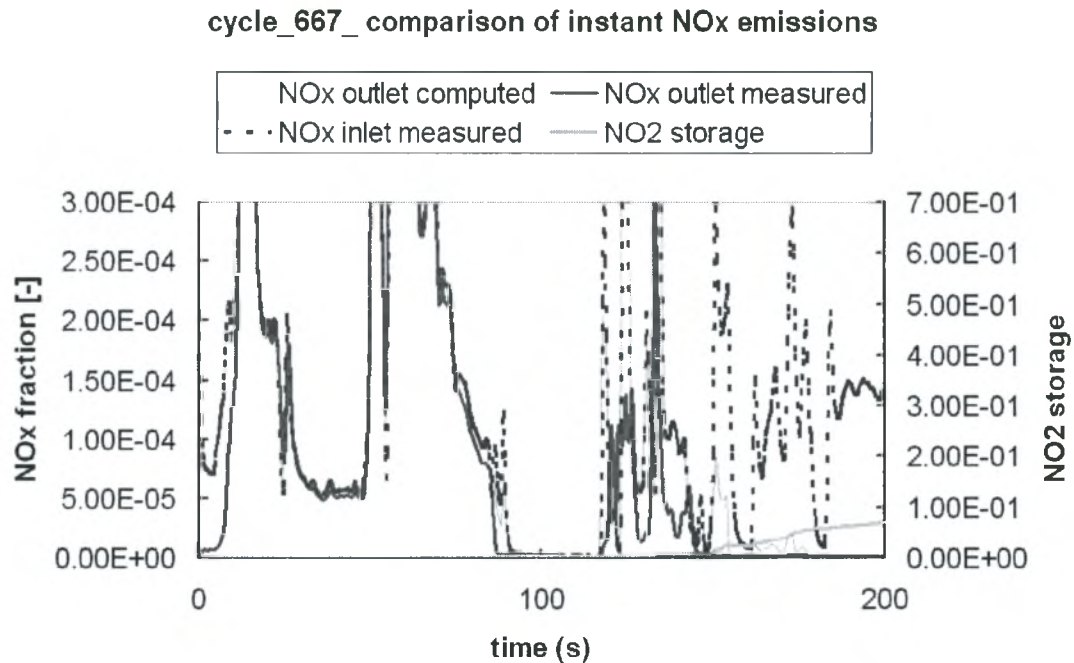
#### 4.1 Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+CO→BaO+2NO<sub>2</sub>+CO<sub>2</sub>

Εισάγουμε τα αποτελέσματα του κώδικα βελτιστοποίησης Πιν. 4.1 για τις αντιδράσεις της αποθήκευσης και αναγέννησης στο μοντέλο.

**Πιν. 4.1** Κινητικές παράμετροι αντιδράσεων αποθήκευσης και αναγέννησης

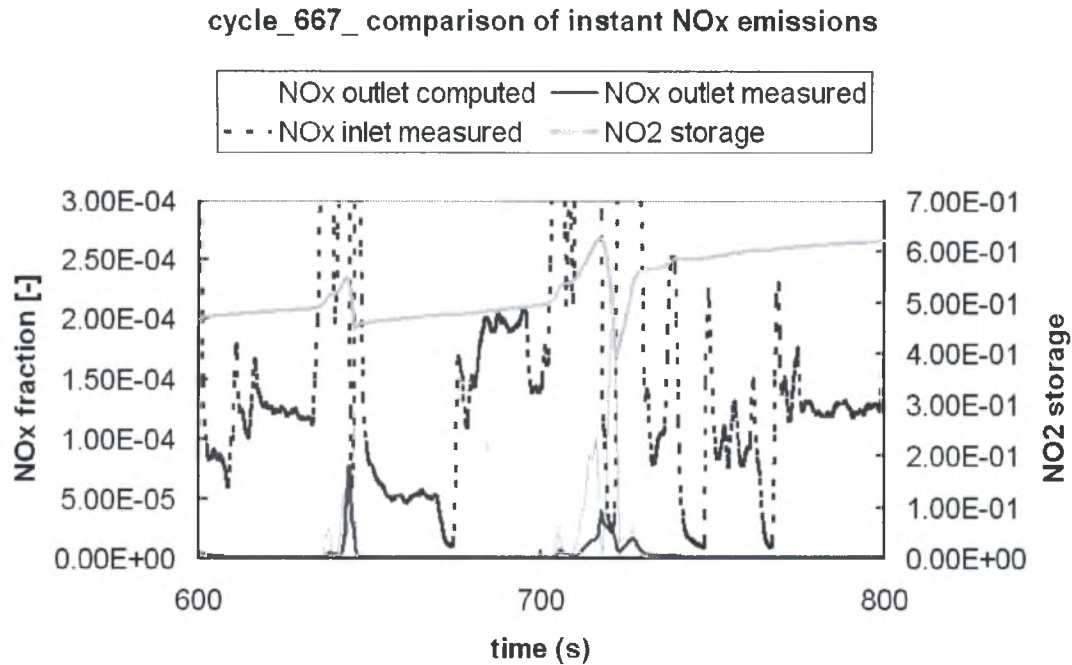
'2NO <sub>2</sub> + 1/2 O <sub>2</sub> + BaO --> Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> '	2.67E+10	40000
'Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + CO --> BaO + 2NO <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub> '	7.50E+07	70000

Στη συνέχεια παριστούμε γραφικά τις εκπομπές NO<sub>x</sub> πριν και μετά τον καταλύτη μαζί με τις αυτές του μοντέλου για τον κύκλο 667. Με αυτόν τον τρόπο γίνεται επαλήθευση της εγκυρότητας του μοντέλου και εστιάζονται οι αδυναμίες του.



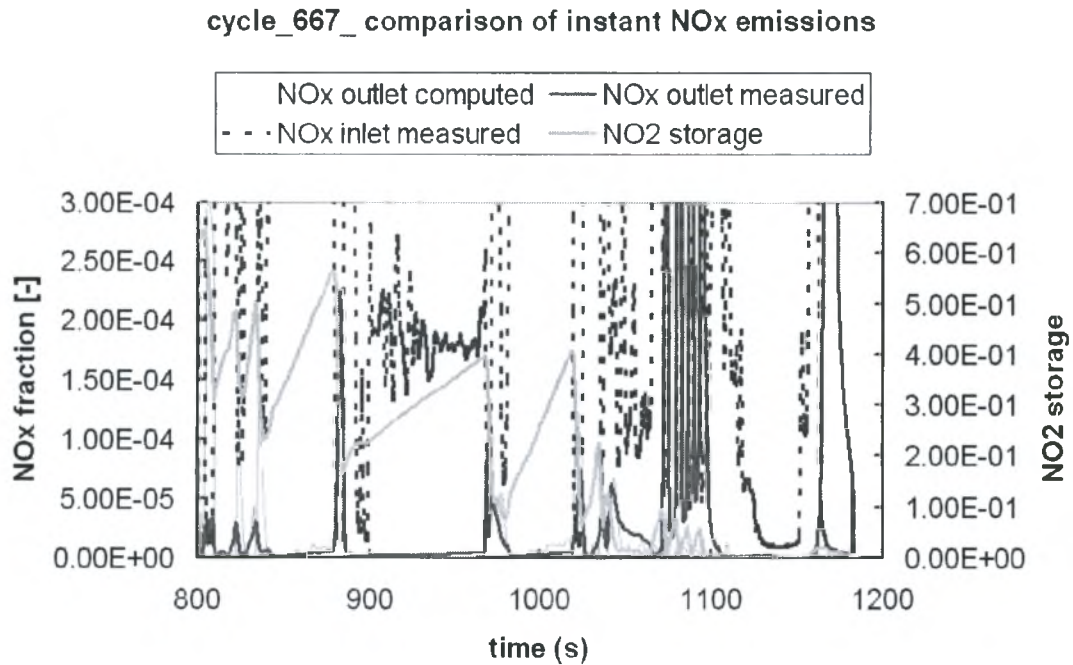
**Εικ. 4.2** Εκπομπές NO<sub>x</sub> στην είσοδο και έξοδο του καταλύτη για το διάστημα cold start του NEDC (0-200 sec). Το μοντέλο προσομοιώνει σωστά το σημείο light-off, 90 sec, αλλά αποτυγχάνει στη συνέχεια (120-155 sec)

Στην Εικ. 4.2 φαίνονται οι εκπομπές NO<sub>x</sub> για το διάστημα cold start του Ευρωπαϊκού κύκλου οδήγησης (NEDC). Παρατηρείται ικανοποιητική συμπεριφορά στο σημείο light off που λαμβάνει χώρα στα 90 sec. Παρόλα αυτά το μοντέλο αστοχεί στο διάστημα 120-155 sec. Δεδομένου ότι η παγίδα δεν έχει αρχίσει να λειτουργεί, λόγω της στοιχειομετρικής λειτουργίας, και ότι το μοντέλο είναι μονοδιάστατο η αδυναμία αυτή θα μπορούσε να αποδοθεί στις τρισδιάστατες θερμοκρασιακές κλίσεις που αναπτύσσονται από τις εξώθερμες αντιδράσεις.



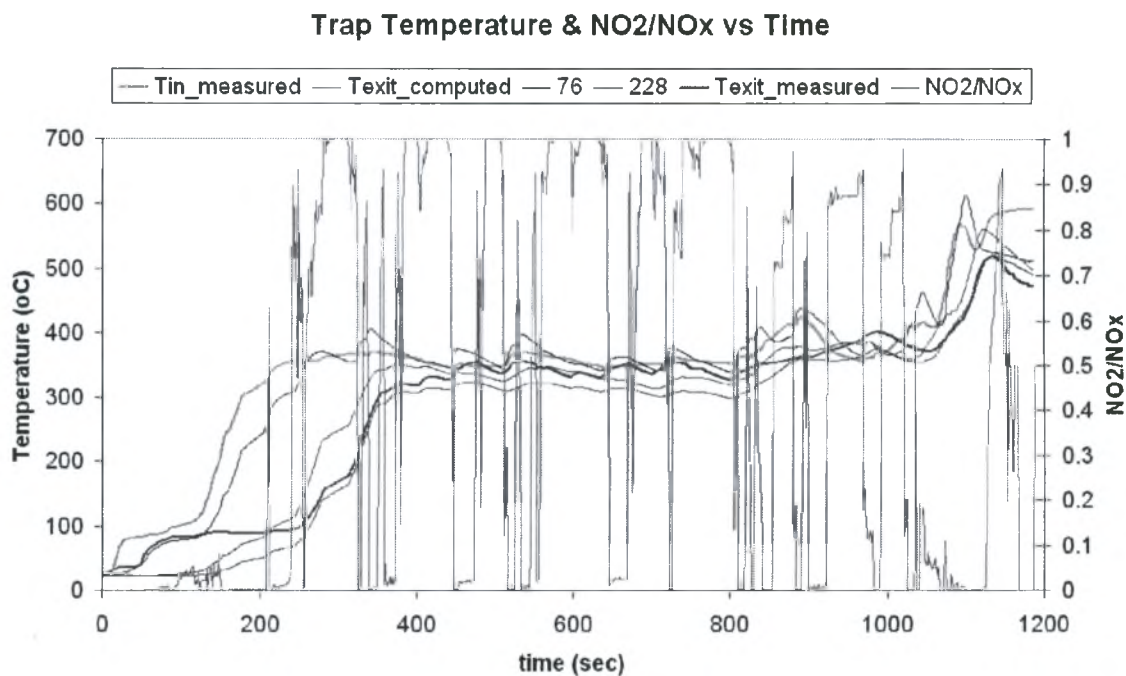
**Εικ. 4.3** Εκπομπές NO<sub>x</sub> στην είσοδο και έξοδο του καταλύτη για το διάστημα (600-800 sec) του αστικού κύκλου του NEDC. Το μοντέλο ανταποκρίνεται στις αναγεννήσεις υπολογίζοντας μεγαλύτερες τιμές στις κορυφές αυτών.

Στην Εικ. 4.3 απεικονίζεται ο ίδιος κύκλος για το διάστημα (600-800 sec) του αστικού κύκλου που συνολικά διαρκεί από τα 200 έως τα 800 sec. Παρατηρείται μικρή απόκλιση από τις μετρούμενες εκπομπές στην κορυφή της καμπύλης.



**Εικ. 4.4** Εκπομπές NO<sub>x</sub> στην είσοδο και έξοδο του καταλύτη για το διάστημα του κύκλου εκτός πόλης του NEDC. Παρατηρείται καλή συμπεριφορά εκτός από τα τελευταία sec του κύκλου όπου λαμβάνει χώρα αναγέννηση και θερμική διάσπαση

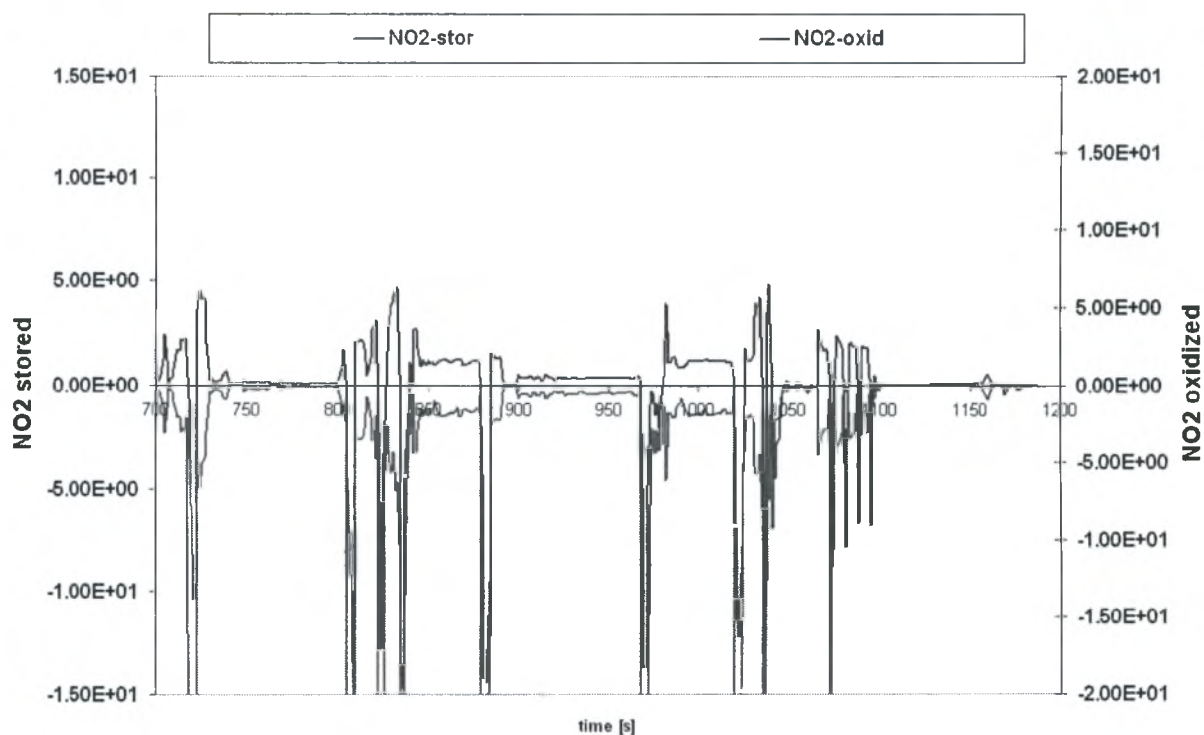
Στην Εικ. 4.4 απεικονίζονται οι εκπομπές NO<sub>x</sub> για το διάστημα οδήγησης εκτός πόλης που διαρκεί συνολικά από τα 800 έως τα 1200 sec. Το μοντέλο προσεγγίζει πολύ καλά τις αναγεννήσεις στα πρώτα sec του κύκλου. Στο διάστημα των 1065-1110 sec όπου συμβαίνει η αναγέννηση και σε εκείνο των 1170-1190 sec όπου λαμβάνει χώρα η θερμική διάσπαση, όπως σημειώνεται στην εικόνα παραπάνω, δεν προσεγγίζονται καλά οι μετρούμενες τιμές. Όσον αφορά την αδυναμία του μοντέλου στο τελευταίο διάστημα θα συζητηθεί στην ενότητα 4.4.



**Εικ. 4.5** Θερμοκρασία στην είσοδο, έξοδο και κατά μήκος της παγίδας και ο λόγος NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> ως προς το χρόνο.

Στη Εικ.4.5 απεικονίζεται η θερμοκρασία στην είσοδο, έξοδο και κατά μήκος του καταλύτη όπως επίσης και ο λόγος NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub>. Σύμφωνα με τη στοιχειομετρία της αντίδρασης (4.1) αναμένεται στην έξοδο της παγίδας να υπάρχει κυρίως NO<sub>2</sub>. Παρόλα αυτά παρατηρούνται και σημαντικές ποσότητες NO. Ο λόγος που γίνεται αυτό είναι η ισορροπία της αντίδρασης οξειδωσης του NO.

Στην Εικ. 4.6 απεικονίζεται η συνεισφορά κάθε αντίδρασης στην παραγωγή είτε κατανάλωση του NO<sub>2</sub>. Στο θετικό ημιάξονα  $\gamma$  συμβολίζεται η κατανάλωση NO<sub>2</sub> ενώ στον αρνητικό η παραγωγή του. Όπως παρατηρείται η αντίδραση  $2NO+O_2 \rightarrow 2NO_2$  λειτουργεί αντίστροφα καταναλώνοντας το NO<sub>2</sub>.



**Εικ. 4.6** Συνεισφορά των αντιδράσεων οξειδωσης και προσρόφησης στην παραγωγή/κατανάλωση  $\text{NO}_2$ . Λόγω της στοιχειομετρίας της αντίδρασης αναγέννησης (4.1) αναμένεται κυρίως  $\text{NO}_2$  στα προϊόντα. Παρόλα αυτά λόγω της ισορροπίας της αντίδρασης οξειδωσης μέρος του  $\text{NO}_2$  διασπάται στα αντιδρώντα του.

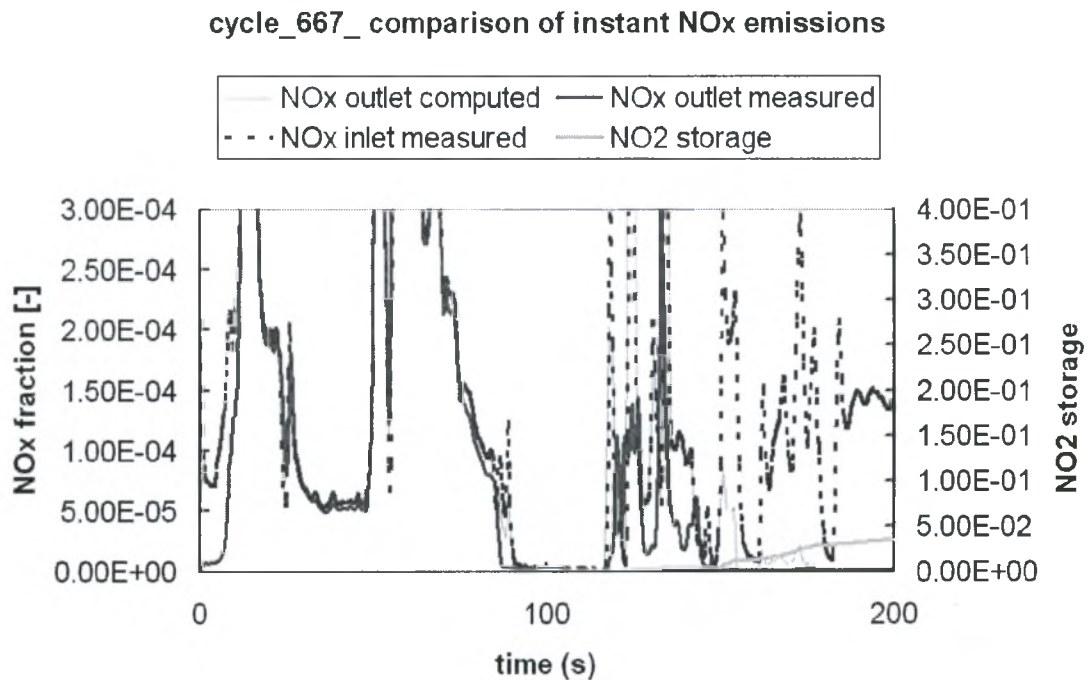
## 4.2 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + 3\text{CO} \rightarrow \text{BaO} + 2\text{NO} + 3\text{CO}_2$

Εργαζόμαστε με τον ίδιο τρόπο και για την αντίδραση (4.2). Χρησιμοποιώντας τα αποτελέσματα του κώδικα βελτιστοποίησης, Πιν. 4.2. παριστούμε γραφικά τις εκπομπές  $\text{NO}_x$  πριν και μετά τον καταλύτη από τα πειραματικά δεδομένα μαζί με τις υπολογιζόμενες για τον κύκλο 667.

**Πιν. 4.2** Κινητικές παράμετροι αντιδράσεων αποθήκευσης και αναγέννησης

$2\text{NO}_2 + 1/2 \text{O}_2 + \text{BaO} \rightarrow \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	3.39E+09	37200
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + 3\text{CO} \rightarrow \text{BaO} + 2\text{NO} + 3\text{CO}_2$	3.82E+07	71200

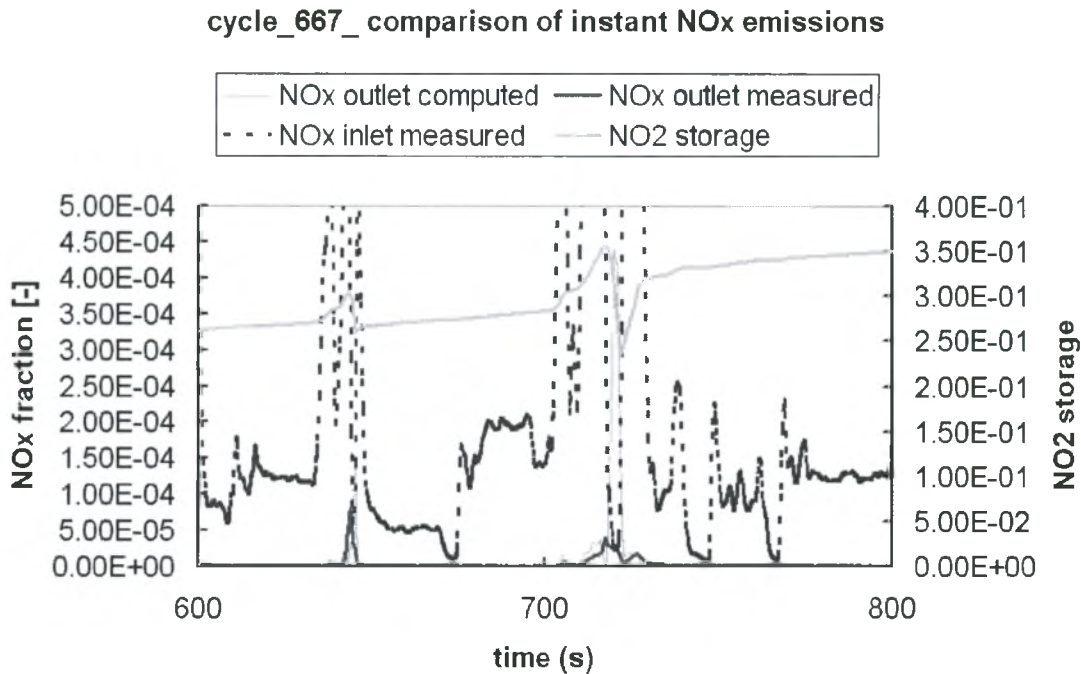
Αρχικά για το διάστημα cold start του NEDC παρατηρείται ικανοποιητική συμπεριφορά στο σημείο light off που λαμβάνει χώρα στα 90 sec, Εικ. 4.7. Παρόλα αυτά το μοντέλο αστοχεί στο διάστημα 120-155 sec., όπως σημειώνεται στην εικόνα παρακάτω. Η συμπεριφορά αυτή θα μπορούσε να αποδοθεί, όπως και στην περίπτωση της αντίδρασης (4.1), στις τρισδιάστατες θερμοκρασιακές κλίσεις που αναπτύσσονται από τις εξώθερμες αντιδράσεις.



**Εικ. 4.7** Εκπομπές NO<sub>x</sub> στην είσοδο και έξοδο του καταλύτη για το διάστημα cold start του NEDC (0-200 sec) για την αντίδραση αναγέννησης (4.2). Το μοντέλο προσομοιώνει σωστά το σημείο light-off αλλά αποτυγχάνει όπως και πριν στο διάστημα 120-155 sec

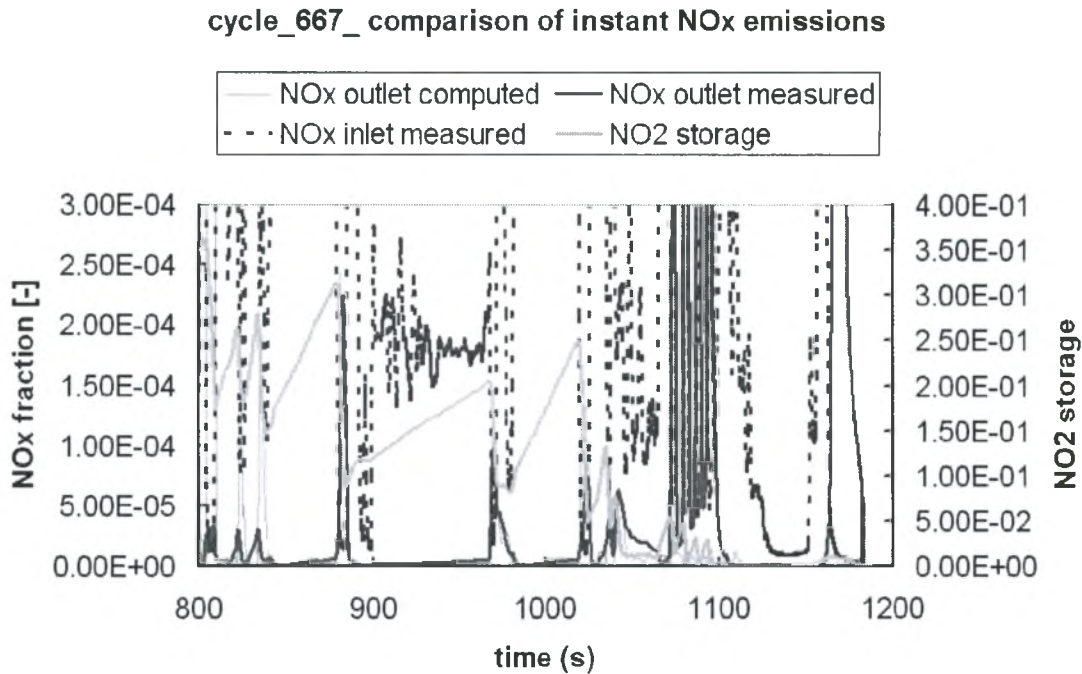
Στην Εικ. 4.8 απεικονίζονται οι εκπομπές για το διάστημα (600-800 sec) του αστικού κύκλου που διαρκεί από τα 200 έως τα 800 sec. Παρατηρείται πολύ καλή συμπεριφορά στις μικρής διάρκειας αναγεννήσεις παρά την εμφάνιση μεγαλύτερων κορυφών. Συγκρινόμενη με το αντίστοιχο διάστημα όπου έγινε χρήση της αντίδρασης αναγέννησης (4.1) παρατηρείται εξίσου καλή προσέγγιση από το μοντέλο με την αντίδραση (4.2).





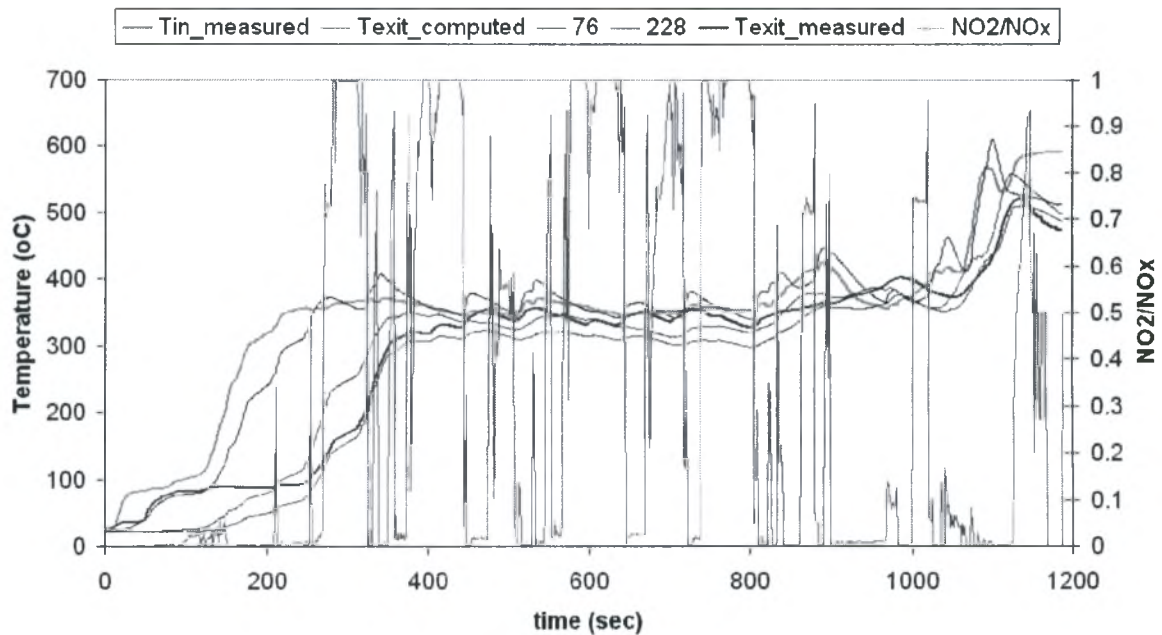
**Εικ. 4.8** Εκπομπές NO<sub>x</sub> στην είσοδο και έξοδο του καταλύτη για το διάστημα (600-800 sec) του αστικού κύκλου του NEDC. Το μοντέλο προσεγγίζει τις καμπύλες της αναγέννηση, αλλά εμφανίζει λίγο μεγαλύτερη απόκλιση στις κορυφές αυτών.

Συνεχίζοντας στον κύκλο εκτός πόλης του NEDC, Εικ. 4.9 παρατηρείται καλή προσέγγιση των μετρούμενων εκπομπών μέχρι τα 1070 sec. Εκεί λαμβάνει χώρα η αναγέννηση σε τέσσερις συνεχόμενους παλμούς και το μοντέλο αδυνατεί να την προσεγγίσει. Αδυναμία προσομοίωσης της πραγματικής λειτουργίας, όπως και στην περίπτωση της αντίδρασης (4.1), έχουμε και στο διάστημα 1065 έως 1190 sec όπου έχουμε την θερμική διάσπαση των NO<sub>x</sub> που έχουν αποθηκευτεί στο μανδύα. Η αντιμετώπιση του συγκεκριμένου προβλήματος θα συζητηθεί όπως έχει προαναφερθεί στην ενότητα 4.4 .



**Εικ. 4.9** Εκπομπές NO<sub>x</sub> στην είσοδο και έξοδο του καταλύτη για το διάστημα του κύκλου εκτός πόλης του NEDC. Παρατηρείται πολύ καλή συμπεριφορά μέχρι τα 1070 sec. Στα τελευταία sec του κύκλου όπου λαμβάνει χώρα η αναγέννηση και η θερμική διάσπαση το μοντέλο αδυνατεί και πάλι να προσομοιώσει την πραγματική λειτουργία.

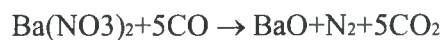
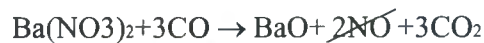
Στην Εικ. 4.10 απεικονίζεται η θερμοκρασία στην είσοδο, την έξοδο και κατά μήκος της παγίδας όπως επίσης και ο λόγος NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub>. Όπως παρατηρείται και τις Εικ. 4.8 και 4.9 στον κύκλο οδήγησης εκτός πόλης συμβαίνουν πιο πολλές και μεγαλύτερης έντασης αναγεννήσεις. Συνεπώς στο διάστημα 800-1200 sec αναμένεται περισσότερη ποσότητα NO στα καυσαέρια λόγω της στοιχειομετρίας της αντίδρασης (4.2). Αυτό επιβεβαιώνεται και σπω την Εικ. 4.10 όπου ο λόγος NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> τείνει στο μηδέν για το εν λόγω διάστημα. Αξίζει επίσης να σημειωθεί η πολύ καλή προσέγγιση του μοντέλου για τη θερμοκρασία εξόδου, Εικ. 4.10.

Trap Temperature & NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> vs Time

**Εικ. 4.10** Θερμοκρασία στην είσοδο, έξοδο και κατά μήκος της παγίδας και ο λόγος NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> ως προς το χρόνο. Πολύ καλή προσέγγιση της θερμοκρασίας εξόδου. Εκπομπή κυρίως NO στο διάστημα 800-1200 sec λόγω των πιο συχνών αναγεννήσεων.

### 4.3 Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 5CO → BaO + N<sub>2</sub> + 5CO<sub>2</sub>

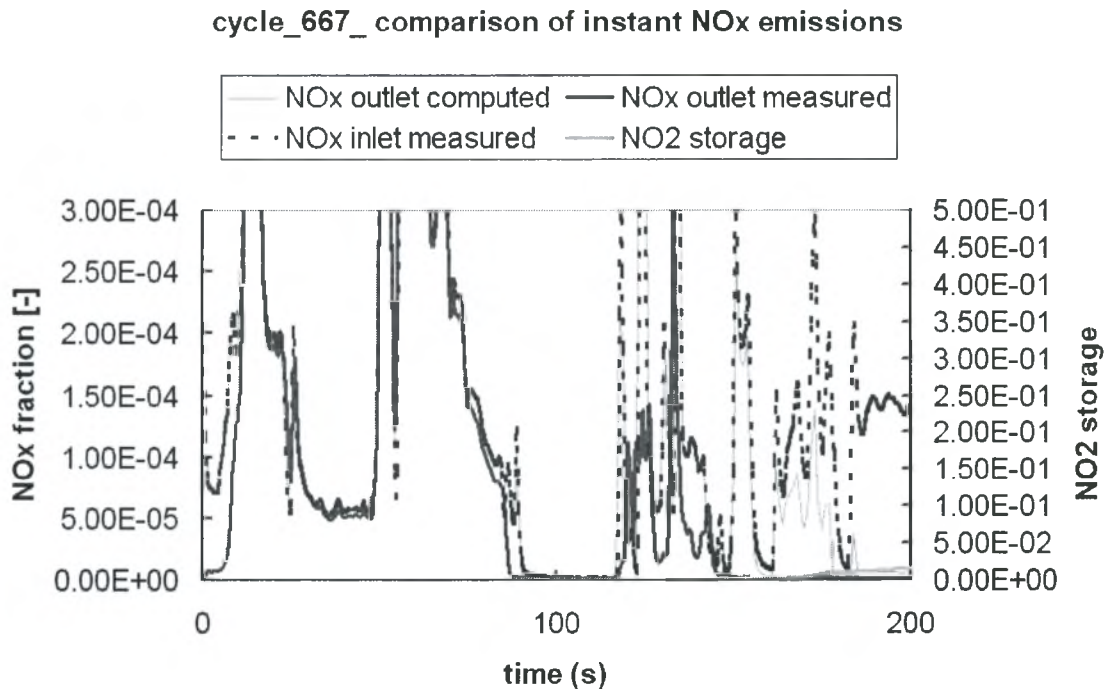
Σύμφωνα με το νόμο της άθροισης θερμοτήτων του Hess μία χημική εξίσωση μπορεί να γραφτεί ως άθροισμα δύο σταδίων. Αυτό ισχύει και στην περίπτωση της εξίσωσης (4.3) η οποία είναι άθροισμα της (4.1) και της αντίδρασης 4 (βλ. Κεφ.1, Πι. 1.1), όπως φαίνεται παρακάτω.



Η χρήση της ενδείκνυται για περαιτέρω απλοποίηση του σχήματος αντιδράσεων, με παράβλεψη της CO+NO. Τα αποτελέσματα για τις τιμές των κινητικών παραμέτρων του Πιν.4.3 φαίνονται στις εικόνες παρακάτω.

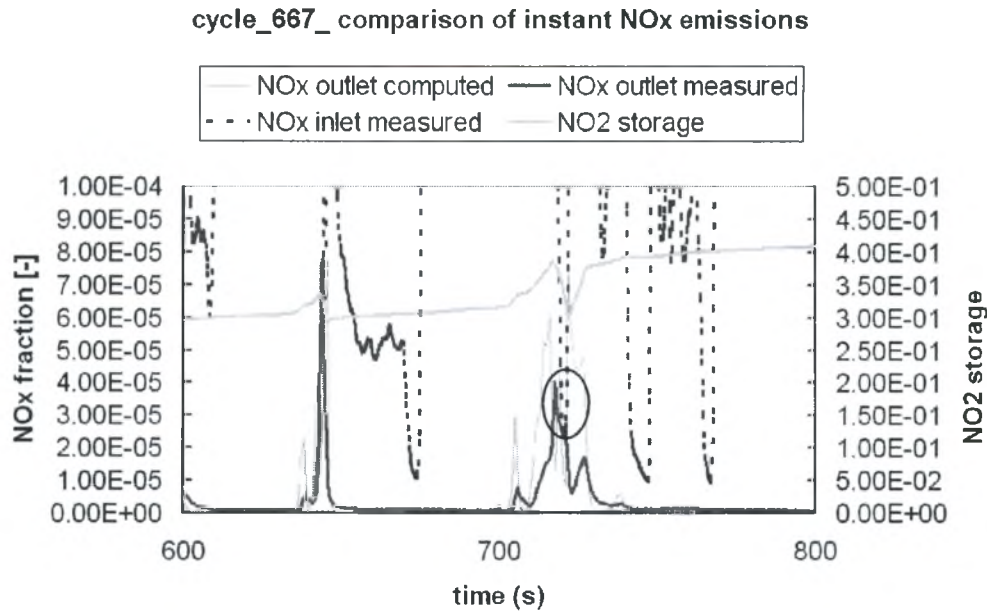
**Πιν. 4.3** Κινητικές παράμετροι αντιδράσεων αποθήκευσης και αναγέννησης

'2NO <sub>2</sub> + 1/2 O <sub>2</sub> + BaO --> Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> '	3.39E+09	37200
'Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + 3CO --> BaO + 2NO + 3CO <sub>2</sub> '	3.82E+07	71200

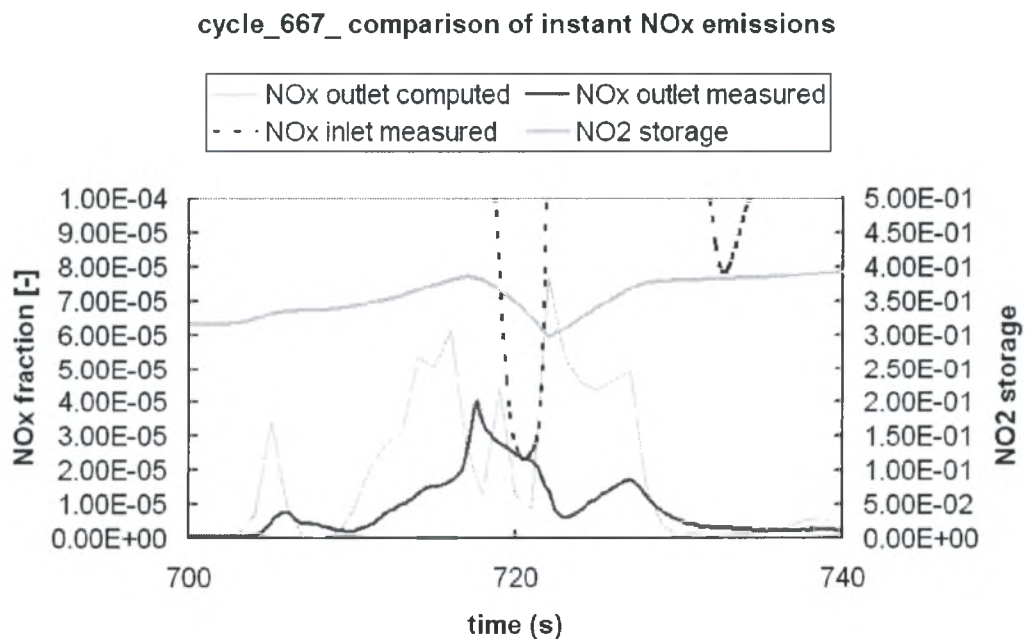


**Εικ. 4.11** Εκπομπές NO<sub>x</sub> στην είσοδο και έξοδο του καταλύτη για το διάστημα cold start του NEDC (0-200 sec) για την αντίδραση αναγέννησης (4.3). Το μοντέλο προσομοιώνει σωστά το σημείο light-off αλλά αποτυγχάνει όπως και πριν στο διάστημα 120-155 sec

Στην Εικ. 4.11 φαίνονται οι εκπομπές NO<sub>x</sub> για το διάστημα cold start του NEDC (0-200 sec) για την αντίδραση αναγέννησης (4.3). Το μοντέλο δεν προσομοιώνει σωστά το σημείο light-off και αποτυγχάνει όπως και πριν στο διάστημα 120-155 sec.

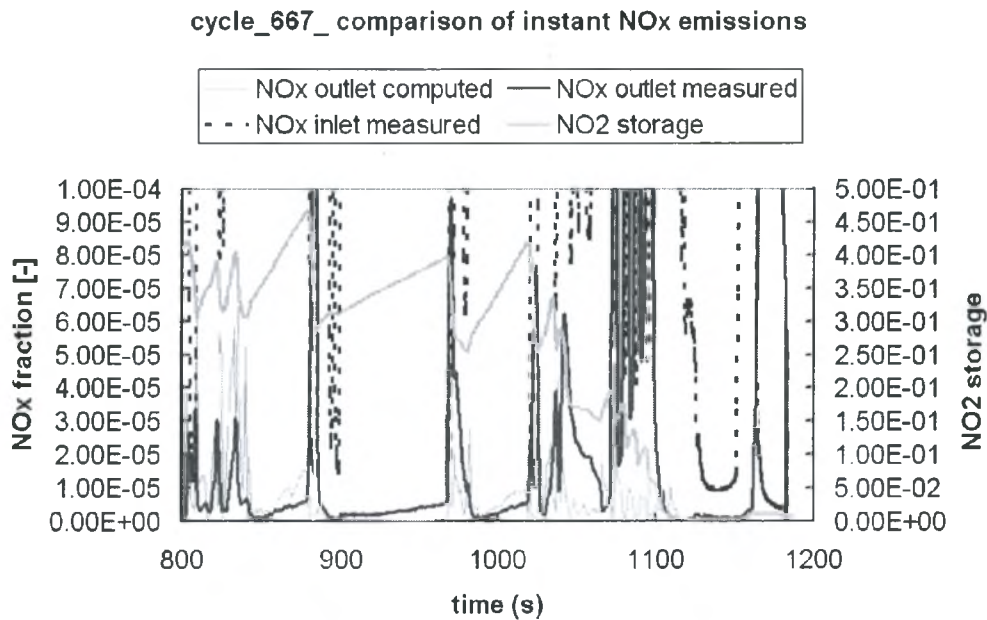


**Εικ. 4.12** Εκπομπές NO<sub>x</sub> στην είσοδο και έξοδο του καταλύτη για το διάστημα (600-800 sec) του αστικού κύκλου του NEDC. Το μοντέλο ενώ φαίνεται να προσεγγίζει τις καμπύλες της αναγέννησης στην έναρξη τους αδυνατεί να τις προσομοιώσει σε όλη τη διάρκειά τους.



**Εικ. 4.13** Λεπτομέρεια εκπομπών για το διάστημα 720-740 sec του αστικού κύκλου του NEDC. Απεικονίζεται η αδυναμία του μοντέλου να προσομοιώσει τις μικρές αναγεννήσεις σε όλη τη διάρκειά τους.

Στην Εικ. 4.12 απεικονίζονται οι εκπομπές NO<sub>x</sub> για το διάστημα (600-800 sec) του αστικού κύκλου του NEDC. Το μοντέλο ενώ φαίνεται να προσεγγίζει τις καμπύλες της αναγέννησης στην έναρξη τους αδυνατεί να τις προσομοιώσει σε όλη τη διάρκειά τους, όπως απεικονίζεται σε λεπτομέρεια στην Εικ. 4.13.



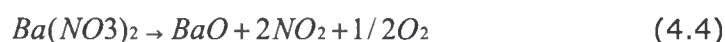
**Εικ. 4.14** Εκπομπές NO<sub>x</sub> στην είσοδο και έξοδο του καταλύτη για το διάστημα του κύκλου εκτός πόλης του NEDC. Παρατηρείται αδυναμία στις μικρές αναγεννήσεις όπως σημειώνεται στην εικόνα. Στα τελευταία sec του κύκλου όπου λαμβάνει χώρα η αναγέννηση και η θερμική διάσπαση το μοντέλο αδυνατεί και πάλι να προσομοιώσει την πραγματική λειτουργία.

Στην Εικ. 4.14 απεικονίζονται οι εκπομπές NO<sub>x</sub> στην είσοδο και την έξοδο του καταλύτη. Παρατηρείται αδυναμία στις μικρές αναγεννήσεις όπως σημειώνεται στην εικόνα. Στα τελευταία sec του κύκλου όπου λαμβάνει χώρα η αναγέννηση και η θερμική διάσπαση το μοντέλο αδυνατεί και πάλι να προσομοιώσει την πραγματική λειτουργία.

## 4.4 Θερμική διάσπαση

Όπως έχει δειχθεί υπάρχει ένα κομμάτι στο τέλος του κύκλου όπου η παγίδα αναγεννάται υπό συνθήκες φτωχού μίγματος. Αυτό οφείλεται στη θερμική διάσπαση των αποθηκευμένων νιτριδίων στο μανδύα. Προκειμένου να πετύχουμε αυτή τη συμπεριφορά προσθέτουμε την αντίδραση της θερμικής διάσπασης (4.4) και κάνοντας *manual tuning* (παρουσία μόνο της αντίδρασης προσρόφησης) προσπαθούμε να εντοπίσουμε την τάξη μεγέθους της ενέργειας ενεργοποίησης ώστε να συμπίπτει χρονικά η έναρξη της θερμικής διάσπασης. Η μεθοδολογία περιγράφεται στη συνέχεια.

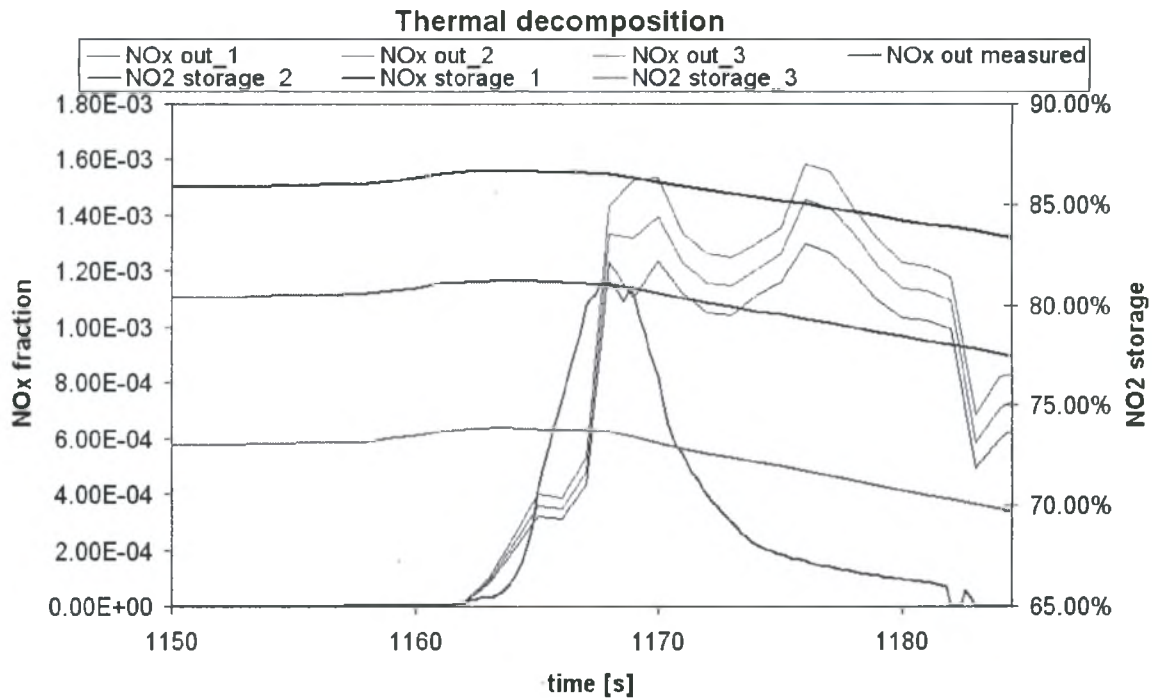
Υπολογίζεται η ποσότητα των moles NO<sub>x</sub> που εκπέμπονται κατά τη διάρκεια της διάσπασης. Θεωρούμε ότι η αποθήκη είναι γεμάτη από τη στιγμή της έναρξης του κύκλου θέτοντας το NOSC ίσο με μια σταθερή τιμή. Στη συνέχεια κάνουμε *manual tuning* στο ρυθμό της αντίδρασης της διάσπασης έτσι ώστε με την έναρξη χρονικά της διάσπασης να βρίσκεται στην παγίδα αποθηκευμένη τόση ποσότητα όση θέλουμε να διασπαστεί



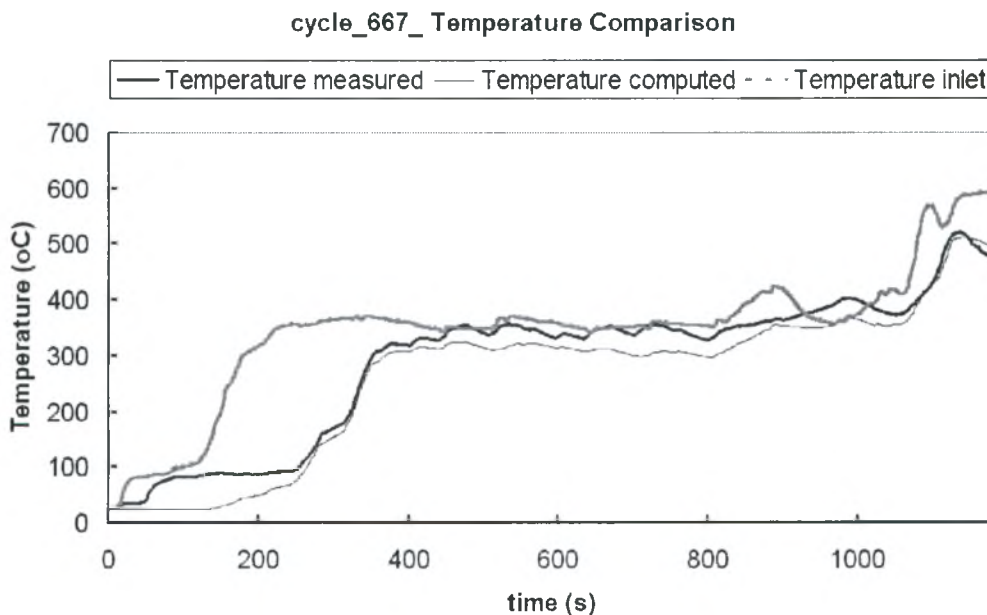
Έχοντας κατά νου το compensation effect [1,2,3] και την ισχυρή εξάρτηση του ρυθμού της αντίδρασης από τον εκθετικό όρο κάνουμε δοκιμές για E1 = 90000, E2 = 100000 και E3 = 110000 κάνοντας χρήση της σχέσης (I) έτσι ώστε  $r_1^* = r_2^* = r_3^* = 2.59 \text{ E-}04$

$$r_i = A_i e^{-E_i/RT} \quad (I)$$

Στην Εικ.4.15 φαίνονται οι εκπομπές NO<sub>x</sub> αλλά και τα αντίστοιχα NOSC στο διάστημα που λαμβάνει χώρα η θερμική διάσπαση για τις τρεις τιμές του E



**Εικ. 4.15** Εκπομπές NO<sub>x</sub> και NO<sub>2</sub> στο διάστημα 1065-1090 sec όπου συμβαίνει θερμική διάσπαση των αποθηκευμένων νιτριδίων. Οι καμπύλες αντιστοιχούν σε τρεις διαφορετικές τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης και για τον ίδιο ρυθμό



**Εικ. 4.16** Θερμοκρασίες στην είσοδο και την έξοδο της παγίδας. Όπως παρατηρείται η αναγέννηση της παγίδας με την ακολουθούμενη θερμική διάσπαση συμβαίνει στα 1065 sec όπου έχουμε αύξηση από τους 390 °C στους 520 °C. Η



συμπεριφορά του μοντέλου εμφανίζεται πολύ καλή ειδικότερα στο σημείο της αναγέννησης.

Όπως απεικονίζεται στην Εικ. 4.16 οι εκπομπές NO<sub>x</sub> για τις τρεις διαφορετικές τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης σχεδόν συμπίπτουν. Κάτι που ήταν αναμενόμενο αφού διατηρήθηκε ο ίδιος ρυθμός της αντίδρασης διάσπασης και στις τρεις περιπτώσεις.

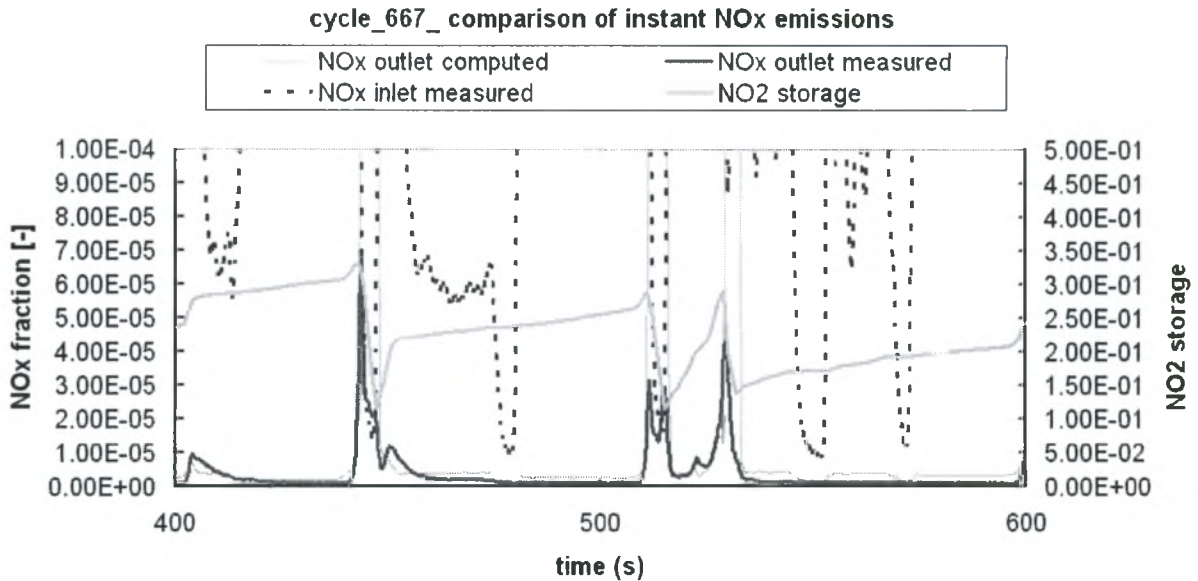
Με τον τρόπο επιβεβαιώθηκε η σωστή λειτουργία της αντίδρασης για τη θερμική διάσπαση (4.4) και έγινε μια πρώτη εκτίμηση για το εύρος τιμών των κινητικών παραμέτρων της. Παρόλα αυτά δε θα μπορούσε να γίνει εκ των προτέρων επιλογή μιας εκ των τριών παραπάνω. Για τον καθορισμό των κινητικών παραμέτρων θα γίνει χρήση του κώδικα βελτιστοποίησης *GenOpt*. Στις επόμενες παραγράφους εισάγεται η αντίδραση της διάσπασης σε καθεμία από τις τρεις περιπτώσεις αντιδράσεων αναγέννησης για να αποκτηθεί μια πρώτη εικόνα της συνολικής λειτουργίας του μοντέλου.

#### **4.4.1. Θερμική Διάσπαση & Αντίδραση (4.1)**

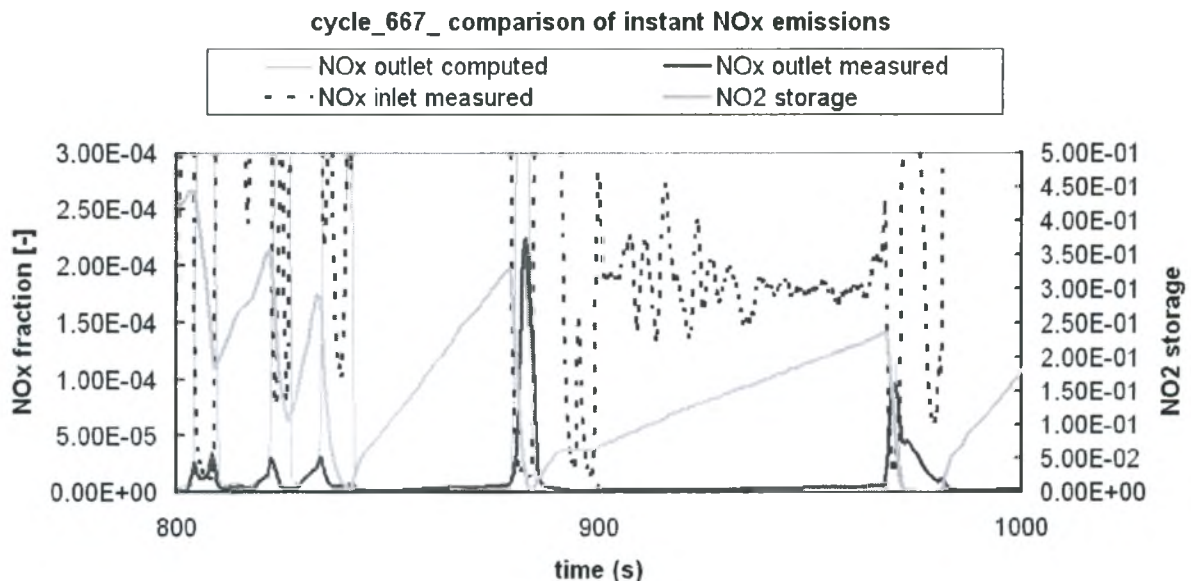
Έχοντας ελέγξει τη λειτουργία της αντίδρασης της διάσπασης εισάγεται στον κώδικα του CATRAN μαζί με όλες τις υπόλοιπες αντιδράσεις. Με τον τρόπο αυτό αποκτάται μια ολιστική άποψη για την λειτουργία του μοντέλου και επιλέγεται ο συνδυασμός των χημικών αντιδράσεων που θα αποτελέσουν το ολοκληρωμένο σχήμα.

Χρησιμοποιώντας τις τιμές των κινητικών παραμέτρων από τον κώδικα βελτιστοποίησης για τις αντιδράσεις της αποθήκευσης και της αναγέννησης κάνουμε *manual tuning* για την αντίδραση της διάσπασης. Σκοπός είναι να αποκτηθεί μια πρώτη εικόνα για τη συμπεριφορά του μοντέλου με ολοκληρωμένο σχήμα αντιδράσεων αλλά και να γίνει μια πρώτη εκτίμηση για το εύρος των τιμών των κινητικών παραμέτρων.

Παρακάτω φαίνονται τα αποτελέσματα για την περίπτωση της αντίδρασης αναγέννησης (4.1) με την αντίδραση της διάσπασης.



**Εικ. 4.17** Εκπομπές NO<sub>x</sub> στην είσοδο και έξοδο του καταλύτη για το διάστημα (400-600 sec) του αστικού κύκλου του NEDC για την περίπτωση της αντίδρασης (4.1). Το μοντέλο προσεγγίζει τις καμπύλες της αναγέννησης καλά. Παρόλα αυτά εμφανίζονται μεγαλύτερες κορυφές.



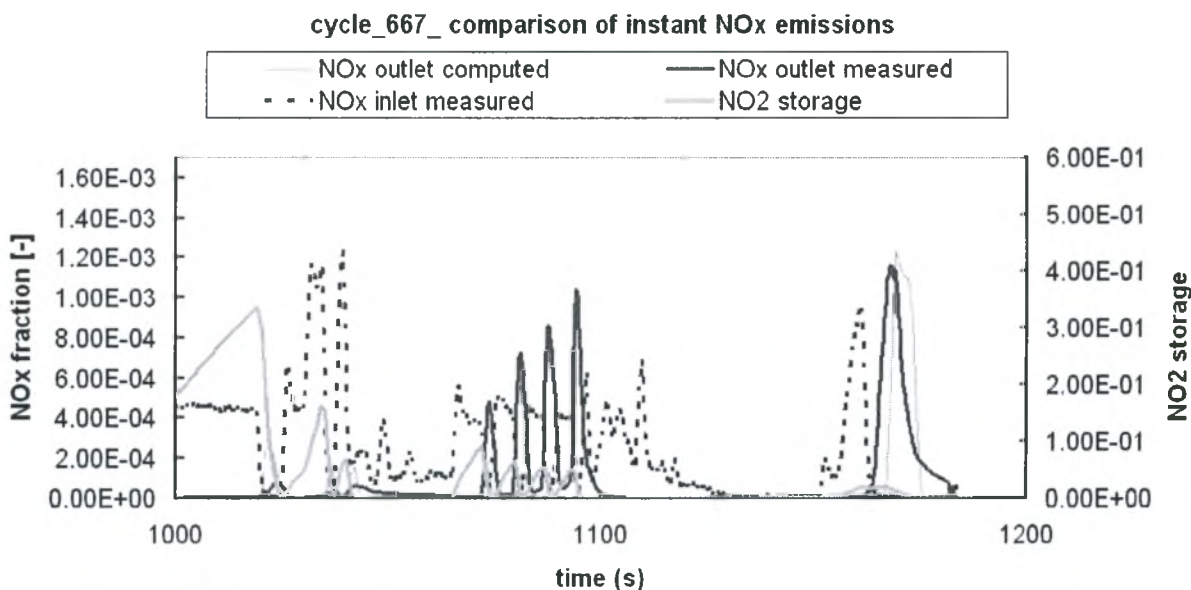
**Εικ. 4.18** Εκπομπές NO<sub>x</sub> στην είσοδο και έξοδο του καταλύτη για το διάστημα (800-1000 sec) του κύκλου εκτός πόλης του NEDC. Το μοντέλο προσεγγίζει και εδώ τις καμπύλες της αναγέννησης καλά. Παρόλα αυτά εμφανίζονται μεγαλύτερες κορυφές.

Στην Εικ. 4.17 φαίνονται τα αποτελέσματα για το διάστημα (400-600 sec) του αστικού κύκλου. Παρατηρείται καλή προσέγγιση των μετρούμενων εκπομπών καθ' όλη τη διάρκεια των αναγεννήσεων.

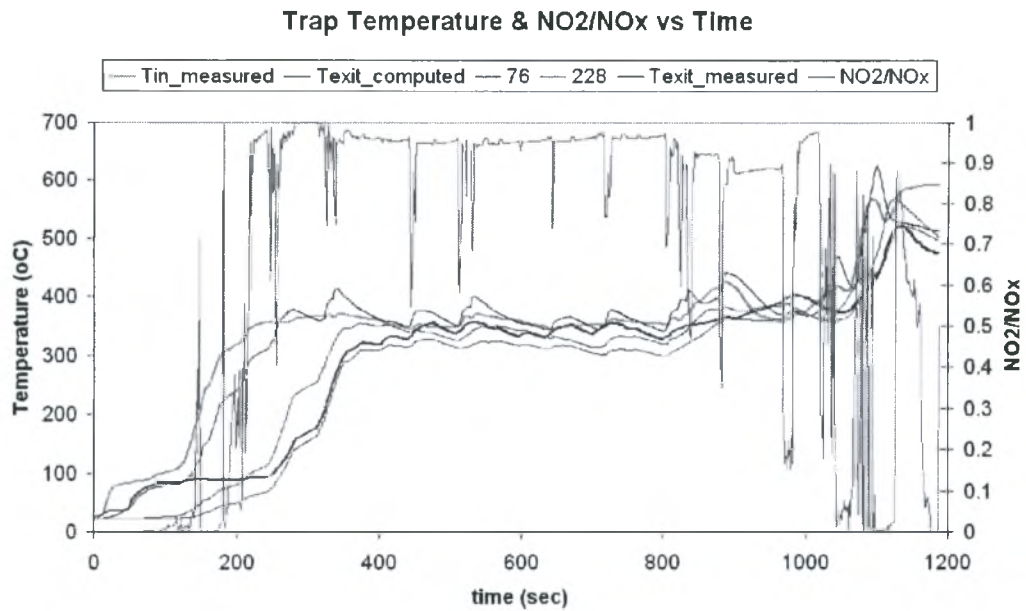
Η ίδια συμπεριφορά συνεχίζεται και στον κύκλο οδήγησης εκτός πόλης (800-1000 sec), Εικ. 4.18. Οι καμπύλες των αναγεννήσεων προσεγγίζονται καλά με την εμφάνιση μεγαλύτερων κορυφών κάτι που θα μπορούσε να αποδοθεί στο manual tuning.

Στη συνέχεια, Εικ. 4.19, απεικονίζονται οι εκπομπές για το διάστημα 1000-1200 sec όπου λαμβάνει χώρα η αναγέννηση και η θερμική διάσπαση. Στην πρώτη περίπτωση το μοντέλο δεν προσεγγίζει τις εκπομπές των NO<sub>x</sub> στην αναγέννηση σε αντίθεση με τη φάση της θερμικής διάσπασης όπου επιτυγχάνεται καλή συμπεριφορά.

Επίσης, όπως φαίνεται στην Εικ. 4.20, προσομοιώνεται πολύ καλά η θερμοκρασία στην παγίδα. Σημαντικό είναι επίσης ότι το μεγαλύτερο μέρος των καυσαερίων αποτελείται από NO<sub>2</sub> λόγω της στοιχειομετρίας της αντίδρασης (4.1)



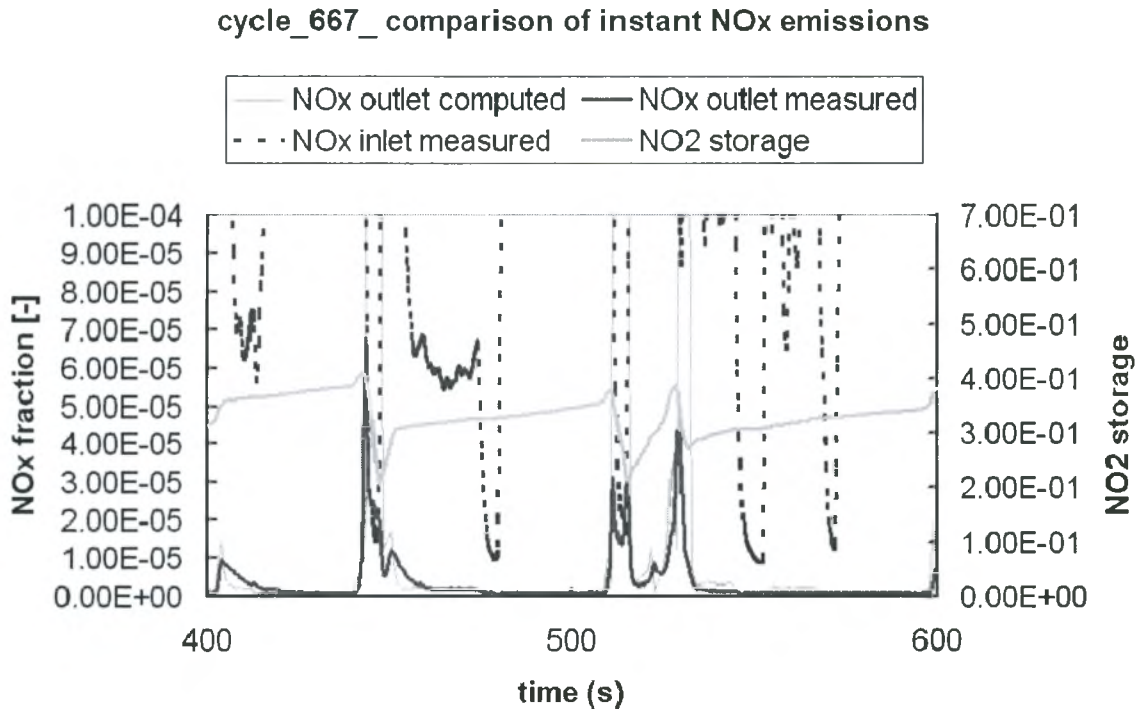
**Εικ. 4.19** Εκπομπές NO<sub>x</sub> στην είσοδο και έξοδο του καταλύτη για το διάστημα (1000-1200 sec). Το μοντέλο προσεγγίζει τη φάση της θερμικής διάσπασης που λαμβάνει χώρα στο τέλος. Δεν συμβαίνει το ίδιο με τη φάση της αναγέννησης.



**Εικ. 4.20.** Παρατηρείται πολύ καλή προσέγγιση της θερμοκρασίας της παγίδας. Επίσης όπως φαίνεται παραπάνω το μεγαλύτερο μέρος των εκπομπών αποτελείται από NO<sub>2</sub>, κάτι που εξηγείται από τη στοιχειομετρία της αντίδρασης.

#### 4.4.2. Θερμική διάσπαση & Αντίδραση (4.2)

Ακολουθείται η ίδια μεθοδολογία με αυτήν της αντίδρασης (4.1). Τα αποτελέσματα για την περίπτωση της αντίδρασης 4.2 φαίνονται παρακάτω.

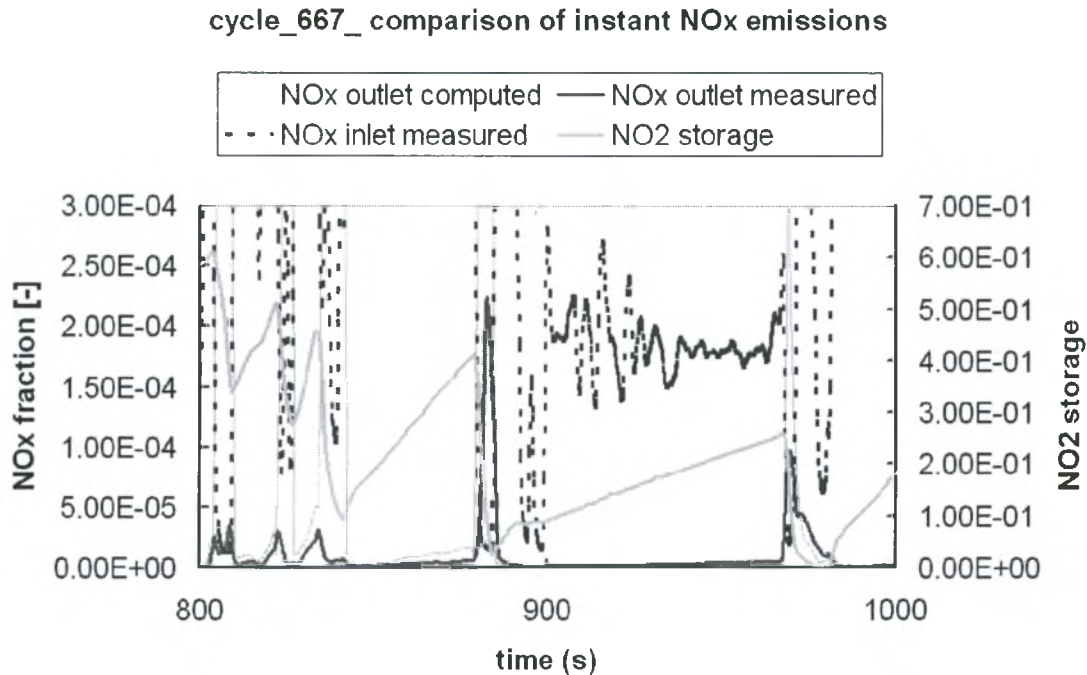


**Εικ. 4.21** Εκπομπές NO<sub>x</sub> στην είσοδο και έξοδο του καταλύτη για το διάστημα (400-600 sec) του αστικού κύκλου του NEDC. Το μοντέλο προσεγγίζει τις καμπύλες της αναγέννησης πολύ καλά. Παρόλα αυτά εμφανίζονται μεγαλύτερες κορυφές κάτι αναμένεται να βελτιωθεί με τη χρήση του κώδικα βελτιστοποίησης

Στην Εικ. 4.21 φαίνονται τα αποτελέσματα για το διάστημα (400-600 sec) του αστικού κύκλου. Παρατηρείται πολύ καλή προσέγγιση των μετρούμενων εκπομπών καθ' όλη τη διάρκεια των αναγεννήσεων.

Η ίδια συμπεριφορά συνεχίζεται και στον κύκλο οδήγησης εκτός πόλης (800-1000 sec), Εικ. 4.22. Οι καμπύλες των αναγεννήσεων προσεγγίζονται πολύ καλά με την εμφάνιση λίγο μεγαλύτερων κορυφών. Δεδομένου ότι έχει γίνει manual tuning για την εύρεση των τιμών των

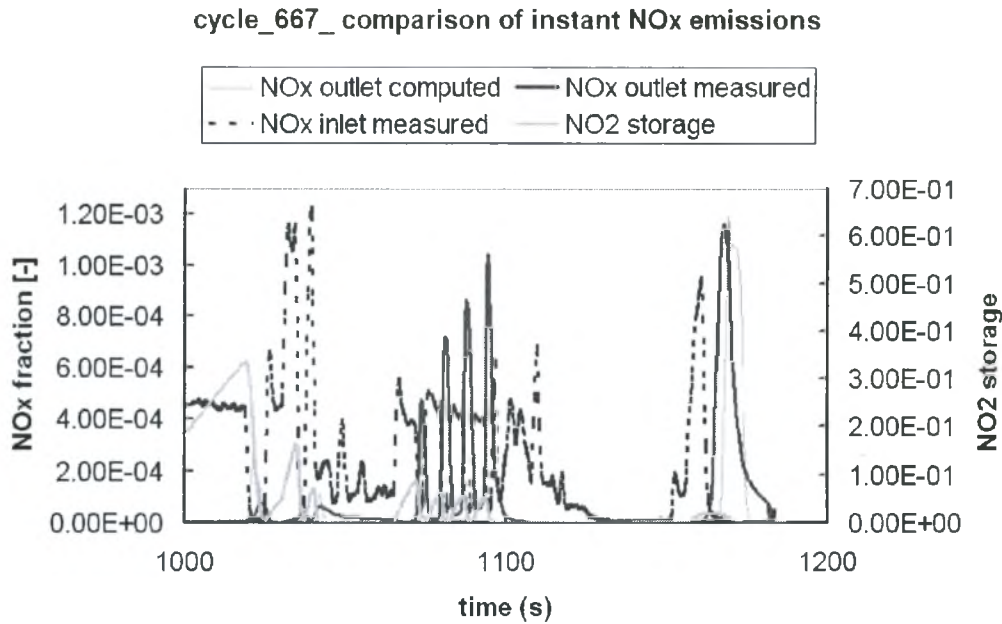
κινητικών παραμέτρων αναμένεται βελτίωση με τη χρήση του κώδικα βελτιστοποίησης GenOpt.



**Εικ. 4.22** Εκπομπές NO<sub>x</sub> στην είσοδο και έξοδο του καταλύτη για το διάστημα (800-1000 sec) του κύκλου εκτός πόλης του NEDC. Το μοντέλο προσεγγίζει και εδώ τις καμπύλες της αναγέννησης πολύ καλά. Παρόλα αυτά εμφανίζονται μεγαλύτερες κορυφές κάτι αναμένεται να βελτιωθεί με τη χρήση του κώδικα βελτιστοποίησης

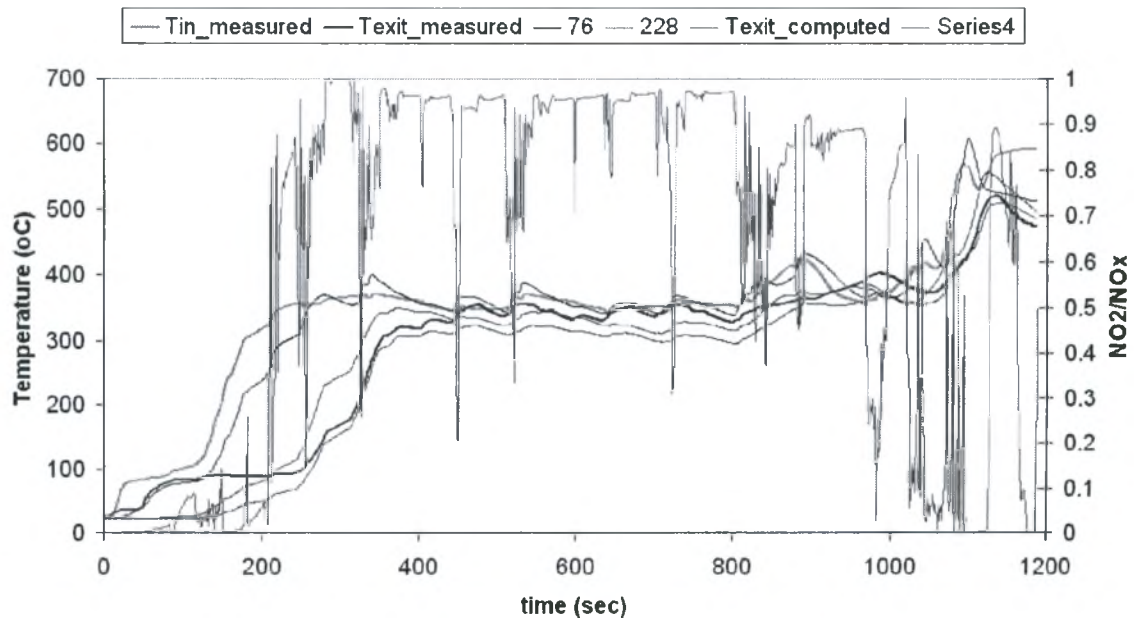
Στη συνέχεια απεικονίζονται οι εκπομπές για το διάστημα 1000-1200 sec όπου λαμβάνει χώρα η αναγέννηση και η θερμική διάσπαση. Παρατηρείται καλή συμπεριφορά όσον αφορά το διάστημα της θερμικής διάσπασης, 1060-1085 sec. Δεν συμβαίνει το ίδιο για την αναγέννηση, 1070-1100 sec. Όπου δεν προσομοιώνεται η φάση αυτή.

Στην Εικ. 4.24 φαίνονται οι θερμοκρασίες στην είσοδο, έξοδο και κατά μήκος της παγίδας όπως επίσης και ο λόγος NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> σε συνάρτηση με το χρόνο. Παρατηρείται πολύ καλή προσέγγιση της θερμοκρασίας εξόδου. Επίσης παρατηρείται ότι τα καυσαέρια περιέχουν NO σε μεγαλύτερη ποσότητα από NO<sub>2</sub> σε αρκετές χρονικές στιγμές.



**Εικ. 4.23** Εκπομπές NO<sub>x</sub> στην είσοδο και έξοδο του καταλύτη για το διάστημα (1000-1200 sec). Το μοντέλο προσεγγίζει τη φάση της θερμικής διάσπασης που λαμβάνει χώρα στο τέλος. Δεν συμβαίνει το ίδιο με τη φάση της αναγέννησης.

#### Trap Temperature & NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> vs Time

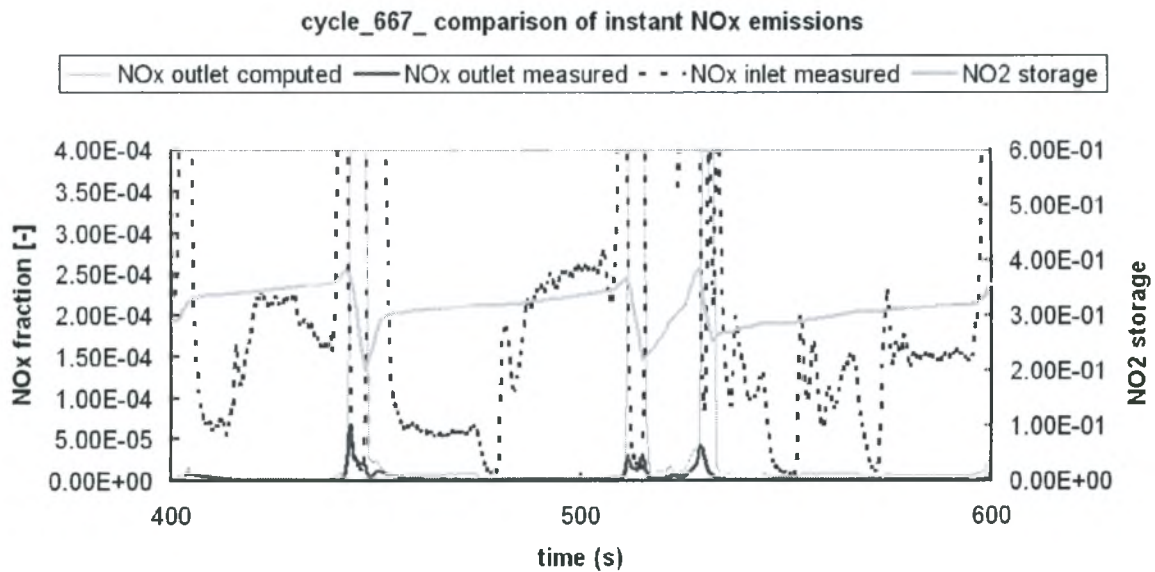


**Εικ. 4.25.** Παρατηρείται πολύ καλή προσέγγιση της θερμοκρασίας της παγίδας. Επίσης όπως φαίνεται παραπάνω το μεγαλύτερο μέρος των εκπομπών αποτελείται από NO, κάτι που εξηγείται από τη στοιχειομετρία της αντίδρασης.

### 4.4.3. Θερμική διάσπαση & Αντίδραση (4.3)

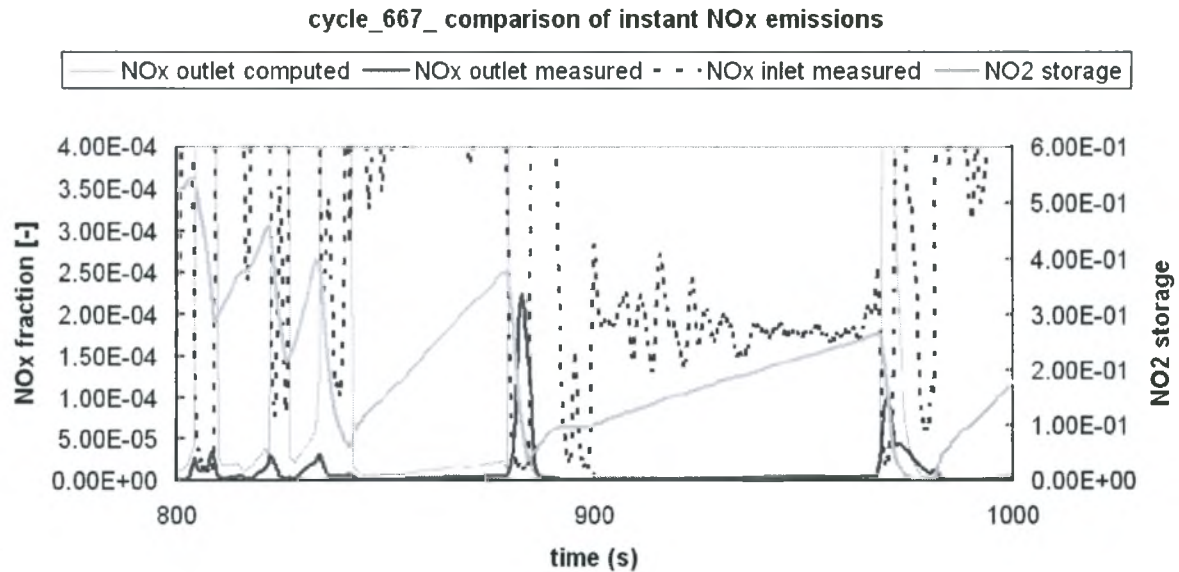
Ακολουθείται η ίδια διαδικασία με τις δυο προηγούμενες περιπτώσεις και παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για την περίπτωση της αντίδρασης (4.3). Στην Εικ. 4.25 φαίνονται οι εκπομπές  $\text{NO}_x$  για το διάστημα 400-600 sec του αστικού κύκλου οδήγησης.

Παρατηρείται καλή προσέγγιση στις πειραματικές τιμές αλλά με μεγάλη απόκλιση στις κορυφές αυτών.



**Εικ. 4.25** Εκπομπές  $\text{NO}_x$  στην είσοδο και έξοδο του καταλύτη για το διάστημα (400-600 sec) του αστικού κύκλου του NEDC. Το μοντέλο προσεγγίζει τις καμπύλες της αναγέννησης καλά με σημαντική απόκλιση στις κορυφές

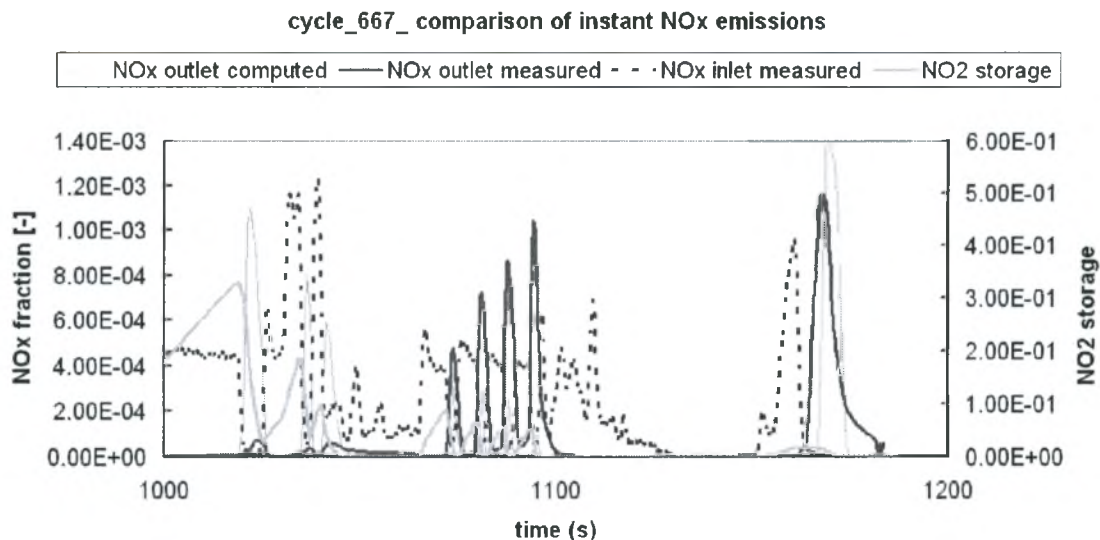




**Εικ. 4.26** Εκπομπές NO<sub>x</sub> στην είσοδο και έξοδο του καταλύτη για το διάστημα (800-1000 sec) του κύκλου εκτός πόλης του NEDC. Το μοντέλο προσεγγίζει τις καμπύλες της αναγέννησης καλά αλλά με σημαντική απόκλιση στις κορυφές.

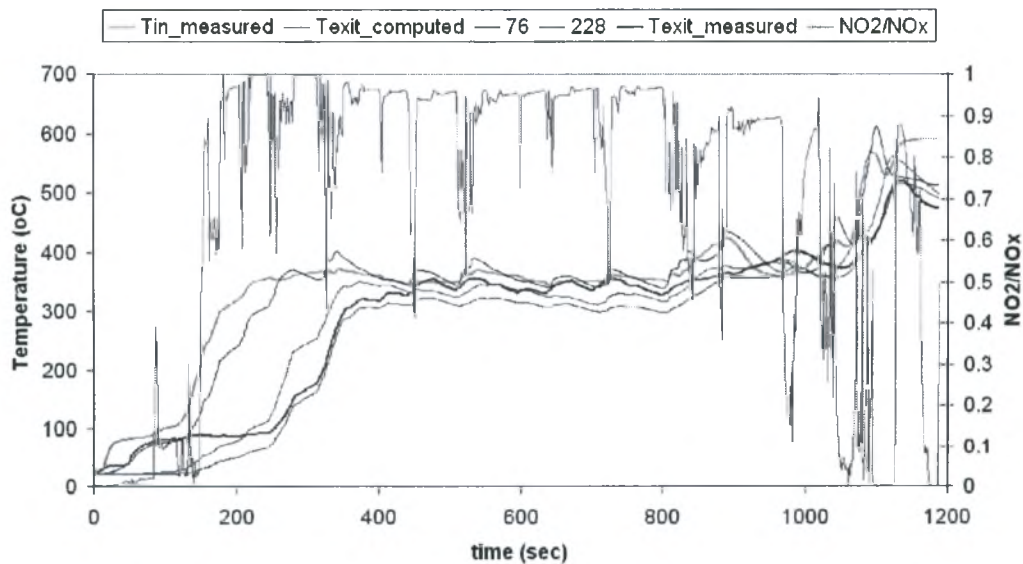
Στην Εικ. 4.26 φαίνονται τα αποτελέσματα του μοντέλου για το διάστημα 800-1000 sec. Παρατηρείται καλή συμπεριφορά με σημαντική απόκλιση στις κορυφές των αναγεννήσεων.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για το διάστημα 1000-1200 sec. Αρχικά δεν προσεγγίζεται σωστά το διάστημα της αναγέννησης. Όπως φαίνεται στην Εικ. 4.27 η αναγέννηση γίνεται σε 4 στάδια με αυξανόμενες εκπομπές σε κάθε στάδιο. Παρόλα που χρονικά επιτυγχάνονται οι αναγεννήσεις προσομοιώνονται ως τέσσερα στάδια με μειούμενες εκπομπές. Όσον αφορά το στάδιο της διάσπασης προσομοιώνεται με επιτυχία.



**Εικ. 4.27** Εκπομπές NO<sub>x</sub> στην είσοδο και έξοδο του καταλύτη για το διάστημα (1000-1200 sec). Το μοντέλο προσεγγίζει τη φάση της θερμικής διάσπασης που λαμβάνει χώρα στο τέλος. Δεν συμβαίνει το ίδιο με τη φάση της αναγέννησης, όπου επιτυγχάνεται χρονικά αλλά όχι ποσοτικά.

#### Trap Temperature & NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> vs Time



**Εικ. 4.28.** Παρατηρείται πολύ καλή προσέγγιση της θερμοκρασίας της παγίδας. Επίσης όπως φαίνεται παραπάνω το μεγαλύτερο μέρος των εκπομπών αποτελείται από NO<sub>2</sub>, κάτι που εξηγείται από τη στοιχειομετρία της αντίδρασης.

Όπως φαίνεται στην Εικ.4.28 προσεγγίζεται πολύ καλά η θερμοκρασία της παγίδας. Επίσης παρατηρείται από τα αποτελέσματα ότι μεγάλο μέρος των  $\text{NO}_x$  αποτελείται από  $\text{NO}_2$ , κάτι που συνέβη και στην περίπτωση της αντίδρασης (4.1).

## 4.5 Σύνοψη

Στο παρόν κεφάλαιο εξετάστηκαν αρχικά οι αντιδράσεις αναγέννησης (4.1), (4.2), (4.3). Ελέγχθηκε η ικανότητα να προσομοιώνουν τις φάσεις αναγέννησης που λαμβάνουν χώρα στον Νέο Ευρωπαϊκό Κύκλο Οδήγησης, (NEDC).

- Η αντίδραση (4.1) και (4.2) αποδείχθηκαν καλύτερες στην προσέγγιση των πειραματικών τιμών μέχρι και τη χρονική στιγμή των 1070 sec. Πιο συγκεκριμένα η (4.2) εμφάνισε πιο ομαλή συμπεριφορά σε αντίθεση με την (4.1) που προσέγγιζε τις αναγεννήσεις λίγο πιο απότομα. Από την άλλη μεριά η αντίδραση (4.3) έδειξε αδυναμία να προσομοιώσει τις αναγεννήσεις.
- Ύστερα από τα 1070 sec λαμβάνει χώρα αναγέννηση σε τέσσερα στάδια με ακολουθούμενη θερμική διάσπαση. Στην περίπτωση της αναγέννησης εμφανίστηκε αδυναμία προσομοίωσης και από τις τρεις αντιδράσεις. Το ίδιο συνέβη και για τη φάση της διάσπασης διότι δεν υπήρχε αντίδραση που να την προσομοιώνει.

Στη συνέχεια προστέθηκε η αντίδραση της θερμικής διάσπασης (4.4) και κάνοντας manual tuning για τις τιμές των κινητικών της παραμέτρων ελέγχθηκε η συμπεριφορά του μοντέλου.

- Παρατηρήθηκε αδυναμία προσομοίωσης των πρώτων 200 sec του κύκλου και στις τρεις περιπτώσεις. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στις τρισδιάστατες θερμοκρασιακές κλίσεις που αναπτύσσονται από τις εξώθερμες αντιδράσεις και δεν προσομοιώνεται από το μονοδιάστατο μοντέλο που χρησιμοποιείται.
- Στο διάστημα του κύκλου οδήγησης εντός πόλης (200-800 sec) παρατηρείται καλή συμπεριφορά από τις τρεις περιπτώσεις με την περίπτωση της αντίδρασης (4.2) να εμφανίζει πιο ομαλή προσέγγιση των καμπύλων στις αναγεννήσεις.
- Όμοια συμπεριφορά με τον κύκλο εντός πόλης έχουμε και στην περίπτωση του κύκλου εκτός πόλης (800-1200 sec). Με την αντίδραση (4.1) προσεγγίζονται οι μετρούμενες τιμές ικανοποιητικά.

Με την αντίδραση (4.2) προσεγγίζονται οι μετρούμενες εκπομπές εξίσου καλά με πιο ομαλή συμπεριφορά σε όλη τη διάρκεια της αναγέννησης. Σε αντίθεση με την περίπτωση της αντίδρασης (4.3) όπου παρατηρείται πιο απότομη συμπεριφορά.

- Επίσης και οι τρεις περιπτώσεις αδυνατούν να προσομοιώσουν την φάση της αναγέννησης που λαμβάνει χώρα στο διάστημα 1070-1100 sec. Ενώ δεν συμβαίνει το ίδιο με τη φάση της θερμικής διάσπασης που προσεγγίζεται καλά και από τις τρεις περιπτώσεις.
- Σημαντική διαφορά ανάμεσα στις τρεις αντιδράσεις είναι η στοιχειομετρία τους. Όπως σημειώνεται και στις παραγράφους που προηγήθηκαν στις αντιδράσεις (4.1) και (4.3) το μεγαλύτερο ποσοστό των  $\text{NO}_x$  αποτελείται από  $\text{NO}_2$  σε αντίθεση με την αντίδραση (4.2) όπου το  $\text{NO}$  αποτελεί το μεγαλύτερο ποσοστό.

• Όπως φαίνεται και από το σχήμα των αντιδράσεων που χρησιμοποιείται, Κεφ. 1, δεν υπάρχει αντίδραση που να καταναλώνεται το  $\text{NO}_2$ . Για λόγους απλότητας και συνεπώς μικρότερου υπολογιστικού κόστους δεν προστίθεται τέτοια αντίδραση. Επίσης προτιμάτε το  $\text{NO}$  στα καυσαέρια διότι ένα μέρος του χρειάζεται για να καταλωθεί πάνω από τον αναγωγικό καταλύτη (Rh) και ένα μέρος του επίσης αντιδρά με το  $\text{O}_2$  στο πρώτο στάδιο της προσρόφησης (Κεφ. 3) Συνεπώς, λαμβάνοντας υπ' όψιν όλα τα παραπάνω θα χρησιμοποιήσουμε την αντίδραση (4.2) μαζί με την αντίδραση της διάσπασης για το τελικό σχήμα.

Έχοντας καταλήξει στο σχήμα αντιδράσεων που θα χρησιμοποιηθούν στο τελικό μοντέλο για τις παγίδες  $\text{NO}_x$  προχωρούμε στο επόμενο Κεφάλαιο όπου θα γίνει εφαρμογή του νέου μοντέλου σε τρεις διαφορετικούς κύκλους οδήγησης.

## Αναφορές

[1] Patterson, W.R. and Rooney, J. J. (1994): “An explanation of the compensation effect in catalysis”, *Journal of Catalysis*, Volume 146, Issue 1, Pages 310-312

[2] Rooney, J. J. (1995): “The compensation effect—A thermodynamic paradox”, *Applied Catalysis A: General*, Volume 123, Issue 2, Pages N10-N11

[3] Rooney, J. J. (1995): “Structure sensitivity and insensitivity in catalysis”, *Applied Catalysis A: General*, Volume 131, Issue 1, Pages N4-N5

## Κεφάλαιο 5

### Αποτελέσματα

Στα κεφάλαια που προηγήθηκαν αναπτύχθηκε βήμα προς βήμα ένα μοντέλο για την προσομοίωση της λειτουργίας παγίδων NO<sub>x</sub>. Έχοντας καταλήξει στο τελικό σχήμα των χημικών αντιδράσεων αλλά και σε ένα ενδεικτικό εύρος τιμών των κινητικών τους παραμέτρων εφαρμόζουμε το CATRAN σε ένα σετ τριων πειραμάτων.

**Πιν. 5.1** Χαρακτηριστικά μονόλιθου, υποστρώματος και μανδύα

Γεωμετρικά χαρακτηριστικά μονόλιθου		Χαρακτηριστικά Υποστρώματος		Χαρακτηριστικά Μανδύα	
Κρεβάτια μον.	1	Πάχος	0.0001655	Πάχος	0.000491
Μικρός άξονας[m]	0.112	Πυκνότητα	1683		
Μεγάλος άξονας[m]	0.112	Αγωγιμότητα	1.5	Πυκνότητα	1563
Μήκος[m]	0.3048	Θερμοχωρητικότητα	500		

Γνωρίζοντας τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του καταλύτη και το ποσοστό του Ba το οποίο αποτελεί το αποθηκευτικό μέσο για το NO<sub>2</sub> υπολογίζουμε τη μέγιστη ονομαστική τιμή του NOSC να είναι 350 [moles/m<sup>3</sup> WC]. Επίσης από τα χαρακτηριστικά του καταλύτη γνωρίζουμε το λόγο Ba/Ce υπολογίζουμε την τιμή του OSC, 1000 [moles/m<sup>3</sup> WC]. Λόγω του γεγονότος ότι κάποιο ποσοστό των OSC και NOSC δεν είναι ενεργό θεωρούμε ως ενεργό μέρος το 40-70 % αυτών. Οι παράμετροι για τις οποίες θα γίνει tuning, με τη χρήση του κώδικα βελτιστοποίησης που περιγράφηκε στο Κεφ. 1, είναι οι παράγοντες A<sub>j</sub> για τις αντιδράσεις της προσρόφησης, της αναγέννησης, της θερμικής διάσπασης και της αντίδρασης 2CO + 2NO -> 2CO<sub>2</sub> + N<sub>2</sub>. Τα αποτελέσματα για κάθε κύκλο φαίνονται παρακάτω.

**Πιν. 5.2** Στοιχειομετρία των case studies και τιμές των συντελεστών χωρητικότητας

	STOICHIOMETRY			CAPACITY	
	0-190 sec	190-1020 sec	1020-1200 sec	OSC	NO2SC
Cycle 667	stoichiometric	lean	stoichiometric	1000	140
Cycle 668	stoichiometric	lean	lean	1000	240
Cycle 669	stoichiometric	lean	stoichiometric	1000	260

## 5.1 Cycle 667

Με σκοπό να προσομοιωθεί η συμπεριφορά του καταλύτη κάνουμε tuning με τη βοήθεια του κώδικα βελτιστοποίησης. Τα αποτελέσματα που προκύπτουν φαίνονται στον Πιν. 5.3

**Πιν. 5.3** Τιμές κινητικών παραμέτρων για τον κύκλο 667

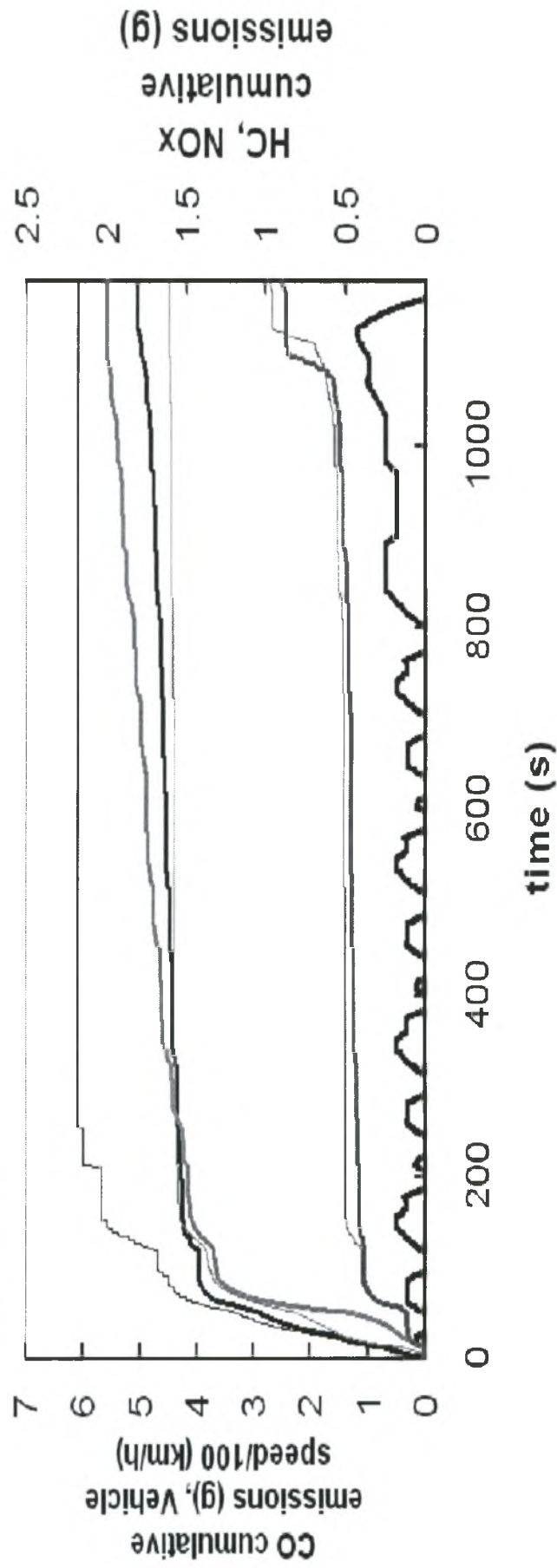
'CO + NO --> CO <sub>2</sub> + 1/2 N <sub>2</sub> '	4.65E+14	95000
'2NO <sub>2</sub> + 1/2 O <sub>2</sub> + BaO --> Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> '	9.96E+07	25000
'Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + 3CO --> BaO + 2NO + 3CO <sub>2</sub> '	6.45E+06	75000
'Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> --> BaO + 2 NO <sub>2</sub> + 1/2 O <sub>2</sub> '	9.85E+03	90000

Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται με τη μορφή των υπολογιζόμενων αθροιστικών εκπομπών μαζί με τις αντίστοιχες μετρούμενες για τα CO,HC,NO<sub>x</sub>, Εικ. 5.1. Επίσης παρουσιάζονται οι θερμοκρασίες της παγίδας στην είσοδο, την έξοδο αλλά και κατά μήκος αυτής. Για την τελευταία περίπτωση χρησιμοποιούνται κόμβοι πάνω στον άξονα της παγίδας σε απόσταση 76, 152 και 228 mm απο την είσοδο αυτής, Εικ. 5.2. Παρατηρείται καλή προσέγγιση στις μετρούμενες τιμές σε όλη τη διάρκεια του κύκλου.

Για να έχουμε μια λεπτομερέστερη εικόνα των εκπομπών που υπολογίζονται απο το μοντέλο παραθέτουμε τα αποτελέσματα των στιγμιαίων εκπομπών για τα NO<sub>x</sub>.

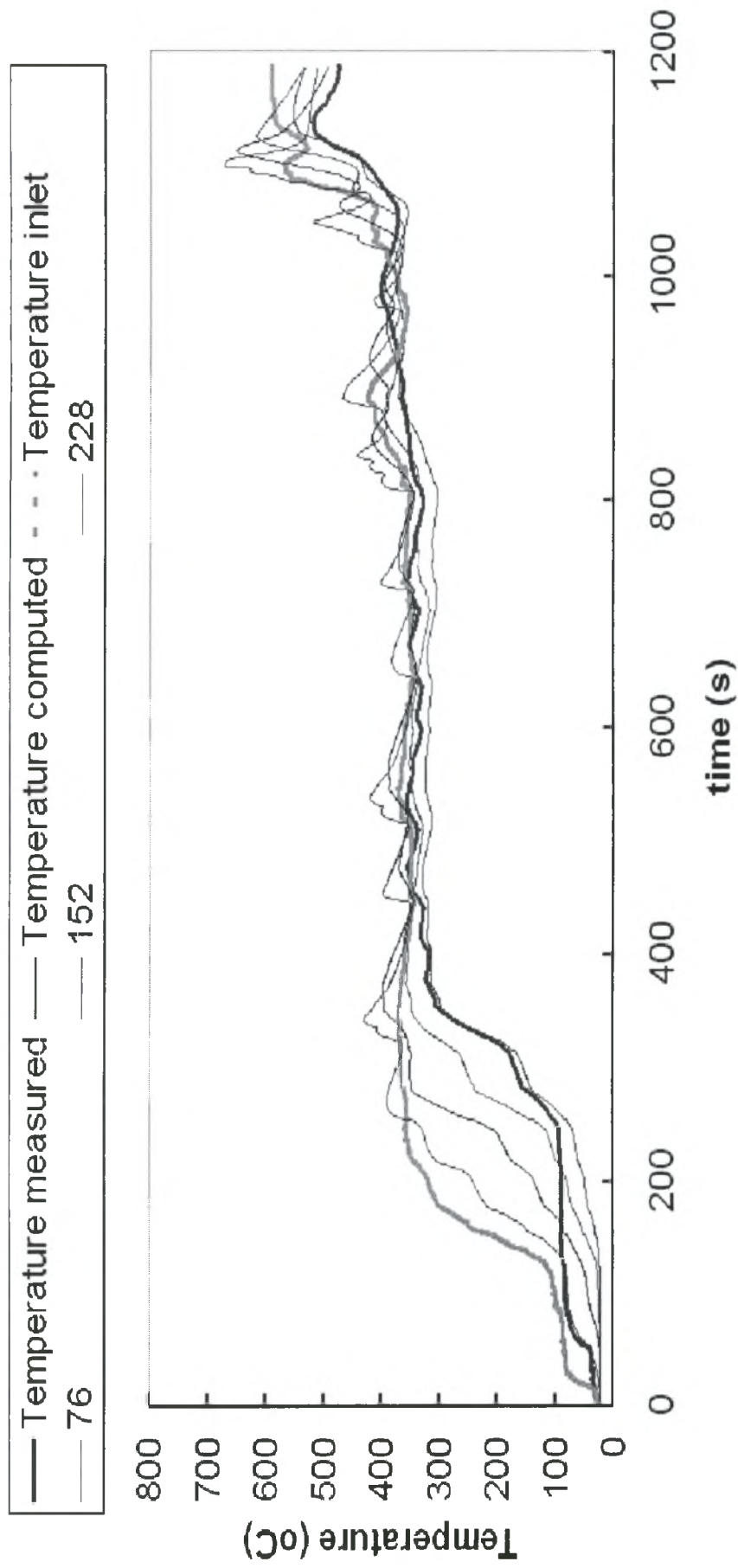


### cycle\_667\_ Comparison of Cumulative Emissions



**Εικ. 5.1** Αθροιστικές εκπομπές CO, HC, NO για όλη τη διάρκεια του κύκλου 667

### cycle\_667\_ Temperature Comparison



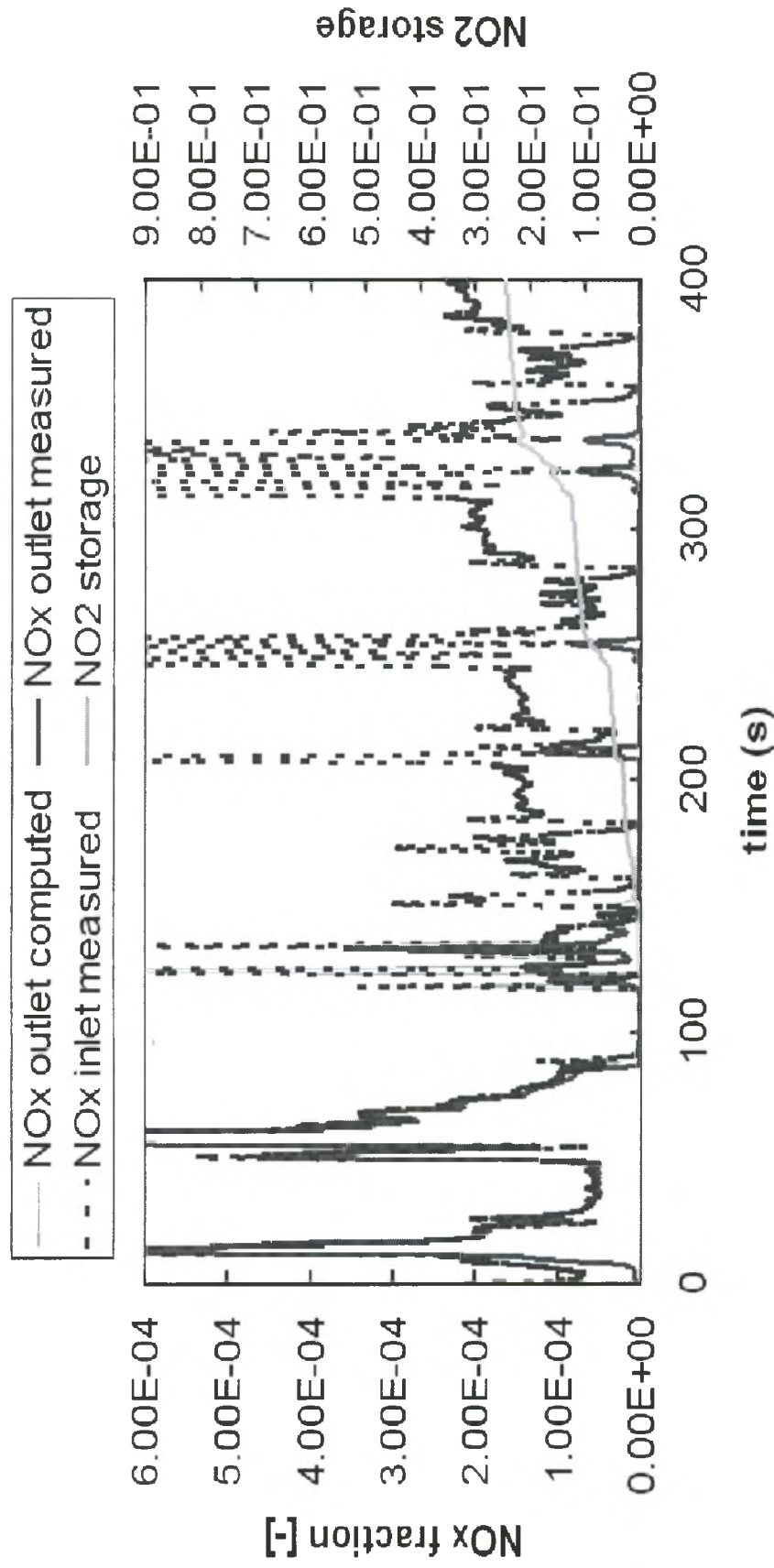
Εικ. 5.2 Θερμοκρασίες στην είσοδο, την έξοδο και κατά μήκος της παγίδας για όλη τη διάρκεια του κύκλου 667

Στην Εικ. 5.3 φαίνονται οι στιγμιαίες εκπομπές  $\text{NO}_x$  στα πρώτα 400 sec του κύκλου 667. Παρατηρείται αδυναμία προσομοίωσης στο διάστημα 120-150 sec που μπορεί να αποδοθεί σε αδυναμία προσομοίωσης απότομων θερμοκρασιακών κλίσεων από την αντίδραση  $\text{CO} + \text{NO}$ . Συνεχίζοντας παρατηρείται καλή προσέγγιση των μικρών αναγεννήσεων που λαμβάνουν χώρα μέχρι τα 400 sec. Αυτό γίνεται ευκολότερα αντιληπτό από την καμπύλη του  $\psi_{\text{NOSC}}$  που απεικονίζεται στο ίδιο γράφημα. Οι μικρές αναγεννήσεις, που οφείλονται στο πλούσιο μίγμα λόγω των επιταχύνσεων, αναπαρίστανται από μείωση του  $\psi_{\text{NOSC}}$  ανάλογη της ποσότητας που εκπέμπεται.

Στην Εικ. 5.4 απεικονίζονται επίσης εκπομπές  $\text{NO}_x$  για τα επόμενα 400 sec. Παρατηρείται πολύ καλή προσέγγιση των μετρούμενων εκπομπών όχι μόνο ποιοτικά αλλά και ποσοτικά, δεδομένου και της μικρής ποσότητας αυτών. Συνολικά παρατηρείται πολύ καλή συμπεριφορά του μοντέλου σε όλο τον κύκλο εντός πόλης.

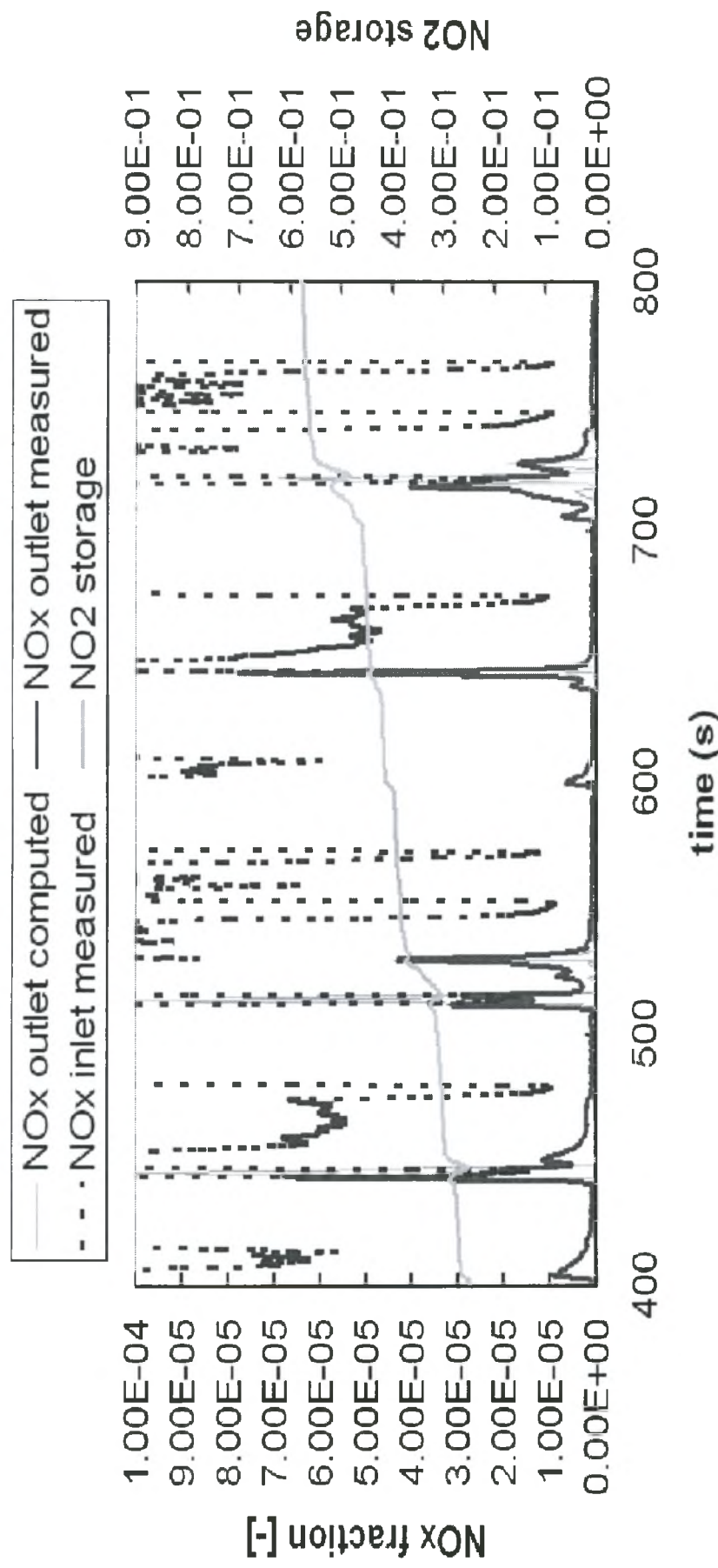
Συνεχίζοντας στο διάστημα εκτός πόλης του κύκλου οδήγησης (800-1200 sec), Εικ 5.5, παρατηρείται εξίσου καλή ποιοτική προσέγγιση εκτός από το διάστημα 1110-1130 sec όπου το μοντέλο δείχνει να εκπέμπει ποσότητα  $\text{NO}_x$  κάτι που δεν συμβαίνει στην πραγματικότητα. Η ποσότητα αυτή είναι σχεδόν εξ' ολοκλήρου  $\text{NO}$  το οποίο παράγεται λόγω της αντίστροφης λειτουργίας της αντίδρασης οξειδωσης του σε  $\text{NO}_2$ . Η συνεισφορά των αντιδράσεων στην παραγωγή/κατανάλωση του  $\text{NO}$  και  $\text{NO}_2$  απεικονίζεται στις εικόνες 5.6 και 5.7 αντίστοιχα. Στο θετικό ημίχρονο  $\gamma$  απεικονίζεται η παραγωγή και στον αρνητικό η κατανάλωση κάθε ουσίας.

cycle\_667\_ comparison of instant NOx emissions



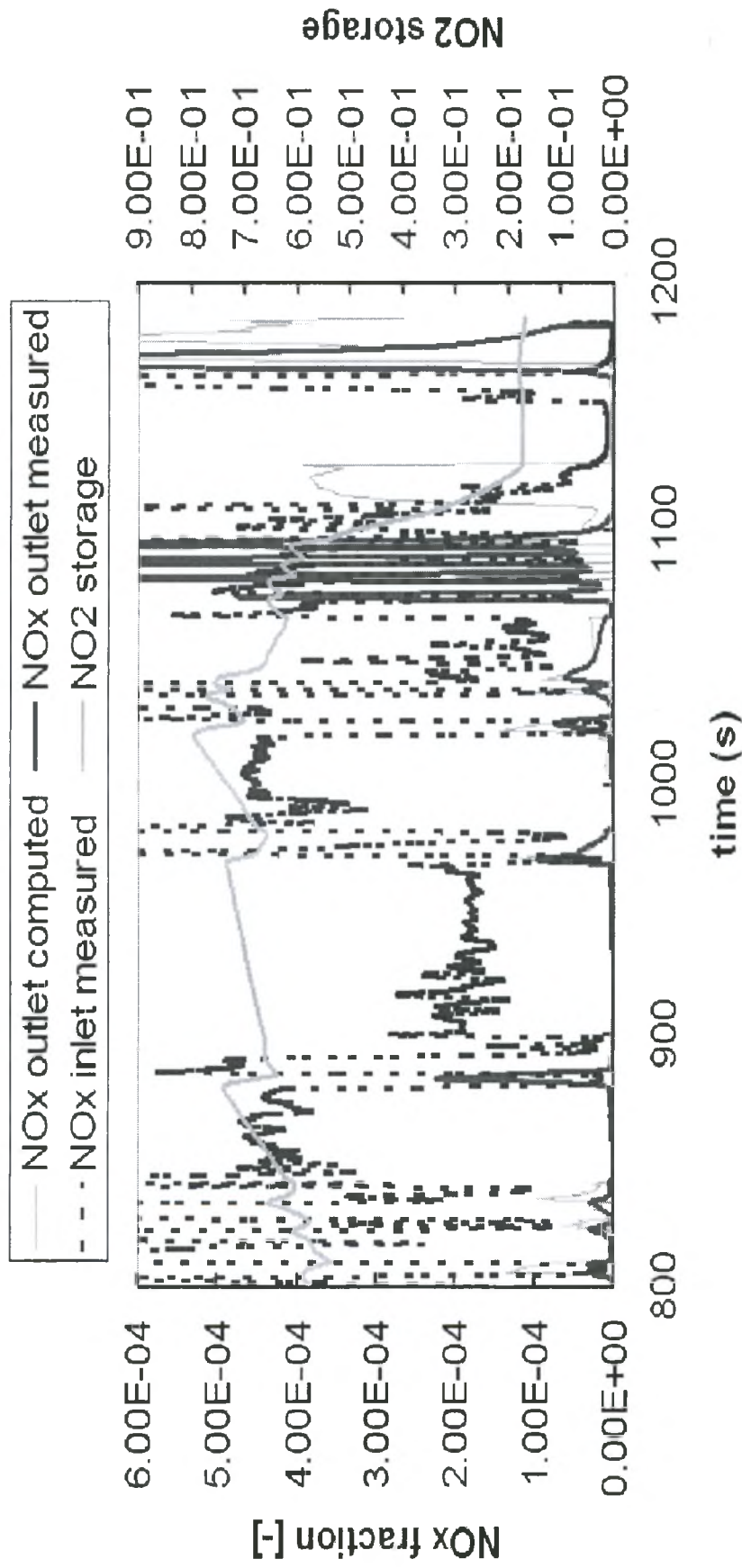
Εικ. 5.3 Στιγμιαίες εκπομπές NOx στα πρώτα 400 sec του κύκλου 667

**cycle\_667\_ comparison of instant NOx emissions**



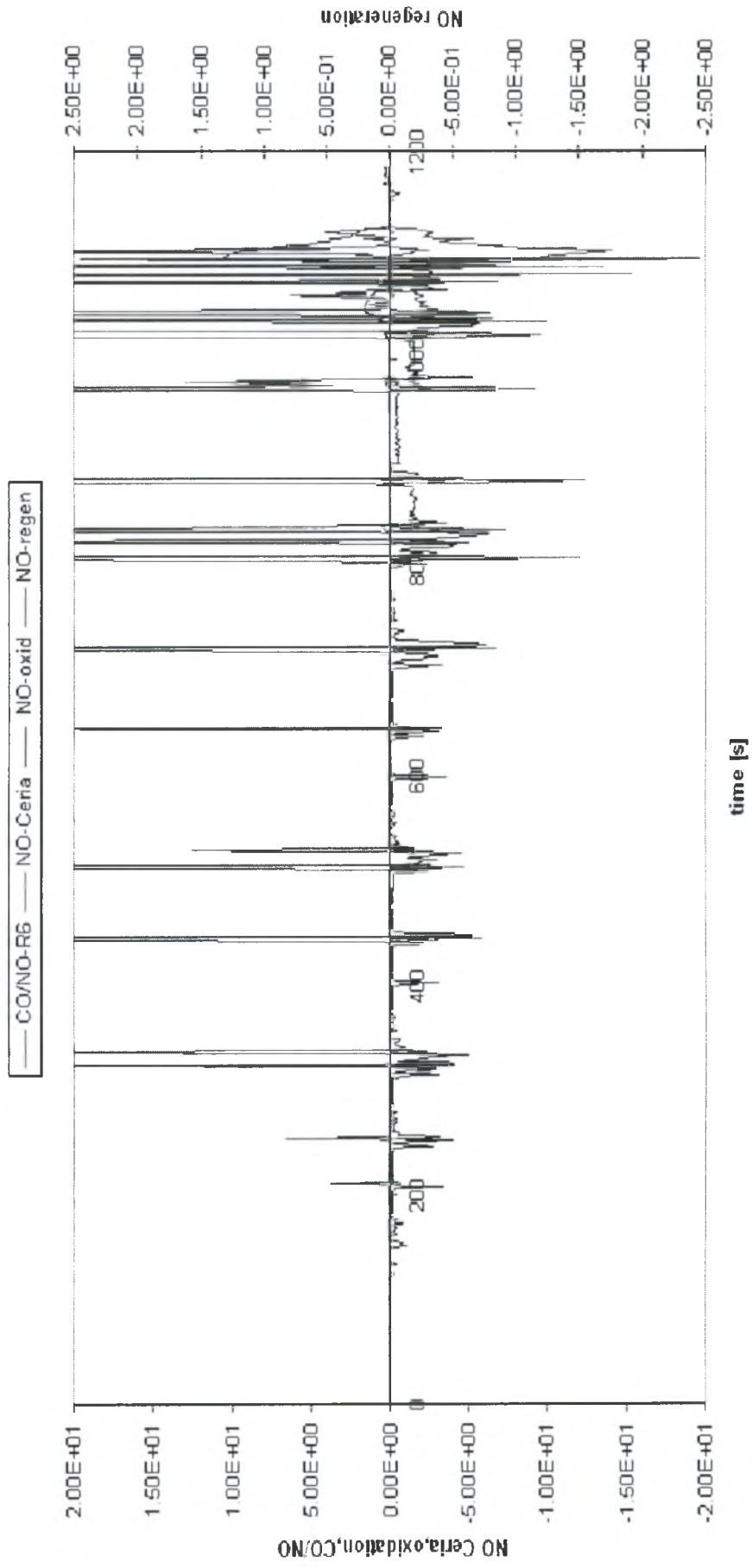
**Εικ. 5.4** Στιγμιαιές εκπομπές NO<sub>x</sub> στα 400-800 sec του κύκλου 667

cycle\_667\_ comparison of instant NOx emissions



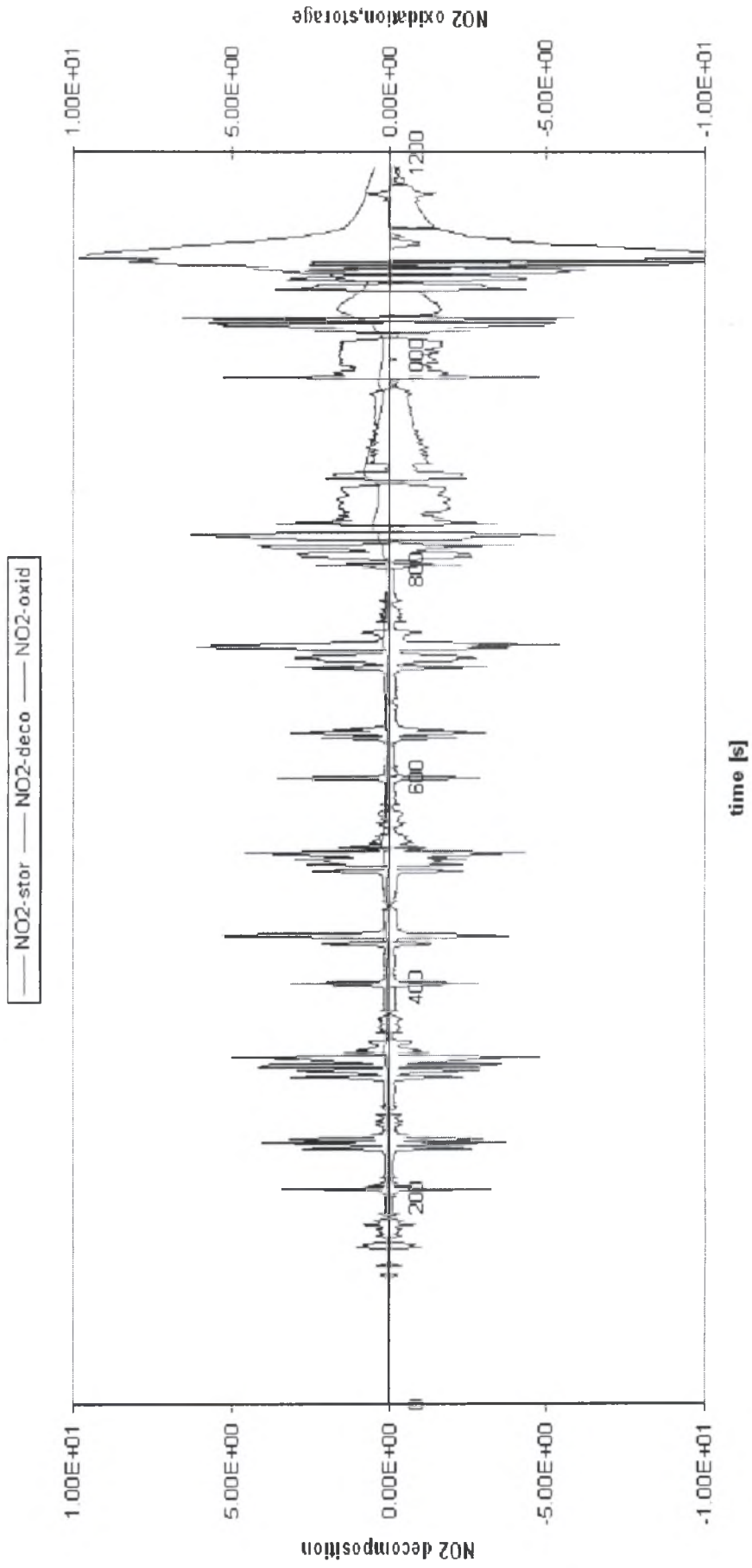
Εικ. 5.5 Στιγμιαίες εκπομπές NO<sub>x</sub> στον κύκλο οδήγησης εκτός πόλης (800-1200 sec) του κύκλου 667

**cycle 667 NO reaction contribution**



**Εικ. 5.6** Συνεισφορά των αντιδράσεων που σχετίζονται με το NO στην παραγωγή/κατανάλωση του τελευταίου

**cycle 667 NO2 reaction contribution**



**Εικ. 5.7** Συνεισφορά των αντιδράσεων που σχετίζονται με το NO<sub>2</sub> στην παραγωγή/κατανάλωση του τελευταίου.



## 5.2 Cycle 668

Κάνοντας χρήση του κώδικα βελτιστοποίησης με παραμέτρους τους συντελεστές  $A_j$  για τις αντιδράσεις της προσρόφησης, της αναγέννησης, της θερμικής διάσπασης και της αντίδρασης  $2CO + 2NO \rightarrow 2CO_2 + N_2$  παίρνουμε τα αποτελέσματα που φαίνονται στον Πιν. 5.4.

**Πιν. 5.4** Τιμές κινητικών παραμέτρων για τον κύκλο 668

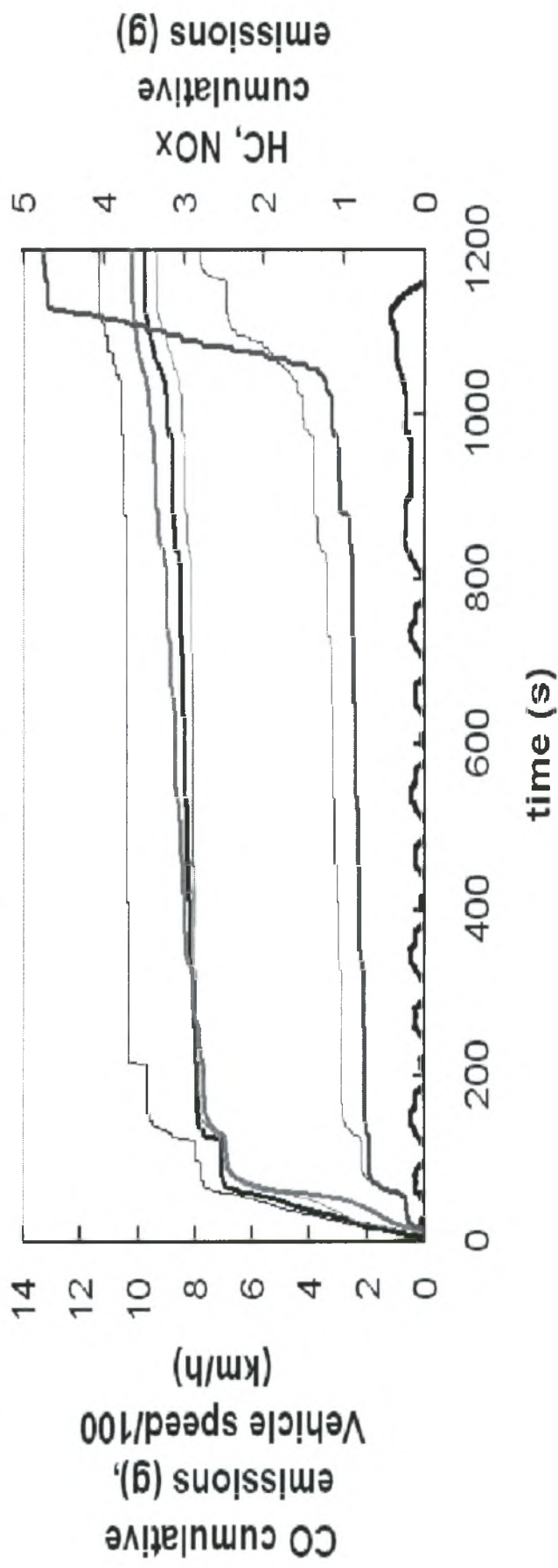
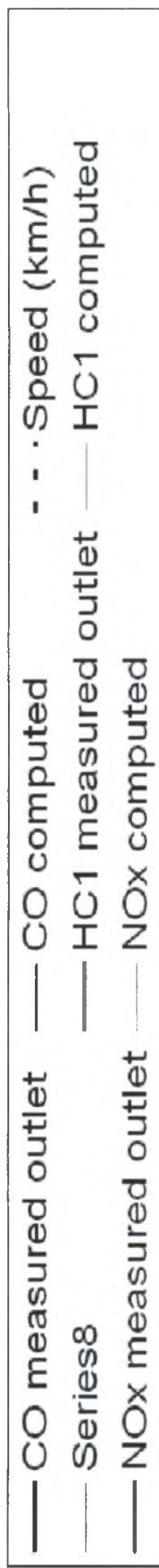
'CO + NO --> CO <sub>2</sub> + 1/2 N <sub>2</sub> '	2.11E+14	95000
'2NO <sub>2</sub> + 1/2 O <sub>2</sub> + BaO --> Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> '	6.60E+07	25000
'Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + 3CO --> BaO + 2NO + 3CO <sub>2</sub> '	5.08E+06	75000
'Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> --> BaO + 2 NO <sub>2</sub> + 1/2 O <sub>2</sub> '	9.80E+03	90000

Για τα πρώτα 190 sec έχουμε στοιχειομετρικό μίγμα και από τα 190 έως το τέλος του κύκλου φτωχό. Σε αντίθεση με τους άλλους δυο κύκλους όπου λειτουργούν σε στοιχειομετρικό μίγμα για το διάστημα 1020-1200 sec.

Αρχικά φαίνονται οι αθροιστικές εκπομπές των CO, HC, NO<sub>x</sub> για όλη τη διάρκεια του κύκλου 668, Εικ. 5.8 Παρατηρείται όχι και τόσο καλή συμπεριφορά ποσοτικά ειδικότερα προς το τέλος του κύκλου που αρχίζει η αναγέννηση. Στο σημείο αυτό η υπολογιζόμενη τιμή της θερμοκρασίας είναι υψηλότερη από την μετρούμενη, όπως απεικονίζεται στην Εικ.5.9.

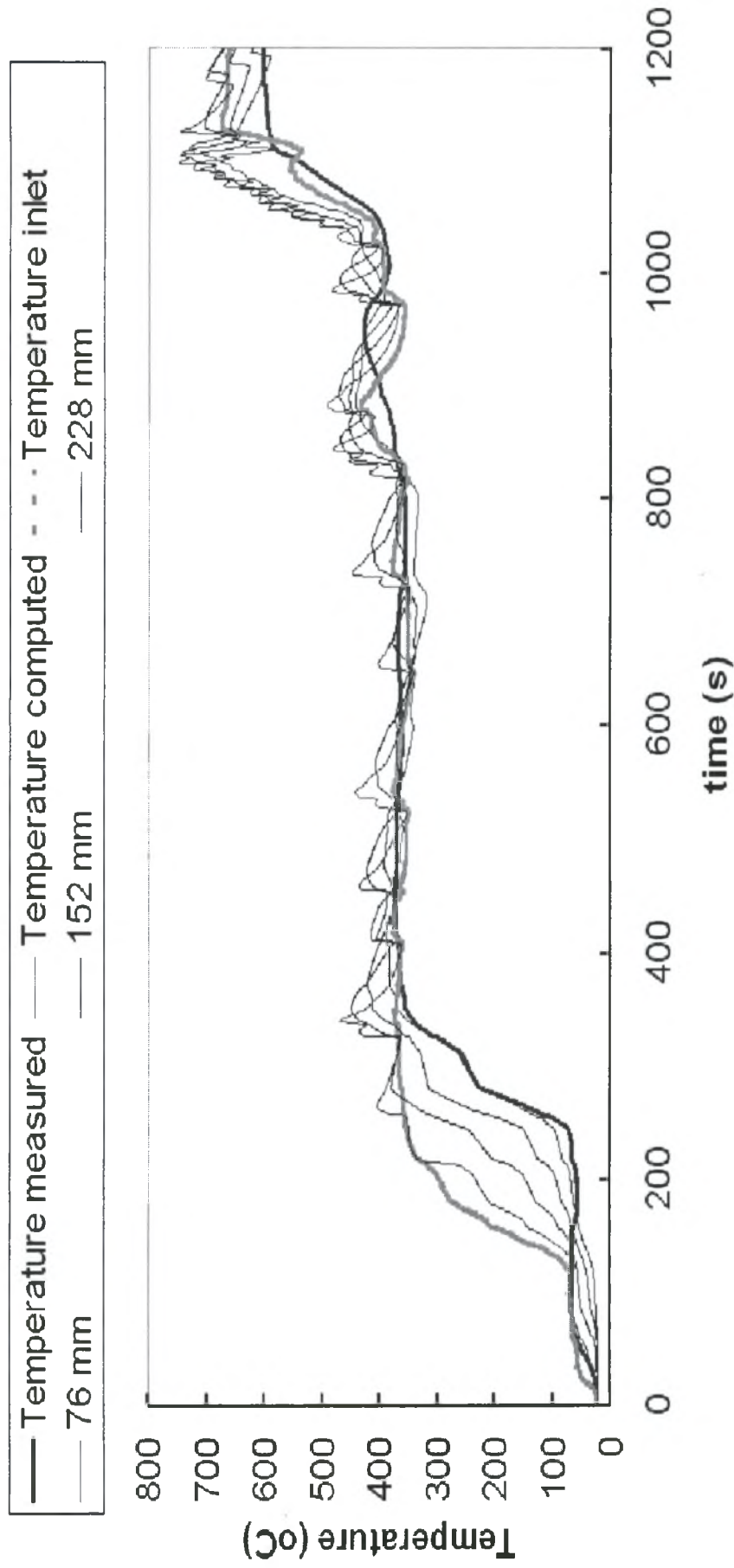
Στη συνέχεια απεικονίζονται οι στιγμιαίες εκπομπές για τα NO<sub>x</sub> με σκοπό να γίνει καλύτερη παρατήρηση των αδυναμιών του μοντέλου για το συγκεκριμένο κύκλο.

### cycle\_668\_ Comparison of Cumulative Emissions



Εικ. 5.8 Αθροιστικές εκπομπές CO, HC, NO για όλη τη διάρκεια του κύκλου 668

### cycle\_668\_ Temperature Comparison

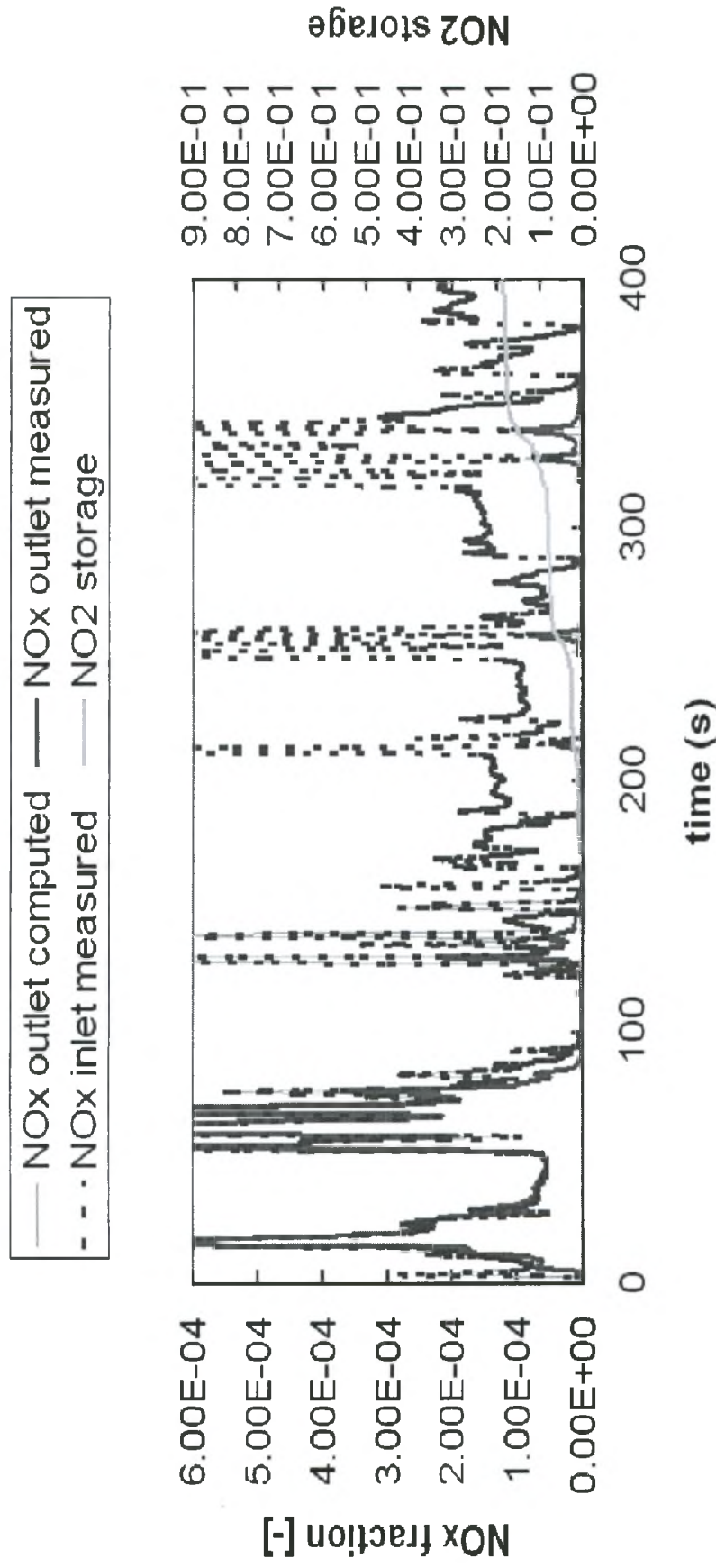


Εικ. 5.9 Θερμοκρασίες στην είσοδο, την έξοδο και κατά μήκος της παγίδας για όλη τη διάρκεια του κύκλου 668

Στην Εικ. 5.10 φαίνονται οι στιγμιαίες εκπομπές  $\text{NO}_x$  στα πρώτα 400 sec του κύκλου 667. Παρατηρείται και σε αυτή την περίπτωση αδυναμία προσομοίωσης στο διάστημα 120-150 sec που μπορεί να αποδοθεί σε αδυναμία προσομοίωσης απότομων θερμοκρασιακών κλίσεων από την αντίδραση  $\text{CO}+\text{NO}$ . Συνεχίζοντας παρατηρείται ποιοτική και ποσοτική προσέγγιση των μικρών αναγεννήσεων που λαμβάνουν χώρα μέχρι τα 400 sec. Το ίδιο συμβαίνει για το διάστημα 400-800 sec όπου τελειώνει ο κύκλος εντός πόλης, Εικ. 5.11.

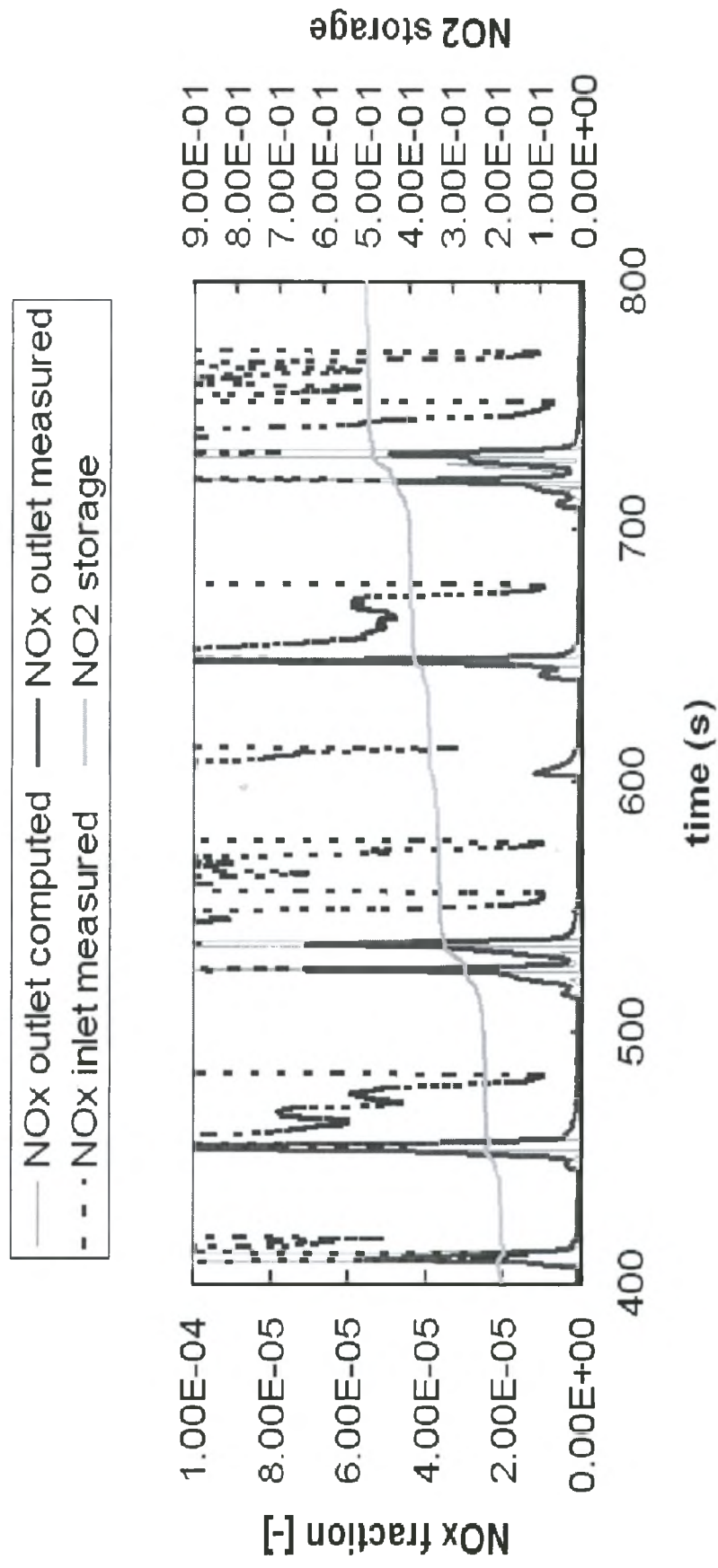
Συνεχίζοντας στο διάστημα εκτός πόλης του κύκλου οδήγησης (800-1200 sec), Εικ 5.12, παρατηρείται καλή προσέγγιση και ποιοτικά και ποσοτικά εκτός από το διάστημα της θερμικής διάσπασης. Στο διάστημα αυτό ενώ προσομοιώνεται χρονικά η φάση της θερμικής διάσπασης με μεγάλη ακρίβεια παρατηρείται να εκπέμπεται μεγαλύτερη ποσότητα από την πραγματική. Η ποσότητα αυτή είναι αποκλειστικά  $\text{NO}$  το οποίο παράγεται λόγω της διάσπασης του  $\text{NO}_2$  που παράγεται από την αντίδραση της θερμικής διάσπασης. Μικρό μερίδιο συνεισφοράς στη συγκεκριμένη φάση έχει και η αντίδραση της αναγέννησης όπως απεικονίζεται στις Εικ. 5.13 και 5.14.

cycle\_668\_ comparison of instant NOx emissions



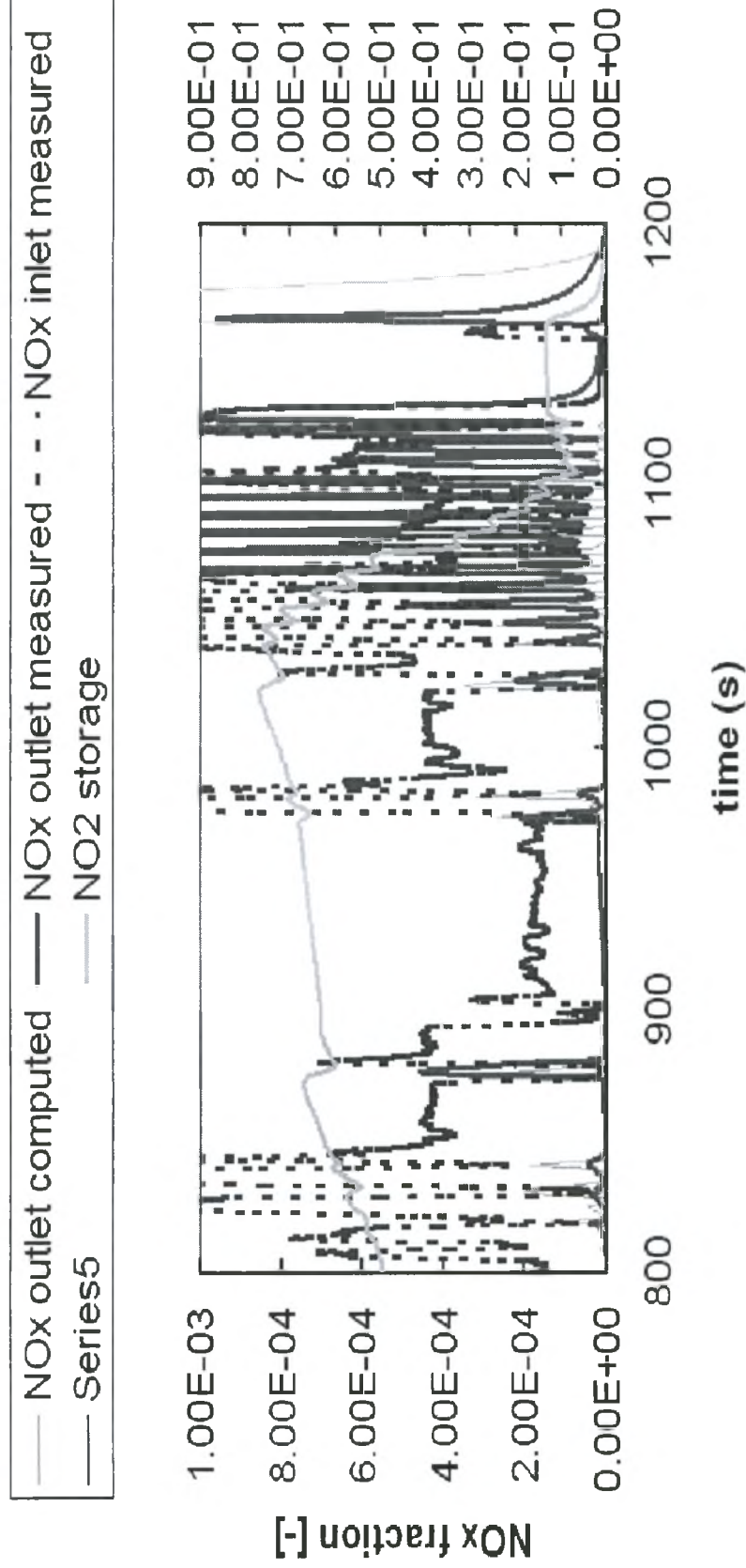
Εικ. 5.10 Στιγμιαίες εκπομπές NO<sub>x</sub> στα πρώτα 400 sec του κύκλου 668.

cycle\_668\_ comparison of instant NOx emissions



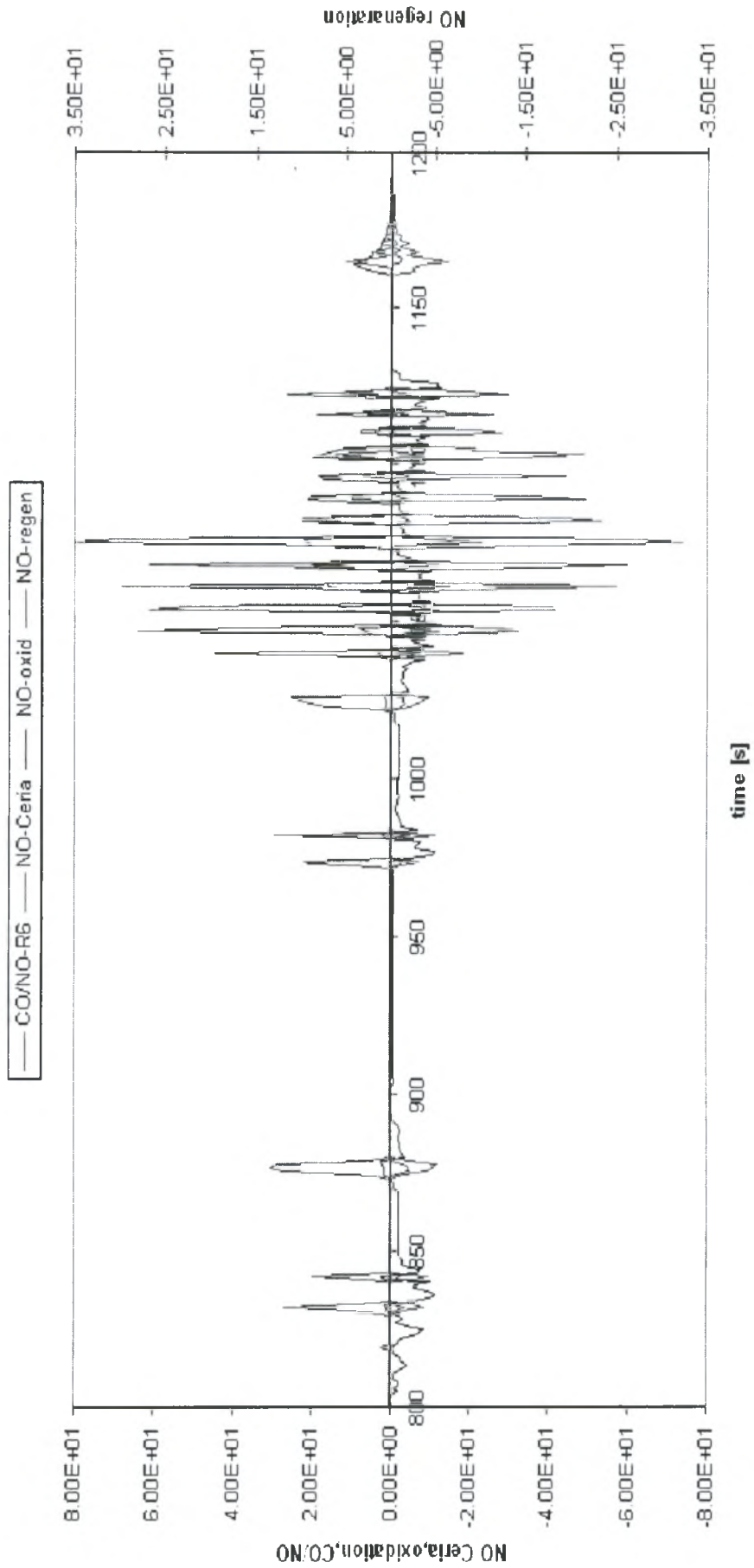
Εικ. 5.11 Στιγμιαίες εκπομπές NO<sub>x</sub> στα 400-800 sec του κύκλου 668

cycle\_668\_ comparison of instant NOx emissions



Εικ. 5.12 Στιγμιαίες εκπομπές NO<sub>x</sub> στον κύκλο οδήγησης εκτός πόλης (800-1200 sec) του κύκλου 668

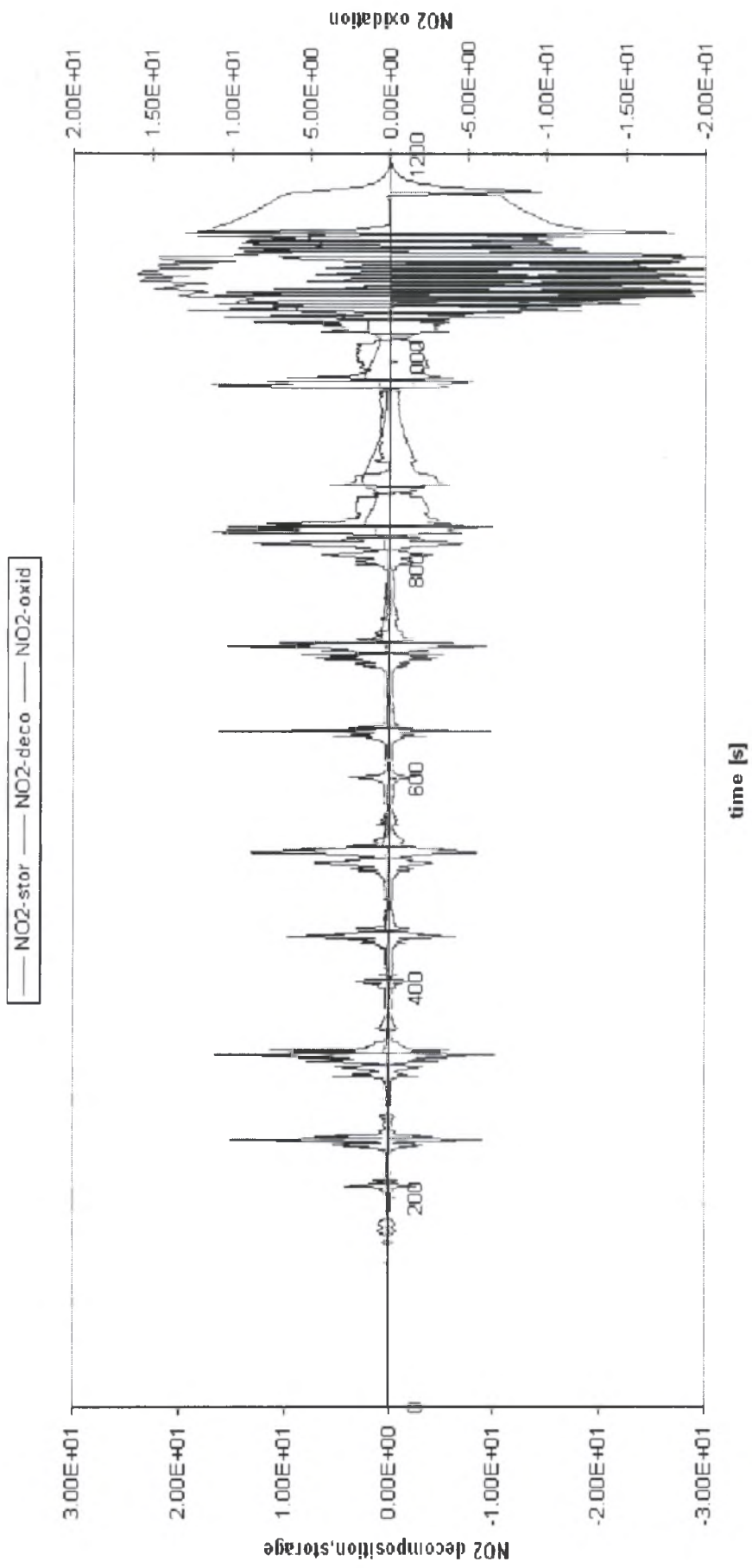
cycle 668 NO reaction contribution



Εικ. 5.13 Συνεισφορά των αντιδράσεων (800-1200 sec)που σχετίζονται με το NO στην παραγωγή/κατανάλωση του



### cycle 668 NO2 reaction contribution



**Εικ. 5.14** Συνεισφορά των αντιδράσεων που σχετίζονται με το NO<sub>2</sub> στην παραγωγή/κατανάλωση του

### 5.3 Cycle 669

Με τη βοήθεια του κώδικα βελτιστοποίησης παίρνουμε τα παρακάτω αποτελέσματα, Πιν. 5.5.

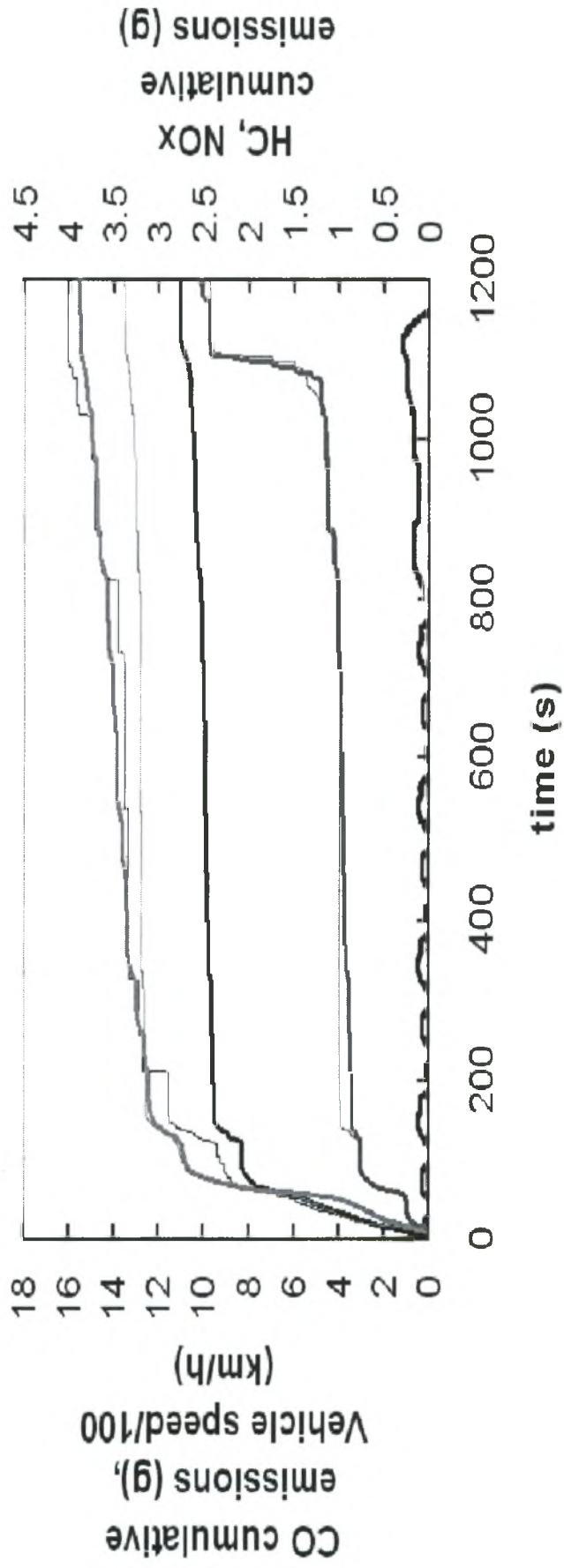
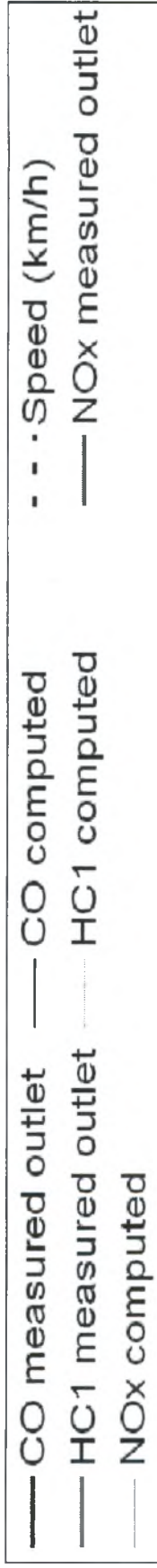
**Πιν. 5.5** Τιμές κινητικών παραμέτρων για τον κύκλο 669

'CO + NO --> CO2 + 1/2 N2'	1.00E+14	95000
'2NO2 + 1/2 O2 + BaO --> Ba(NO3)2'	1.36E+07	25000
'Ba(NO3)2 + 3CO --> BaO + 2NO + 3CO2'	1.00E+05	75000
'Ba(NO3)2 --> BaO + 2 NO2 + 1/2 O2'	2.43E+04	90000

Ο κύκλος αυτός έχει την ίδια στοιχειομετρία με τον 667 και για το λόγο αυτό αναμένεται παρόμοια συμπεριφορά. Η τιμές των κινητικών παραμέτρων που χρησιμοποιούνται στους δυο κύκλους είναι παρόμοιοι, κάτι που επιβεβαιώνει τη λειτουργία του CATRAN.

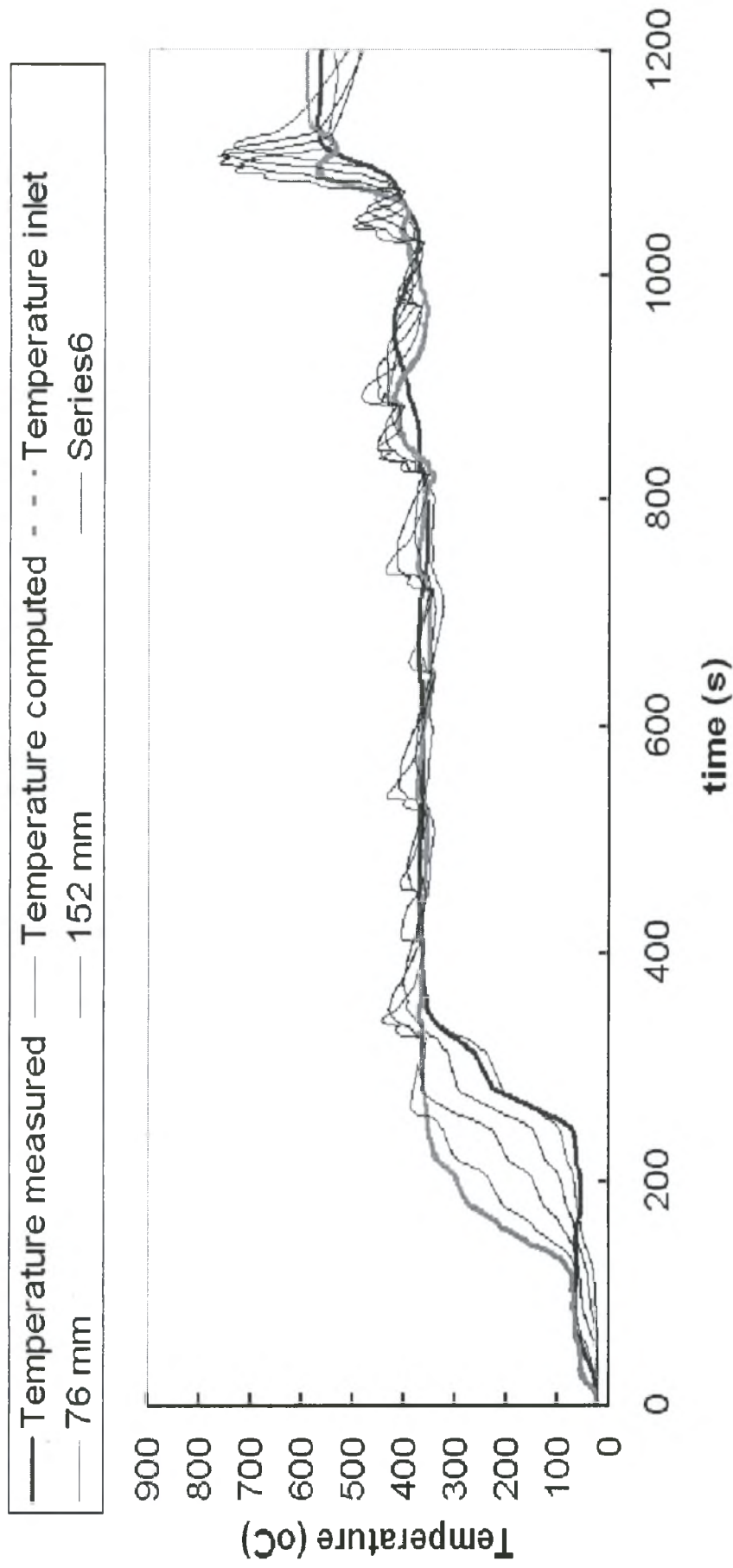
Όπως και προηγουμένως παρουσιάζονται οι αθροιστικές υπολογιζόμενες εκπομπές των CO, HC και NO<sub>x</sub> μαζί με τις αντίστοιχες μετρούμενες, Εικ. 5.15. Παρατηρείται πολύ καλή συμπεριφορά της καμπύλης των NO<sub>x</sub>, τα οποία σχεδόν ταυτίζονται με τις μετρούμενες εκπομπές. Υπάρχει βέβαια μια μικρή απόκλιση πριν την έναρξη της φάσης της αναγέννησης (1060 sec) και μια ποσοτική απόκλιση στη φάση της διάσπασης, όπου εκπέμπεται μικρότερη ποσότητα. Περισσότερες λεπτομέρειες θα παρατηρηθούν στη γραφική απεικόνιση των στιγμιαίων εκπομπών. Στην Εικ. 5.16 φαίνονται οι θερμοκρασίες στην είσοδο, έξοδο και κατά μήκος της αξονικής διεύθυνσης της παγίδας. Παρατηρείται εξίσου καλή προσέγγιση των μετρούμενων τιμών με μια απόκλιση κατά την έναρξη της φάσης της αναγέννησης.

### cycle\_669\_ Comparison of Cumulative Emissions



Εικ. 5.15 Αθροιστικές εκπομπές CO, HC, NO για όλη τη διάρκεια του κύκλου 669

### cycle\_669\_ Temperature Comparison

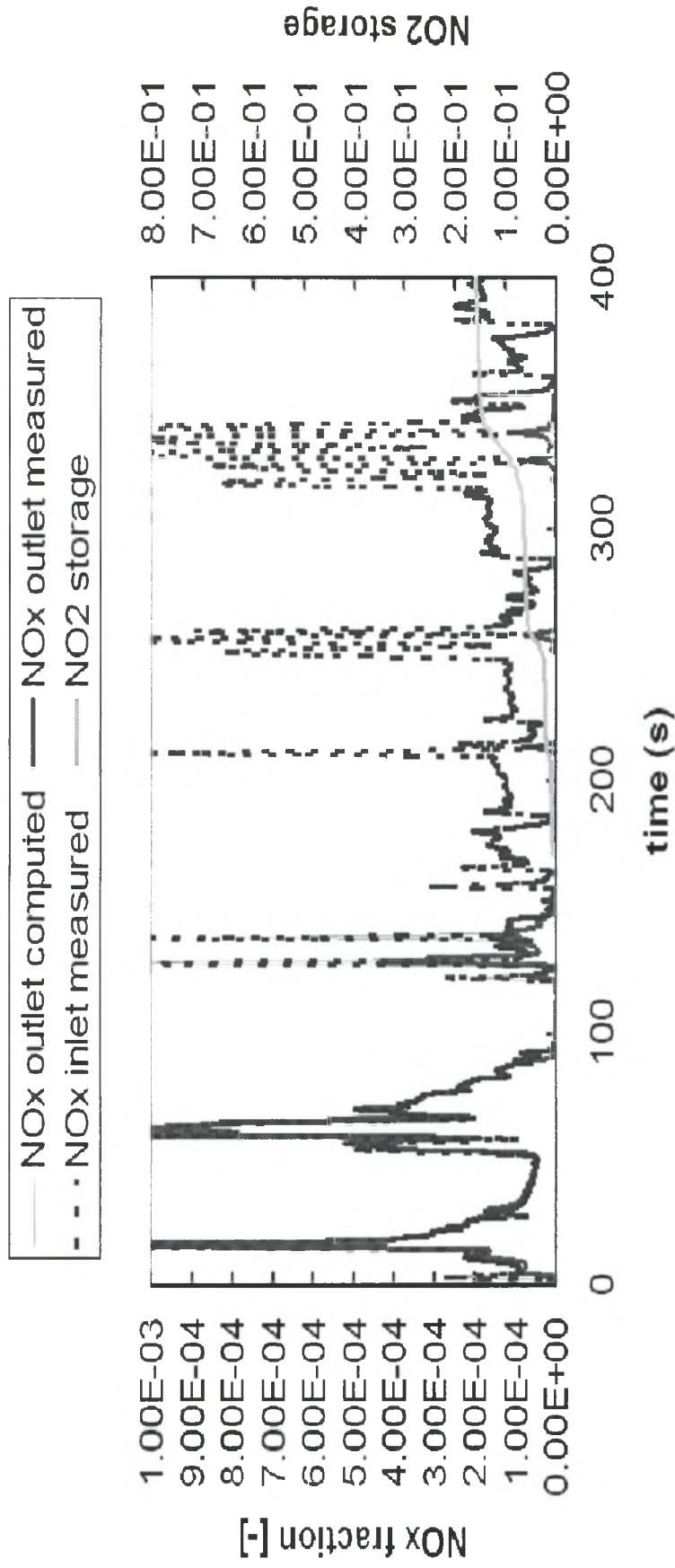


Εικ. 5.16 Θερμοκρασίες στην εισοδο, την έξοδο και κατά μήκος της παγίδας για όλη τη διάρκεια του κύκλου 667

Στην Εικ. 5.17 απεικονίζονται οι στιγμιαίες μετρούμενες εκπομπές για τα πρώτα 400 sec του κύκλου. Παρατηρείται και εδώ αδυναμία προσομοίωσης στο διάστημα 120-150 sec λόγω των θερμοκρασιακών κλίσεων όπως έχει προαναφερθεί. Στη συνέχεια του κύκλου παρατηρείται καλή συμπεριφορά των μικρών αναγεννήσεων.

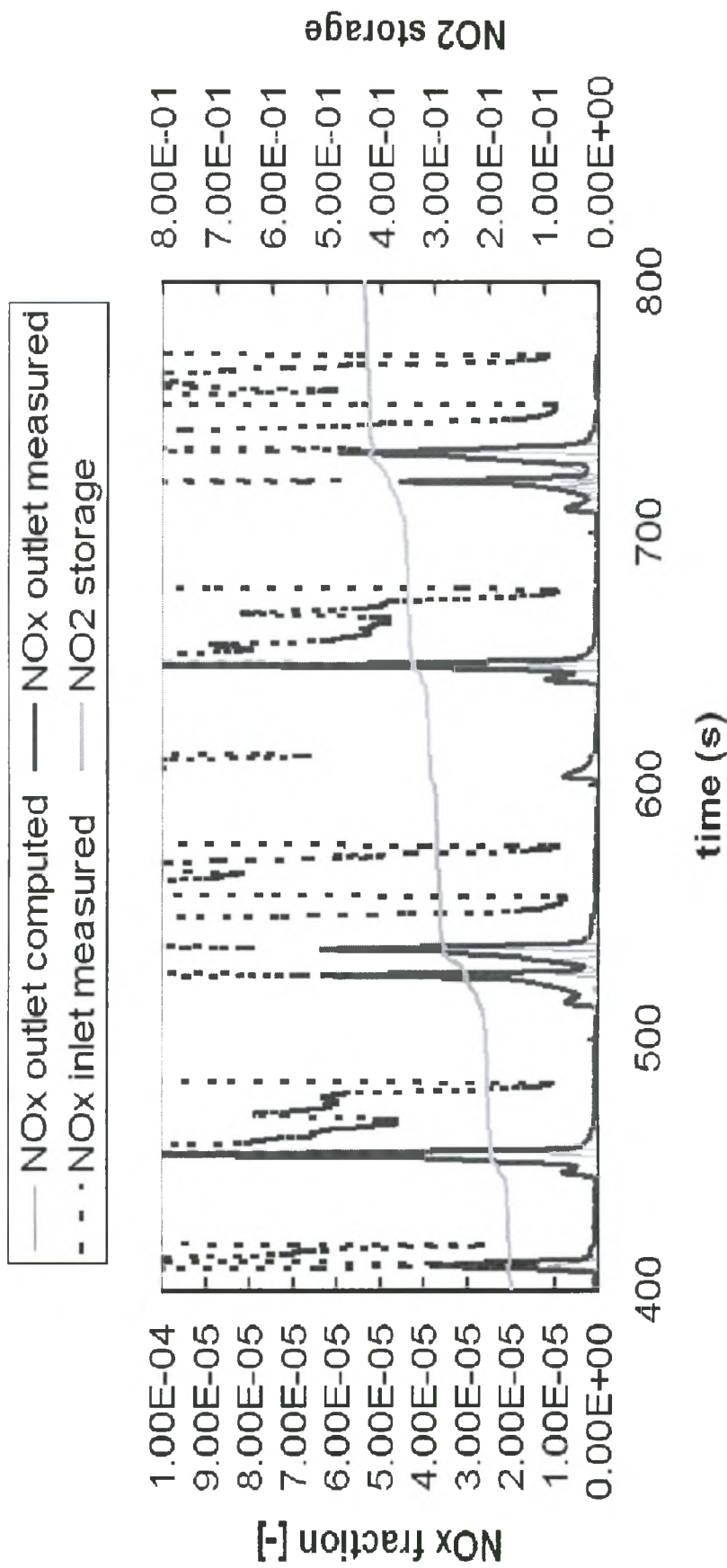
Εξίσου καλή προσέγγιση στις μικρές αναγεννήσεις παρατηρείται και τα επόμενα 400 sec του αστικού κύκλου οδήγησης, Εικ. 5.18. Συνεχίζοντας στα 400 τελευταία sec του κύκλου, Εικ. 5.19, παρατηρείται η ίδια ποιοτική συμπεριφορά εκτός από το διάστημα 1050-1065 sec όπου η αντίδραση οξειδωσης του NO λειτουργεί αντίστροφα λόγω της ισορροπίας και το NO<sub>2</sub> διασπάτε σε NO και O<sub>2</sub>, κάτι που παρατηρείται και στην Εικ. 5.20. Παρόλα αυτά παρατηρείται καλή προσέγγιση και ποσοτικά με εξαίρεση τη φάση της θερμικής διάσπασης, όπου σύμφωνα με το μοντέλο εκπέμπεται λιγότερη ποσότητα NO<sub>x</sub>. Αν ληφθεί υπόψιν η τάξη μεγέθους των εκπομπών NO<sub>x</sub> η προσέγγιση κρίνεται καλή. Στην Εικ. 5.21 απεικονίζεται η συνεισφορά των αντιδράσεων οξειδωσης, αποθήκευσης και θερμικής διάσπασης για την παραγωγή/κατανάλωση NO<sub>2</sub>.

**cycle\_669\_ comparison of instant NOx emissions**



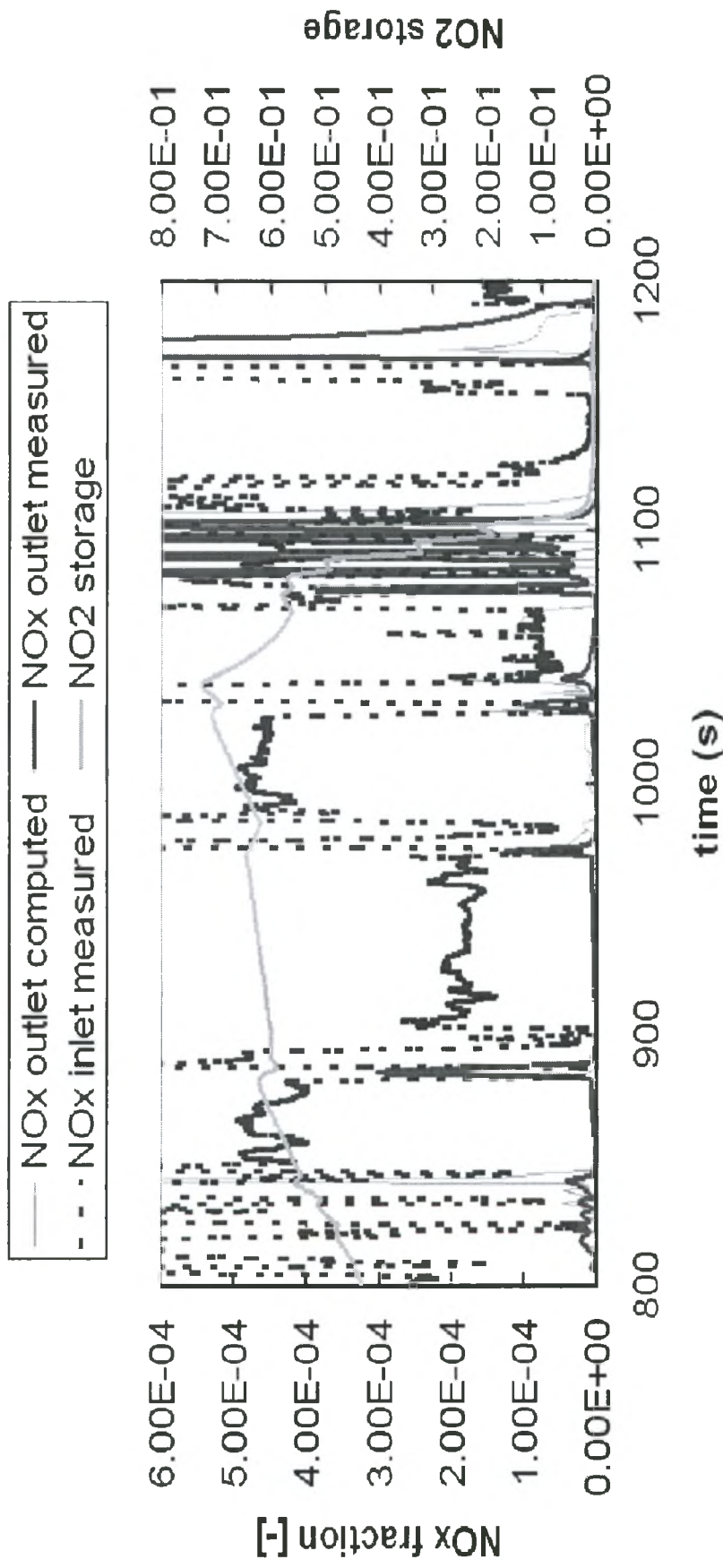
**Εικ. 5.17** Στιγμιαιές εκπομπές NO<sub>x</sub> στα πρώτα 400 sec του κύκλου 669.

cycle\_669\_comparison of instant NOx emissions



Εικ. 5.18 Στιγμιαίες εκπομπές NO<sub>x</sub> στα 400-800 sec του κύκλου 669

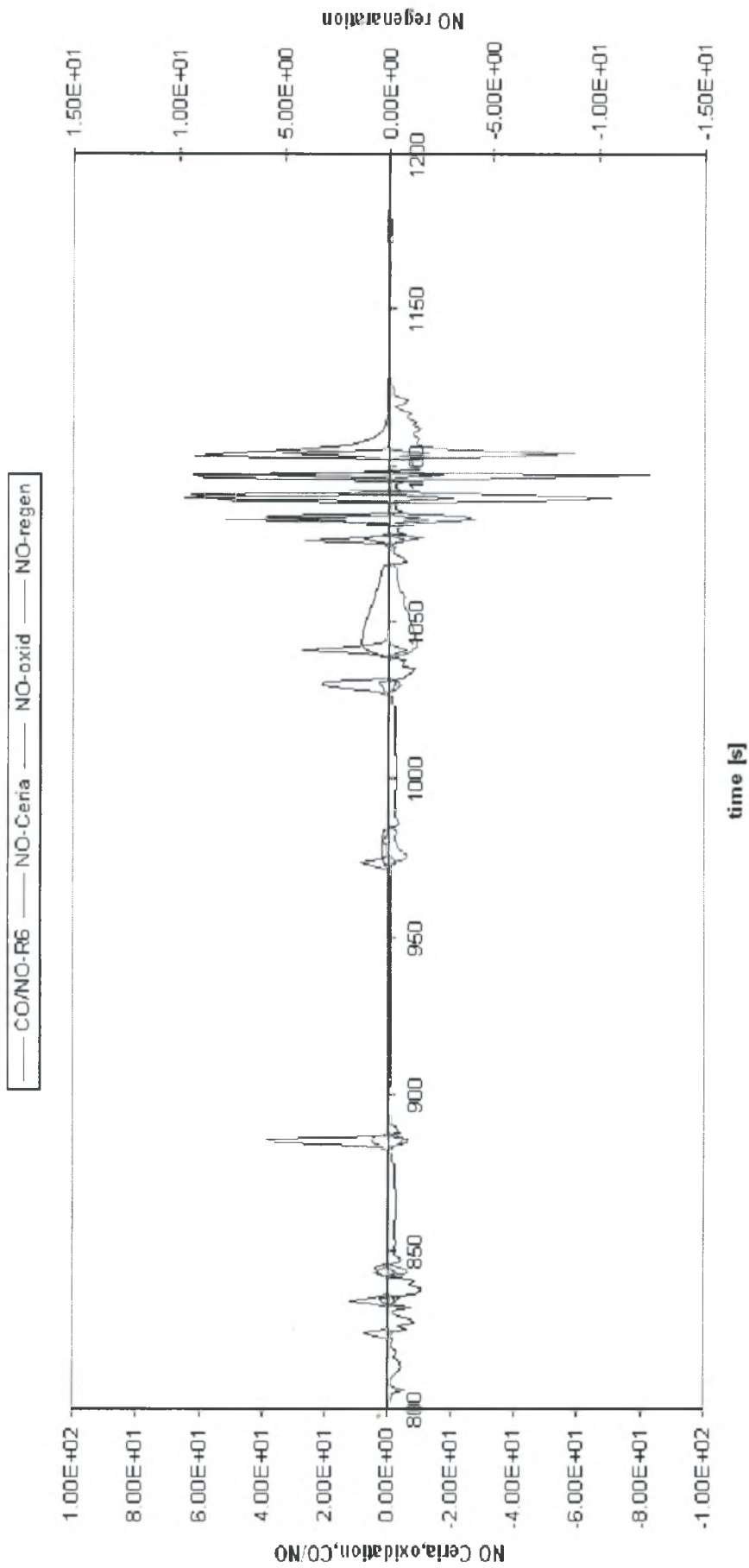
cycle\_669\_comparison of instant NOx emissions



Εικ. 5.19 Στιγμιότυπες εκπομπές NO<sub>x</sub> στον κύκλο οδήγησης εκτός πόλης (800-1200 sec) του κύκλου 669.

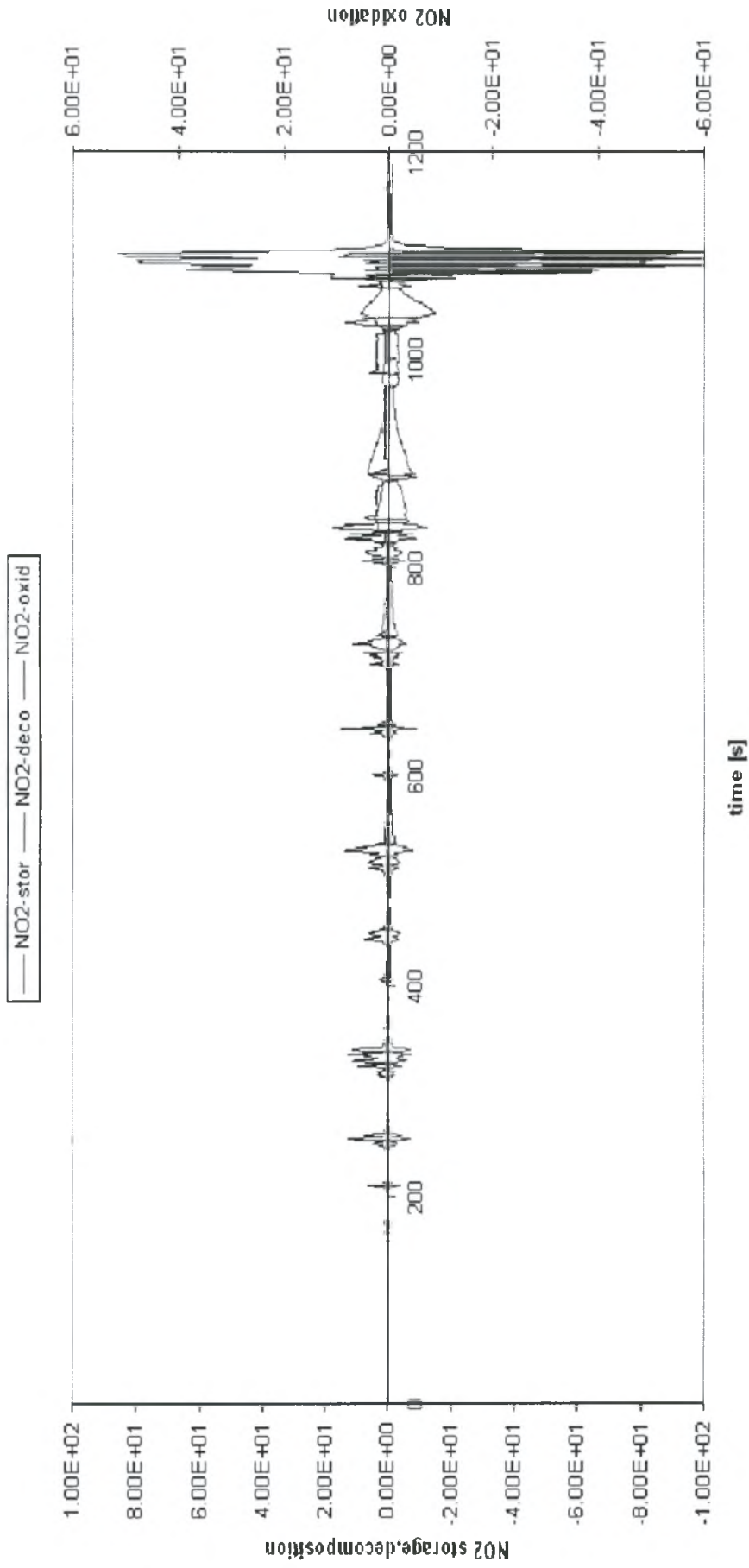


**cycle 669 NO reaction contribution**



**Εικ. 5.19** Συνεισφορά των αντιδράσεων (800-1200 sec) που σχετίζονται με το NO στην παραγωγή/κατανάλωση του

**cycle 669 NO2 reaction contribution**



**Εικ. 5.21** Συνεισφορά των αντιδράσεων που σχετίζονται με το NO<sub>2</sub> στην παραγωγή/κατανάλωση του

## 5.4 Σύνοψη και συμπεράσματα

Το μοντέλο CATRAN [1] το οποίο είχε εφαρμοστεί με επιτυχία σε τριοδικούς καταλύτες επεκτάθηκε για την προσομοίωση της λειτουργίας των παγίδων  $\text{NO}_x$ .

- Έγινε προσθήκη ενός υπομοντέλου για την προσρόφηση, εκρόφηση και θερμική διάσπαση των  $\text{NO}_x$ . Εφαρμόστηκε σε τρία διαφορετικά case studies με σκοπό να επιβεβαιωθεί η σωστή λειτουργία του.
- Και στα τρία case studies που εξετάστηκαν παρατηρήθηκε αδυναμία προσομοίωση στο διάστημα 120-140 sec. Ο λόγος είναι η αδυναμία του μονοδιάστατου μοντέλου να προσομοιώσει τις θερμοκρασιακές κλίσεις που αναπτύσσονται από την εξώθερμη αντίδραση  $\text{CO} + \text{NO}$ . Από αυτό το σημείο γίνεται αντιληπτή η εξάρτηση του συντελεστή χωρητικότητας  $\text{NO}_2$  από τη θερμοκρασία της παγίδας.
- Η συμπεριφορά του μοντέλου στον αστικό κύκλο 200-800 sec κρίνεται πολύ καλή δεδομένου ότι προσομοιώνονται όλες οι μικρής διάρκειας αναγεννήσεις.
- Στον κύκλο οδήγησης εκτός πόλης παρατηρείται εξίσου καλή συμπεριφορά ποιοτικά. Στη φάση της αναγέννησης το μοντέλο υστερεί σε ποσοτική προσέγγιση. Ο λόγος είναι ότι το  $\text{NO}$  καταναλώνεται από την αντίδραση με τη  $\text{Ce}$ .
- Προς το τέλος του ίδιου κύκλου όπου λαμβάνει χώρα η θερμική διάσπαση παρατηρείται καλή προσέγγιση όσον αφορά την έναρξη της διάσπασης αλλά και την ποσότητα των εκπεμπόμενων  $\text{NO}_x$ . Επίσης στη συγκεκριμένη φάση ενώ θα αναμενόταν τα  $\text{NO}_x$  να είναι κυρίως  $\text{NO}_2$  δεν συμβαίνει αυτό λόγω της αντίδρασης οξειδωσης του  $\text{NO}$  η οποία λειτουργεί αντίστροφα.
- Για όλα τα case studies βρέθηκαν παρόμοιες τιμές των κινητικών παραμέτρων. Αυτό επιβεβαιώνει τη σωστή λειτουργία του μοντέλου. Η διαφορά αποδίδεται στις ώρες λειτουργίας του καταλύτη, οι οποίες επιδρούν σημαντικά στην απόδοσή του. Ένας ακόμη λόγος είναι ότι είναι αδύνατο να επιτευχθεί ακριβώς ίδιος τρόπος προετοιμασίας της παγίδας, ο οποίος επιδρά στην ακριβή σύσταση του.

- Οι θερμοκρασίες της παγίδας προσομοιώνονται με μεγάλη ακρίβεια με εξαίρεση το διάστημα από την έναρξη του κύκλου έως τα 120 sec.

## 5.5 Προτάσεις για το μέλλον

- Όπως προαναφέρθηκε ο συντελεστής χωρητικότητας του αποθηκευμένου  $\text{NO}_2$  εξαρτάται από τη θερμοκρασία. Στο μοντέλο που αναπτύχθηκε στην παρούσα εργασία χρησιμοποιείται σταθερή τιμή για τον συντελεστή. Μια πρόταση για μελλοντική εργασία θα μπορούσε να είναι η δημιουργία ενός συντελεστή NOSC ως συνάρτηση της θερμοκρασίας.
- Στο παρόν μοντέλο θεωρείται ότι τα σωματίδια του  $\text{BaCO}_3$  καταναλώνονται αμέσως και κατά 100% όταν αντιδρούν με το  $\text{NO}_2$  για να σχηματίσουν τα νιτρίδια του Βαρίου. Παρόλα αυτά έχει παρατηρηθεί ότι συμμετέχει ένα ποσοστό 7% των δωματιδίων  $\text{BaCO}_3$  στη φάση της αποθήκευσης. Για το λόγο αυτό θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ένα μοντέλο το οποίο να θεωρεί ότι αντιδρά σταδιακά ένα μέρος (στρώμα) κάθε σωματιδίου [2].

## Αναφορές

[1] G. Pontikakis: Modeling, Reaction Schemes and Parameter Estimation in Catalytic Converters and Diesel Filters. PhD Thesis, Mechanical Engineering Dept., University of Thessaly, Volos, June 2003

[2] Louise Olsson, Richard J. Blint, and Erik Fridell, Global Kinetic Model for Lean Nox Traps, *Ind. Eng. Chem. Res* 2005, 44, 3021-3032



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ  
ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ



004000074671