

Računalna simulacija cikličke pohrane i redukcije dušikovih oksida iz ispušnih plinova motora s unutarnjim izgaranjem koji rade sa siromašnom smjesom

Gavrilov, Nebojša

Master's thesis / Diplomski rad

2008

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:235:697104>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-04-02**

Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture University of Zagreb](#)



Sveučilište u Zagrebu
Fakultet strojarstva i brodogradnje

Diplomski rad

Nebojša Gavrilov

U Zagrebu, 2008

Sveučilište u Zagrebu
Fakultet strojarstva i brodogradnje
Katedra za motore i vozila

Diplomski rad

Mentor:

Dr.sc. Zoran Lulić

Nebojša Gavrilov

U Zagrebu, 2008.

Sažetak

Poznato je da u motorima s unutarnjim izgaranjem u uvjetima rada visokog opterećenja, a posebice pri radu sa siromašnom smjesom dolazi do izgaranja s vrlo visokim temperaturama što pridonosi značajnom povećanju emisije dušikovih oksida (NO_x). Da bi se zadovoljile nadolazeće norme o dozvoljenoj emisiji štetnih tvari i to prvenstveno za NO_x , uz postojeće uređaje morati će se koristiti dodatni uređaji za naknadnu obradu ispušnih plinova. Velik dio postojećih rješenja smanjenja NO_x u ispušnim plinovima smatra se nedovoljno učinkovitim za svakodnevnu uporabu tj. serijsku proizvodnju, stoga se intenzivno radi na razvoju novih učinkovitijih metoda za smanjenje NO_x -a u ispušni plinovima. U razvoju tih novih metoda neizostavan alat predstavlja uporaba računalnih programa kojima se simulira katalitičko izgaranje ispušnih plinova te pohrana i redukcija NO_x , pa težište rada treba biti na modeliranju nastanka i redukcije NO_x iz ispušnih plinova MSUI. Tema ovog diplomskog zadatka je izrada računalne simulacije smanjenja dušikovih oksida prema mehanizmima opisanim u diplomskom radu K. C. Hauff [8] i znanstvenom radu U. Tuttlies [9] s primjenom parametara pronađenim u literaturi [20]

Sadržaj

Sadržaj	1
Popis oznaka.....	4
Popis oznaka grčkog alfabeta	6
Indeksi	7
Popis tablica.....	8
Popis slika.....	9
Izjava	10
1 Uvod.....	11
1.1 „Lean Burn Engine“ motori.....	12
1.2 Diesel motori	12
1.3 Dušikovi oksidi (NO _x)	13
1.3.1 Fotokemijski smog	13
1.3.2 Kisele kiše	14
2 Kratka analiza sustava za smanjenje polutanata u ispušnim plinovima	15
2.1 2-komponentni katalitički pretvornik (engl. „Two Way Catalytic Converter“). 15	
2.2 3-komponentni katalitički pretvornik (engl. „Three Way Catalytic Converter“) 15	
2.3 Povrat ispušnih plinova – EGR (engl. <i>Exhaust gas recirculation</i>)	16
2.4 Selektivna katalitička redukcija - SCR	18
2.4.1 Stehiometrijske reakcije koje se odvijaju unutar komore uređaja.....	18
2.4.2 Reducensi	19
2.4.3 AdBlue otopina.....	19
2.4.4 Nedostaci	20
2.5 Sustav „Lean NO _x Trap“	20
3 Prikaz postojećih alata za simulaciju sustava za smanjenje polutanata iz ispušnih plinova MSUI.....	22
3.1 BOOST	22
3.2 Predici	23
3.3 Fluent	23
4 Računalni model „Lean NO _x Trap“ sustava	24
4.1 Bilanca mase	24
4.2 Reakcije	26
4.3 Barijeve čestice	27

4.4	Pretpostavke.....	27
4.5	Iskustvena ovisnost površina čestice barija o razdjelnoj fronti	27
5	Brzine kemijskih reakcija	29
5.1.1	Katalitičke reakcije oksidacije i redukcije.....	29
5.1.2	Brzina kemijske reakcije pohrane kisika	33
5.1.3	Brzina kemijske reakcije pohrane dušikovih oksida i regeneracije barijevih čestica	34
6	Bilanca mase	35
6.1	Pretpostavke.....	35
6.2	Bilanca tvari u struji ispušnih plinova	35
6.3	Bilanca tvari unutar podloge katalizatora	36
6.4	Bilanca tvari unutar barijeve čestice.....	36
6.5	Pehrana kisika.....	37
6.6	Pehrana dušikovih oksida i regeneracija barijeve čestice.....	37
6.6.1	Količina pohrane dušikovih oksida	38
6.6.2	Bilanca pohrane dušikovih oksida.....	41
6.6.3	Volumen barijeve čestice.....	42
6.6.4	Udjel barij nitrata u čestici barija	42
6.6.5	Izračun razdjelne fronte u barijevoj čestici.....	44
6.6.6	Izračun razdjelne fronte u barijevoj čestici nakon kompletne regeneracije	44
6.6.7	Pehrana dušikovih oksida nakon djelomične regeneracije.....	45
6.6.8	Ispravljanje stepenastog profila razdjelne fronte.....	47
7	Bilanca energije	48
7.1	Pretpostavke.....	48
7.2	Entalpija reakcija	49
7.3	Rubni uvjeti	50
8	Računalna simulacija	52
8.1	Izotermna reakcija katalitičke oksidacija i redukcije vrsta iz ispušnih plinova pri radu motora sa siromašnom smjesom.....	52
8.1.1	Rubni uvjeti	52
8.1.2	Difuzijski koeficijenti.....	53
8.1.3	Rezultati.....	53
8.2	Izotermna reakcija katalitičke oksidacija i redukcije vrsta iz ispušnih plinova pri radu motora s bogatom smjesom	55
8.2.1	Rubni uvjeti	55

8.2.2	Difuzijski koeficijenti	55
8.2.3	Rezultati.....	55
8.3	Pohrana i otpuštanje kisika s aktivnog sloja	57
8.4	Pohrana dušikovih oksida	58
8.4.1	Rubni uvjeti	58
8.4.2	Početni uvjeti	58
8.4.3	Rezultati.....	58
8.5	Regeneracija barijevih čestica	59
8.5.1	Rubni uvjeti	59
8.5.2	Početni uvjeti	59
8.5.3	Rezultati.....	59
9	Zaključak	61
10	Popis korištene literature i izvori podataka:	62

Popis oznaka

Oznaka	Jedinica	Opis
a_{geo}	$[\text{m}^2/\text{m}_{\text{Kat}}^3]$	Specifična reakcijski aktivna površina
a_{geo}^f	$[\text{m}^2/\text{m}_{\text{Kat}}^3]$	Specifična reakcijski aktivna površina na razdjelnoj fronti
a_{p}^f	$[\text{m}^2/\text{m}_{\text{Kat}}^3]$	Specifična površina čestice na razdjelnoj fronti
$a_{\text{p}}^{\text{max}}$	$[\text{m}^2/\text{m}_{\text{Kat}}^3]$	Maksimalna specifična površina čestice
$a_{\text{p}}^{\text{min}}$	$[\text{m}^2/\text{m}_{\text{Kat}}^3]$	Minimalna specifična površina čestice
c_{Ba}	$[\text{mol}_{\text{Ba}}/\text{m}_{\text{Kat}}^3]$	Srednja molna gustoća čestice barija
D_{Bulk}	$[\text{m}^2/\text{s}]$	Srednji efektivni koeficijent difuzije
D_j	$[\text{m}^2/\text{s}]$	Difuzijski koeficijent komponente j
D_{p}	$[\text{m}^2/\text{s}]$	Difuzijski koeficijent čestice
d_{h}	$[\text{m}]$	Hidraulički promjer kanala
$f_{D_{\text{p}}}^{\text{reg}}$	$[-]$	Faktor korekcije difuzijskog koeficijenta za slučaj regeneracije
h_j	$[\text{J}/\text{mol}]$	Entalpija komponente j
$\Delta h_{\text{R},i}$	$[\text{J}/\text{mol}]$	Entalpija reakcije i
I^{S}	$[-]$	Broj površinskih reakcija
I^{F}	$[-]$	Broj reakcija na razdjelnoj fronti čestice barija
$I^{\text{Sp/Re}}$	$[-]$	Broj reakcija pohrane i regeneracije NO _x -a
$I^{\text{SpO}_2/\text{ReO}_2}$	$[-]$	Broj reakcija pohrane i otpuštanja kisika
I_i	$[-]$	Inhibitorski član i-te reakcije
k_i	$[\text{mol}/(\text{m}^2\text{s})]$	Koeficijent i-te brzine reakcije
K_i	$[-]$	Konstanta ravnoteže i-te reakcije
K_i^{inhj}	$[-]$	Inhibitorska konstanta j-te komponente i-te reakcije
L	$[\text{m}]$	Dužina katalizatora
p	$[\text{N}/\text{m}^2]$	Tlak
q_i^j	$[-]$	Red i-te reakcije i j-te komponente
R	$[\text{J}/\text{kgK}]$	Plinska konstanta
r_i	$[\text{mol}/\text{m}^2\text{s}]$	Brzina i-te reakcije
r_i^{k}	$[\text{mol}/\text{m}_{\text{Kat}}^3\text{s}]$	Brzina i-te reakcije po volumenu katalizatora
R	$[\text{J}/\text{molK}]$	Opća plinska konstanta ($8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$)

R_p	[m]	Radijus čestice
T	[K]	Temperatura
V_{Ba}^{Sp}	[m ³ _{Ba} /m ³ _{Kat}]	Specifični volumen čestice
V_{Kat}	[m ³ _{Kat}]	Volumen katalizatora
v^b	[m/s]	Brzina struje ispušnih plinova
w_j	[–]	Maseni udjel komponente j
$N_{BaNitrat}$	[mol _{Ba} /m ³ _{Kat}]	Molni volumen barij nitrata po volumenu katalizatora
x	[m]	Dužinska koordinata kanala
y_j	[–]	Molni udjel komponente j

Popis oznaka grčkog alfabeta

Oznaka	Jedinica	Opis
α	$[W/m^2K]$	Koeficijent prijelaza topline
α_p	$[-]$	Omjer maksimalne i minimalne površine čestice
ϵ_b	$[-]$	Udjel u presjeku otvorene površine
$\bar{\theta}_{BaNitrat}$	$[-]$	Srednji udjel količine barij nitrata u čestici barija
$\theta_{BaNitrat}$	$[-]$	Lokalni udjel barij nitrata u sloju čestice barija
θ_{O_2}	$[-]$	Udjel tvari na kojoj je pohranjen kisik
λ	$[-]$	Lambda - pretičak zraka
λ_b	$[W/mK]$	Koeficijent vodljivosti topline struje ispušnih plinova
λ_s	$[W/mK]$	Koeficijent vodljivosti topline podloge katalizatora
$\nu_{i,j}$	$[-]$	Stehiometrijski koeficijent komponente j, i-te reakcije
ρ_b	$[kg/m^3]$	Gustoća struje ispušnih plinova
ρ_{Ba}	$[mol_{Ba}/m^2]$	Gustoća pohrane dušikovih oksida
ρ_{Cer}	$[mol_{Cer}/m^2]$	Gustoća pohrane kisika
ξ	$[-]$	Bezdimenzijski radijus čestice barija
ξ^f	$[-]$	Bezdimenzijska pozicija razdjelne fronte
ξ^{Sp}	$[-]$	Bezdimenzijska pozicija razdjelne fronte nakon pohrane
ξ^{Novo}	$[-]$	Nova pozicija razdjelne fronte nakon izravnjanja stepenaste razdjelne fronte

Indeksi

Oznaka	Opis
b	Struja ispušnih plinova
f	Pozicija razdjelne fronte u barijevoj čestici
feed	Ulaz
I	Ukupni broj reakcija
J	Ukupni broj komponenti
s	Površina
sol	Krutina
Sp	Pohrana
trans	Prijenos
Reg	Regeneracija

Popis tablica

Tablica 1. Euro norme - dopuštene emisije motora osobnih vozila pokretanih benzinskim gorivom (g/km)	11
Tablica 2. Euro norme - dopuštene emisije motora osobnih vozila pokretanih dizelskim gorivom (g/km).....	11
Tablica 3. Sastav i molna koncentracija ispušnih plinova.....	52
Tablica 4. Difuzijski koeficijenti pri 573.15 K.....	53

Popis slika

Slika 1. Prikaz raspodjele produkcije dušikovih oksida.....	13
Slika 2. EGR – povrat ispušnih plinova na usis	17
Slika 3. Prikaz rada SCR sustava.....	18
Slika 4. Prikaz koncentracije dušikovih oksida na izlazu iz sustava u ovisnosti o pohrani ili redukciji istih.....	20
Slika 5. Prikaz čestice barija s porama u kojima se odvija pohrana dušikovih oksida...	21
Slika 6. Prikaz saćastog katalizatora.....	24
Slika 7. Prikaz pojedinih koraka redukcije polutanata u katalitičkom reaktoru.....	25
Slika 8. Prikaz ovisnosti površine čestice barija o razdjelnoj fronti.....	28
Slika 9. Prikaz Langmuir-Hinselwood mehanizam.....	29
Slika 10. Prikaz eksperimentalnih podataka ovisnost lokalnog udjela barij nitrata o radijusu čestice prilikom pohrane dušikovih oksida.....	37
Slika 11. Prikaz pohrane dušikovih oksida u čestici barija	38
Slika 12. Prikaz regeneracije barijeve čestice	38
Slika 13. Prikaz aproksimacije regeneracije barijeve čestice	38
Slika 14. Prikaz razdjelne fronte unutar barijeve čestice.....	39
Slika 15. Prikaz ovisnosti fronte barij nitrata i udjela barij nitrata u barijevoj čestici ...	39
Slika 16. Prikaz raspodjele veličina udjela barij nitrata po dužini reaktorskog kanala..	40
Slika 17. Prikaz raspodjele pozicije razdjelne fronte barij nitrata po dužini reaktorskog kanala.....	40
Slika 18. Prikaz regeneracije barijeve čestice – razdjelna fronta je konstantna.....	44
Slika 19. Prikaz pohrane dušikovih oksida u čestici barija	45
Slika 20. Prikaz pohrane nakon nepotpune regeneracije pri čemu razdjelna fronta nije ušla dublje u česticu barija od razdjelne fronte koja je zaostala od nepotpune regeneracije.....	46
Slika 21. Prikaz pohrane nakon nepotpune regeneracije pri čemu je razdjelna fronta ušla dublje u česticu barija od razdjelne fronte koja je zaostala od nepotpune regeneracije	46
Slika 22. Prikaz izračuna nove razdjelne fronte	48
Slika 23. Prikaz konverzije polutanata u ovisnosti o vremenu pri pretičku zraka većim od jedan. Pozitivne vrijednosti konverzije znače smanjenje udjela u ispušnim plinovima a negativne povećanje.....	54
Slika 24. Prikaz povećanja udjela produkata reakcija 8.3, 8.4, 8.5 i 8.6 u ovisnosti o vremenu. Negativne vrijednosti konverzije znače povećanje udjela vrsta u ispušnim plinovima.....	55
Slika 25. Prikaz konverzije polutanata u ovisnosti o vremenu pri pretičku zraka manjim od jedan. Pozitivne vrijednosti konverzije znače smanjenje udjela u ispušnim plinovima a negativne povećanje.....	56
Slika 26. Prikaz povećanja udjela produkata reakcija u ovisnosti o vremenu. Negativne vrijednosti konverzije znače povećanje udjela vrsta u ispušnim plinovima.....	57
Slika 27. Prikaz pohrane i regeneracija kisika iz cerija.....	57
Slika 28. Prikaz pohrane dušikovih oksida u barijevim česticama.....	58
Slika 29. Prikaz udjela barij nitrata nakon 60 s pohrane u ovisnosti o dužini kanala	59
Slika 30. Prikaz regeneracije čestica barija u ovisnosti o vremenu.....	60
Slika 31. Prikaz razdjelne fronte pri regeneraciji čestica barija na relativnoj dužini reaktorskog kanala od $x=0.091$	60

Izjava

Izjavljujem da sam ovaj rad uradio samostalno, koristeći se znanjem stečenim na Fakultetu strojarstva i brodogradnje, te koristeći se navedenom literaturom.

Na pruženoj stručnoj pomoći zahvaljujem se Dr.sc. Zoranu Luliću, Dr.sc. Nevenu Duiću, Dr. Wurzenbergeru te kolegama dipl.ing. Marku Banu i dipl.ing. Luki Perkoviću.

Na pruženoj financijskoj i moralnoj potpori tijekom studija zahvaljujem se mojoj obitelji te djevojci Aidi.

1 Uvod

Donošenjem novih Euro normi za čistoću ispušnih plinova automobilska industrija je primorana koristiti nove sustave za smanjenje razine polutanata u ispušnim plinovima. U svijetu početak korištenja sustava za smanjenje razine polutanata iz ispušnih plinova počeo je 1975 u Kaliforniji, kako bi se udovoljilo standardima dopuštenih koncentracija polutanata u ispušnim plinovima, koje je propisala Agencija za zaštitu okoliša (EPA). Slična norma stupa na snagu godine 1992 godine u Europi pod nazivom norma Euro 1. Ovom normom obuhvaćena je većina vozila, te je određena za različite vrste vozila i motora. [1]

Trenutno važeća nasljednica ove norme je norma Euro 4 koja određuje maksimalne dopuštene koncentracije dušikovih oksida NO_x, ugljikovodika HC, ugljik monoksida CO te čestica čađe PM. Pregled normi po godinama s maksimalnim dopuštenim koncentracijama ugljik monoksida, ugljikovodika, dušikovih oksida i čestica čađe prikazan je u tablici 1.

Tablica 1. Euro norme - dopuštene emisije motora osobnih vozila pokretanih benzinskim gorivom (g/km)

Norma	CO	HC	HC+NO_x	NO_x	PM
Euro 1 (01.07.1992.)	3.16	-	1.13	-	-
Euro 2 (01.01.1996.)	2.2	-	0.5	-	-
Euro 3 (01.01.2000.)	2.3	0.2	-	0.15	-
Euro 4 (01.01.2005.)	1.0	0.1	-	0.08	-
Euro 5 (01.09.2009.)	1.0	0.1	-	0.06	0.005
Euro 6 (01.01.2014.)	1.0	0.1	-	0.06	0.005

Tablica 2. Euro norme - dopuštene emisije motora osobnih vozila pokretanih dizelskim gorivom (g/km)

Standard	CO	HC	HC+NO_x	NO_x	PM
Euro 1 (01.07.1992.)	3.16	-	1.13	-	0.18
Euro 2 (01.01.1996.)	1.0	-	0.9	-	0.1
Euro 3 (01.01.2000.)	0.64	-	0.56	0.5	0.05
Euro 4 (01.01.2005.)	0.5	-	0.3	0.25	0.025
Euro 5 (01.09.2009.)	0.5	-	0.23	0.18	0.005
Euro 6 (01.01.2014.)	0.5	-	0.17	0.08	0.005

Iako ove norme propisuju maksimalne koncentracije gore navedenih tvari, one ne propisuju i maksimalnu koncentraciju ugljik dioksida CO₂ [3] po prijeđenom kilometru. Europska komisija je predložila 7. veljače 2007. godine, maksimalnu koncentraciju ovog plina u ispušnim plinovima (COM 2007 0019). Kako je ugljik dioksid izravan produkt izgaranja svih fosilnih goriva, ovim prijedlogom se indirektno ograničava maksimalna potrošnja goriva po prijeđenom kilometru. Kako bi se smanjila potrošnja motora i time smanjila i koncentracija ugljik dioksida na razinu predloženu od strane Europske komisije, automobilska industrija je ponovo počela razmišljati o Otto motorima poput "*Lean Burn Engine*" motora koji radi sa siromašnom smjesom goriva i zraka.

1.1 „*Lean Burn Engine*“ motori

Ova vrsta motora prvi put se pojavljuje u Chryslerovim automobilima 1976. pod nazivom *Electronic Lean Burn System*, čija proizvodnja traje do 1986. Bitna karakteristika ove vrste Otto motora je da pri nižem opterećenju imaju smanjene gubitke prigušenja, što dovodi do povećanja efikasnosti samog motora, te smanjenja potrošnje goriva.

Danas uobičajeni Otto motori rade s stehiometrijskim omjerom goriva i zraka. Kako bi smanjili snagu ovi motori prigušuju dotok zraka u mješalište goriva i zraka pomoću zaklopke. Prigušivanjem se povećava entropija sustava a smanjuje efikasnost motora, te posljedično i povećava potrošnja goriva. Nasuprot tome, motori koji rade sa siromašnom smjesom goriva i zraka pri nižim opterećenjima ne koriste prigušenje zraka kao regulaciju snage, već uz isti protok smjese mijenjaju udio goriva u smjesi. Time se izbjegava prigušenje koji je jedan od bitnih faktora produkcije entropije u motoru. Samim time se podiže i efikasnost motora.

Nažalost, jedna od mana ovih motora je visoka produkcija dušikovih oksida. Postojeći sustavi za smanjenje razine polutanata u ispušnim plinovima s većom koncentracijom kisika teže uklanjaju dušikovi oksidi ili imaju neke druge nedostatke zbog kojih se traže nova rješenja smanjenja dušikovih oksida u ispušnim plinovima.

U ovim motorima, zbog izgaranja goriva u suvišku zraka, izgaranje je skoro potpuno, zbog čega je koncentracija ugljik monoksida CO i neizgorenih ugljikovodika HC niska, a shodno tome, temperatura izgaranja je viša. Uslijed povišene temperature izgaranja i veće koncentracije kisika, dušik kao prevladavajući plin u zraku, prelazi u dušikove okside.

1.2 *Diesel* motori

Slična regulacija snage motora kao u Otto motorima koji koriste siromašnu smjesu odvija se u motorima koji rade po Diesel (Sabathe) procesu (u nastavku diesel motori). Također, kod diesel motora, zbog rada sa siromašnom smjesom, a posljedično tome i višim temperaturama izgaranja, javlja se isti problem povećane produkcije dušikovih oksida.

Smanjenje dušikovih oksida do sada se nije uspješno moglo riješiti s postojećim sustavima za smanjenje istih u ispušnim plinovima, te se stoga traže novi efikasniji načini uklanjanja dušikovih oksida.

1.3 Dušikovi oksidi (NO_x)

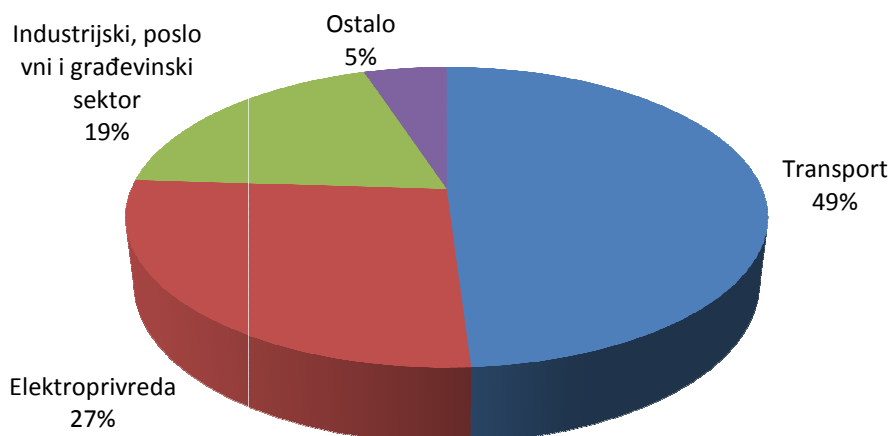
Pod pojmom dušikovih oksida podrazumijevamo dva spoja, dušik monoksid i dušik dioksid iako ih u toj grupaciji postoji i više. Ovi spojevi nastaju tijekom izgaranja a posebice ako se pri izgaranju ostvaruju visoke temperature. Inače, dušik je poznat kao inertan plin i pri sobnoj temperaturi teško stupa u reakciju s kisikom, no prilikom izgaranja temperatura okoline je dovoljno visoka za endotermnu reakciju dušika i kisika pri čemu nastaju različiti oksidi dušika. Primarni izvori dušikovih oksida su transport (40%), proizvodnja električne energije (27%) te industrija (19%) slika 1. S obzirom na sliku 1 jasno je vidljivo da se najveći korak smanjenja dušikovih oksida može ostvariti smanjenjem istih u prijevoznim sredstvima.[4]

Negativni utjecaji dušikovih oksida na prirodu i ljude, mogu se sažeti u dva djela:

1. stvaranje fotokemijskog smoga
2. sudjelovanje u stvaranju kiselih kiša

1.3.1 Fotokemijski smog

Dušikovi oksidi reagiraju uz prisutnost sunčevog svjetla i topline u okolišu, s volatilnim organskim spojevima, te stvaraju fotokemijski smog, koji je jedan od glavnih zagađivača zraka. Nastali smog negativno djeluje na funkciju pluća i uništava plućno tkivo. Iz toga razloga je izrazito nepoželjan u urbanim sredinama. Kao što je već spomenuto, glavni izvor dušikovih oksida su prijevozna sredstva poput automobila, što je jedan od glavnih uzročnika pojave smoga u velikim gradovima.



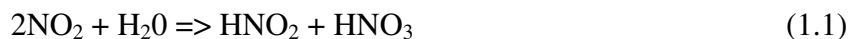
Slika 1. Prikaz raspodjele produkcije dušikovih oksida

1.3.2 Kisele kiše

Dušikovi oksidi su, uz sumporove okside, djelomice odgovorni za stvaranje kiselih kiša. Puštanjem u atmosferu, dušikovi oksidi reagirajući s vodom stvaraju dušikovu kiselinu koja spada u jake kiseline.

1.3.2.1 Stehiometrijske kemijske reakcije stvaranja kiselih kiša

Dušikovi oksidi tvore, u reakciji s vodom, dušikastu kiselinu i dušikovu kiselinu:



Dušikasta kiselina se raspada tvoreći pritom dušikovu kiselinu, dušik monoksid i vodu:



Dušik monoksid s kisikom i vodom tvori dušikovu kiselinu:



2 Kratka analiza sustava za smanjenje polutanata u ispušnim plinovima

Donošenjem zakona od strane agencije za zaštitu okoliša (EPA) u Kaliforniji, koji je prvi postavio ograničenja na koncentracije polutanata, automobilska industrija je bila prisiljena uvesti dodatni sustav za smanjenje polutanata u ispušnim plinovima. Tada je po prvi put stavljen u uporabu 2-komponentni katalitički pretvornik pod nazivom „*Two Way Catalyst Converter*“.

2.1 2-komponentni *katalitički* pretvornik (engl. „*Two Way Catalytic Converter*“)

Ovaj sustav ima dva stupnja katalitičke oksidacije kako bi dodatno oksidirali ugljik monoksid i neizgorene ugljikovodike. Prva komponenta sustava, ugljik monoksid, katalitički oksidira u ugljik dioksid, a druga komponenta neizgorene ugljikovodike katalitički oksidira u ugljik dioksid i vodu.

Reakcija u prvoj komponenti:



Reakcija u drugoj komponenti:



Ovakav sustav imao je veliku manjkavost jer nije uklanjao dušikove okside iz ispušnih plinova, te je napušten 1981., kad se dodatno postrojila američka norma o kvaliteti zraka i utvrdila maksimalna koncentracija dušikovih oksida. Iako se odustalo od ovog sustava za vozila pogonjena s Otto motorima, vozila pogonjena s diesel motorima su i dalje nastavila koristiti sličan sustav za oksidaciju ugljik monoksida i neizgorenih ugljikovodika. Smanjenje dušikovih oksida u ispušnim plinovima diesel motora je djelomice riješeno s EGR i SCR sustavima koji će biti opisani u sljedećim poglavljima.

2.2 3-komponentni *katalitički* pretvornik (engl. „*Three Way Catalytic Converter*“)

Ovaj sustav je nasljednik prije navedenog sustava i primjenjuje se uglavnom u vozilima s Otto motorima koji rade sa stehiometrijskom smjesom goriva. Sustav se sastoji od tri komponente od kojih se na prvoj komponenti odvija katalitička redukcija, a u druge dvije katalitička oksidacija polutanata. U prvoj komponenti odvija se katalitička redukcija dušikovih oksida, pri čemu dušikovi oksidi reduciraju na dušik i kisik koji je potreban za proces oksidacije u narednim komponentama. U drugoj komponenti odvija se katalitička oksidacija ugljik-monoksida u ugljik-dioksid, a u trećoj katalitička oksidacija neizgorenih ugljikovodika u vodenu paru i ugljik-dioksid.

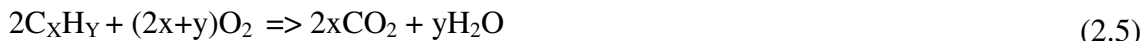
Prva komponenta – redukcija:



Druga komponenta – oksidacija:



Treća komponenta – oksidacija:



Ovaj sustav je djelotvoran do koncentracije kisika u ispušnim plinovima od 1%. Za optimalno djelovanje ovog sustava potrebna je koncentracija kisika ispod 0.5%, što znači da motor mora raditi sa stehiometrijskom smjesom goriva i zraka (tj. da je pretičak zraka jedan), kako bi koncentracija polutanata u ispušnim plinovima bila u granicama dozvoljene. Ukoliko u ispušnim plinovima motora koncentracija kisika pređe 1%, reduciranje dušikovih oksida biva znatno smanjeno zbog otežane redukcije u takvim uvjetima. Ova karakteristika onemogućava primjenu ovoga sustava na motorima koji rade sa siromašnom smjesom goriva i zraka.

2.3 Povrat ispušnih plinova – EGR (engl. *Exhaust gas recirculation*)

Povrat ispušnih plinova tehnika je kojom se smanjuje emisija dušikovih oksida u ispušnim plinovima. Ova tehnika se temelji na snižavanju temperature izgaranja unutar cilindra kako bi se izbjegli uvjeti povećane produkcije dušikovih oksida u ispušnim plinovima. Uvjet za povećanu produkciju dušikovih oksida je povećana temperatura, te dovoljno visoka koncentracija kisika koji će stupiti u reakciju s dušikom.

Ovom tehnikom dio ispušnih plinova se miješa sa zrakom, te se vraća u cilindar na izgaranje (Diesel GDI). Time se smanjuje koncentracija kisika u smjesi za izgaranje, a također povećava inertni dio plina koji ne stupa u reakciju izgaranja, te time ne stvara toplinu, ali zato preuzima toplinu stvorenu od okolnih reakcija izgaranja i time smanjuje temperaturu cijele reakcije.

2.3.1.1 Primjena u Otto motorima

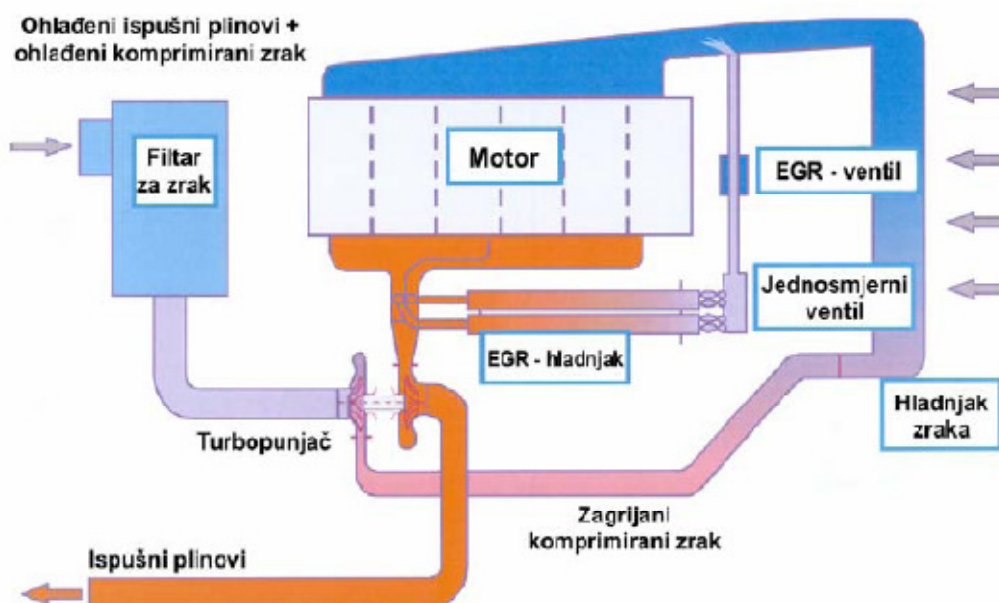
U Otto motorima 5 -15 % ispušnih plinova se vraća u proces izgaranja. Maksimalni postotak vraćenih ispušnih plinova je ograničen zahtjevom da smjesa ima dovoljno kisika kako bi se održala kontinuirana plamena fronta prilikom izgaranja, kako ne bi došlo do neizgaranja dijelova smjese u cilindru.

Ovom tehnikom, ako je dobro primijenjena, teorijski bi se trebali smanjiti gubici Otto motora zbog smanjenja gubitaka uzrokovanih prigušenjem, te smanjenja gubitaka otpadne topline. Reguliranjem snage mijenjajući udio goriva u smjesi, koristeći mješavinu zraka i ispušnih plinova, izbjegavaju se gubici prigušenja koji su uobičajeni kod normalnih Otto motora koji koriste zaklopku kao regulator snage motora.

Smanjenjem maksimalne temperature izgaranja, osim smanjenja produkcije dušikovih oksida, smanjuju se i gubici toplinske energije koja se gubi preko površine cilindra. Miješanjem ispušnih plinova sa zrakom, smanjujemo omjer specifičnih toplinskih kapaciteta (κ) smjese koja izgara, te time smanjujemo efikasnost motora.

2.3.1.2 Primjena u Diesel motorima

Za razliku od Otto motora, Diesel motor ne mora održavati kontinuiranu frontu plamena, te udjel ispušnih plinova u smjesi može biti veći nego kod Otto motora, zbog čega smanjenje dušikovih oksida može doseći, pri nižim opterećenjima, i do 60%. S obzirom na to da ugljik dioksid i voda imaju veći toplinski kapacitet nego zrak, dodavanjem ispušnih plinova i u ovom slučaju smanjuje temperaturu izgaranja, te time i gubitke topline koja prelazi u okoliš. Počevši od norme Euro 3 uređaj EGR ugrađuje se u sve Dieselove motore cestovnih motornih vozila osim onih najnovijih koji imaju sustav SCR.[5]



Slika 2. EGR – povrat ispušnih plinova na usis

2.3.1.3 Nedostaci

2.3.1.3.1 Otto

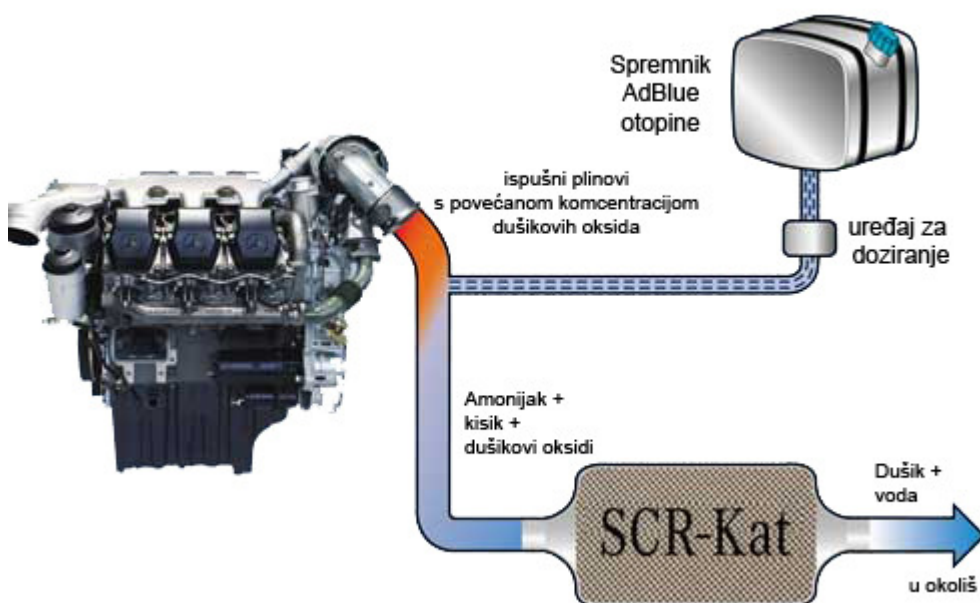
Pri visokim opterećenjima ne primjenjuje se EGR sustav jer je potrebna maksimalna snaga motora. Također, i pri vrlo niskim opterećenjima ova tehnika se ne primjenjuje zbog pojave nestabilnosti izgaranja smjese u cilindru. Stoga se, u tim režimima rada, ne smanjuje koncentracija dušikovih oksida u ispušnim plinovima.

2.3.1.3.2 Diesel

Dodavanjem smjese ispušnih plinova i zraka u gorivo također povećavamo količinu neizgorenog goriva što posljedično dovodi do povećanja emisije čestica čađe. Time se balansira između smanjenja koncentracije dušikovih oksida i povećanja koncentracije čestica čađe u ispušnim plinovima.

2.4 Selektivna katalitička redukcija - SCR

Selektivna katalitička redukcija je tehnika kojom smanjujemo udio dušikovih oksida u ispušnim plinovima reduciranjem istih, uz prisutnost katalizatora i reducensa koji može biti amonijak NH_3 , otopina amonijaka $\text{NH}_3(\text{aq})$ ili urea $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$. Ova metoda je patentirana 1957. od strane „Englehard Corporaton“ kompanije. Ovu metodu se uglavnom koristi u termoelektranama, većim kotlovnica, a u novije vrijeme u diesel agregatima, automobilima, kamionima i autobusima. Smanjenje koncentracije dušikovih oksida ovom metodom iznosi 70 - 95%. Prikaz rada ovog sustava prikazan je na slici 3. [5]



Slika 3. Prikaz rada SCR sustava

2.4.1 Stehiometrijske reakcije koje se odvijaju unutar komore uređaja

Ako se u reakciji koristi amonijak ili otopina amonijaka stehiometrijske reakcije su sljedeće:



Sporedne reakcije koje se odvijaju u slučaju prisutnosti sumpora u gorivu:



U slučaju korištenja uree umjesto čistog amonijaka ili otopine amonijaka stehiometrijska reakcija je sljedeća:



2.4.2 Reducensi

U ovoj metodi najviše se koriste kao reducensi amonijak, otopina amonijaka i urea, jer su dostupni na tržištu u većim količinama.

Čisti amonijak je izrazito toksičan i problematičan za sigurnu pohranu, ali zato ne treba konverziju prije uporabe i kao takav koristi se uglavnom u većim postrojenjima. Otopina amonijaka mora se podvrgnuti hidrolizi prije nego se uključi u reakciju, ali je zato puno sigurnija za skladištenje s obzirom na to da je manje toksična. Urea je najsigurnija za uskladištenje, ali zahtijeva proces termičke konverzije u amonijak prije ulaska u reakciju.

Kako bi se ovaj sustav koristio, čistoća amonijaka koji ulazi u SCR sustav mora biti izrazito visoka. Otopljeni ioni u amonijaku mogu naštetiti i smanjiti životni vijek samog sustava do 60%.

Jedan od problema primjene ove metode u automobilima je niska temperatura ispušnih plinova što dovodi do izostanka reakcije amonijaka s dušikovim oksidima i njeno curenje u okoliš. Kako bi se to izbjeglo, sustav za katalitičku oksidaciju se postavlja nizvodno od ovog sustava kako bi mogao katalitički oksidirati pobjegli amonijak.

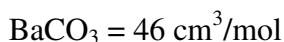
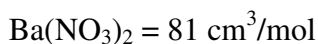
Jedna od negativnih strana ovog sustava je formiranje sumpor trioksida SO_3 ukoliko gorivo sadrži sumpor u sebi. Sumpor trioksid uz prisutnost vodene pare vrlo brzo prelazi u sumpornu kiselinu H_2SO_4 .

2.4.3 AdBlue otopina

AdBlue je 32,5% otopina uree AUS32 (engl. *Aqueous Urea Solution 32.5%*) koja se koristi u vozilima s postavljenim SCR sustavom. Ova otopina je visoko čista urea otopljena u demineraliziranoj vodi. Ime AdBlue je zaštićeno od strane njemačke udruge automobilske industrije (VDA) i definirana normom DIN 70070.

AdBlue otopina, iako neotrovna, može izazvati koroziju metala, te se stoga pohranjuje u posebnim kontejnerima. Trošenje ove otopine iznosi 3-5% potrošnje diesel goriva, čime se osigurava veći ciklus trajanja punjenja.

dvostruko veći molarni volumen od molarnog volumena barij karbonata pri temperaturi od 20 °C.

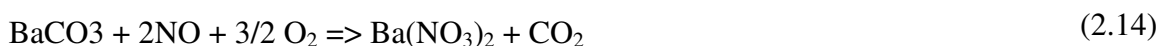
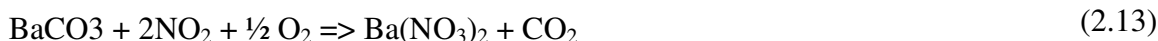


Slika 5. Prikaz čestice barija s porama u kojima se odvija pohrana dušikovih oksida

2.5.1.1 Pohrana dušikovih oksida

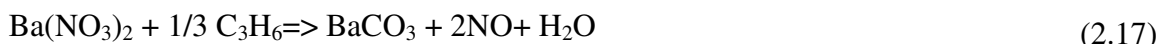
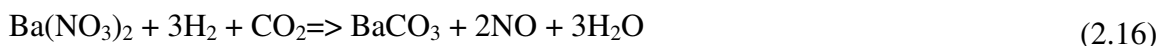
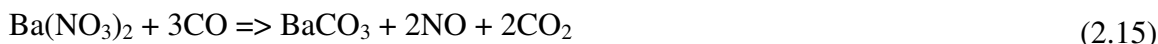
Pohrana dušikovih oksida se odvija na česticama barija. Prilikom pohrane, barij karbonat reagira s dušikovim oksidima u prisutnosti kisika, tvoreći barij nitrat te ugljik dioksid.

Opisano stehiometrijskim reakcijama:



2.5.1.2 Redukcija dušikovih oksida

Prilikom redukcije dušikovih oksida u reakciji barij nitrata s vodikom, ugljik monoksidom te propinom, oslobađa se dušik monoksid koji u tom režimu rada biva reduciran na dušik:



2.5.1.3 Reakcije redukcije i oksidacije

Osim pohrane dušikovih oksida i regeneracije barijevih čestica u oba režima rada motora, odvijaju se i reakcije katalitičke oksidacije i redukcije. Naravno, prilikom

režima rada motora sa siromašnom smjesom, prevladavat će reakcije katalitičke oksidacije, a prilikom režima rada motora s bogatom smjesom, prevladavat će reakcije redukcije.

Katalitička oksidacija



Katalitička redukcija



Povratne reakcije, reakcije koje se mogu odvijati u oba smjera



Ovaj sustav može raditi u svim režimima opterećenja motora, te se primjenom istog ne povećava produkcija čestica čađe (EGR), a nisu mu potrebne ni dodatne tvari (reducensi) kako bi se odvijala redukcija dušikovih oksida.(SCR)

3 Prikaz postojećih alata za simulaciju sustava za smanjenje polutanata iz ispušnih plinova MSUI

Danas na tržištu softvera postoji nekoliko kompanija koje se bave izradom softvera za simulaciju rada sustava za smanjenje polutanata iz ispušnih plinova MSUI. Ovi računalni alati ne mogu u potpunosti zamijeniti eksperimentalne metode, no mogu ih svesti na minimalni broj kako bi se stvorila ušteda na vremenu i materijalnim sredstvima. Zbog uporabe računalnih simulacija, brzina razvoja se povećava a vremenski ciklus izlaženja novih proizvoda se smanjuje. Kako bi zadovoljila potrebe tržišta u novonastalim uvjetima regulacije zagađenja okoliša njihovim proizvodima, automobilska industrija maksimalno moguće koristi ovakve alate.

3.1 BOOST

Multinacionalna kompanija AVL proizvodi veliki asortiman softvera za automobilsku industriju. Od palete proizvoda koji proizvode, računalni paket BOOST je alat za

jednodimenzionalni prikaz stanja unutar cilindra, ispušnog sustava i katalizatora. Ovaj računalni paket u sebi ima već predloške za računanje raznih vrsta sustava za uklanjanje polutanata iz ispušnih plinova MSUI. [10]

Kako bi sustav bio od koristi, u svakoj novoj inačici ovog alata dodaju se predlošci za nove sustave redukcije polutanata za koje automobilskoj industrija pokazuje interes. Jedan od takvih sustava je „*Lean NOx Trap*“ sustav, čiji je računalni model razvijen u suradnji kompanije AVL sa sveučilištem u Stuttgartu. Novi računalni modeli poput toga razvijaju se kao vanjski moduli postojećeg računalnog paketa. Nakon što se utvrdi ispravnost takvog modula, usporedbom računalnih rezultata s eksperimentalnim, u slučaju veće zainteresiranosti klijenata kompanije, ovi moduli ulaze u sljedećoj verziji računalnog paketa kao predlošci po kojima se može vršiti proračun za navedeni sustav.

3.2 Predici

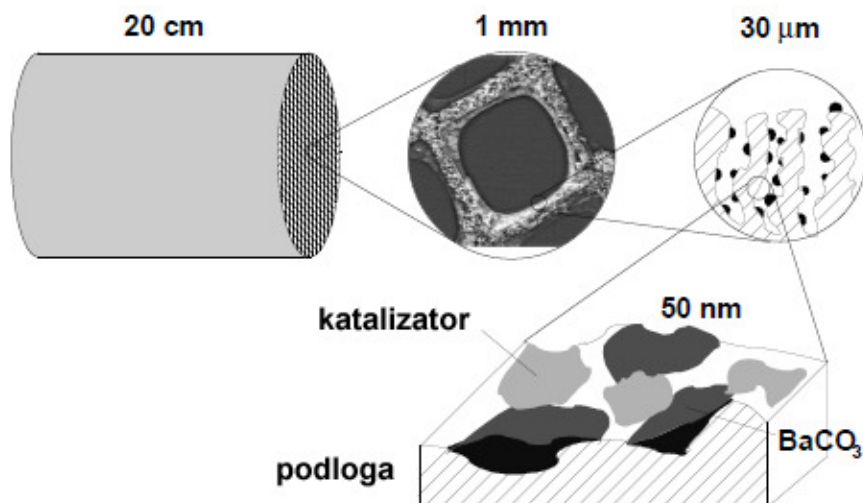
Računalni paket Predici namijenjen je simulacijama raznih vrsta kemijskih reakcija a sukladno tome i površinskim katalitičkim reakcijama koje se odvijaju unutar katalitičkog reaktora. Ovaj računalni paket kao takav dobar je za simulaciju procesa redukcije polutanata unutar katalitičkog reaktora, no nije specifično namijenjen za automobilsku industriju [11]

3.3 Fluent

Računalni paket Fluent je jedan od prvih računalnih paketa koji su se pojavili na tržištu softvera za simulaciju. Kao takav ovaj računalni paket posjeduje mogućnost simulacije procesa redukcije ispušnih plinova iz MSUI unutar katalitičkog reaktora.[12]

4 Računalni model „Lean NO_x Trap“ sustava

U sklopu diplomskog rada ovaj model će biti integriran unutar programa BOOST kompanije AVL kao predložak. Ovaj model redukcije dušikovih oksida napravljen je na sveučilištu u Stuttgartu. Važna karakteristika ovog modela je spora pohrana dušikovih oksida u barijevim česticama, te vrlo brza regeneracija istih.



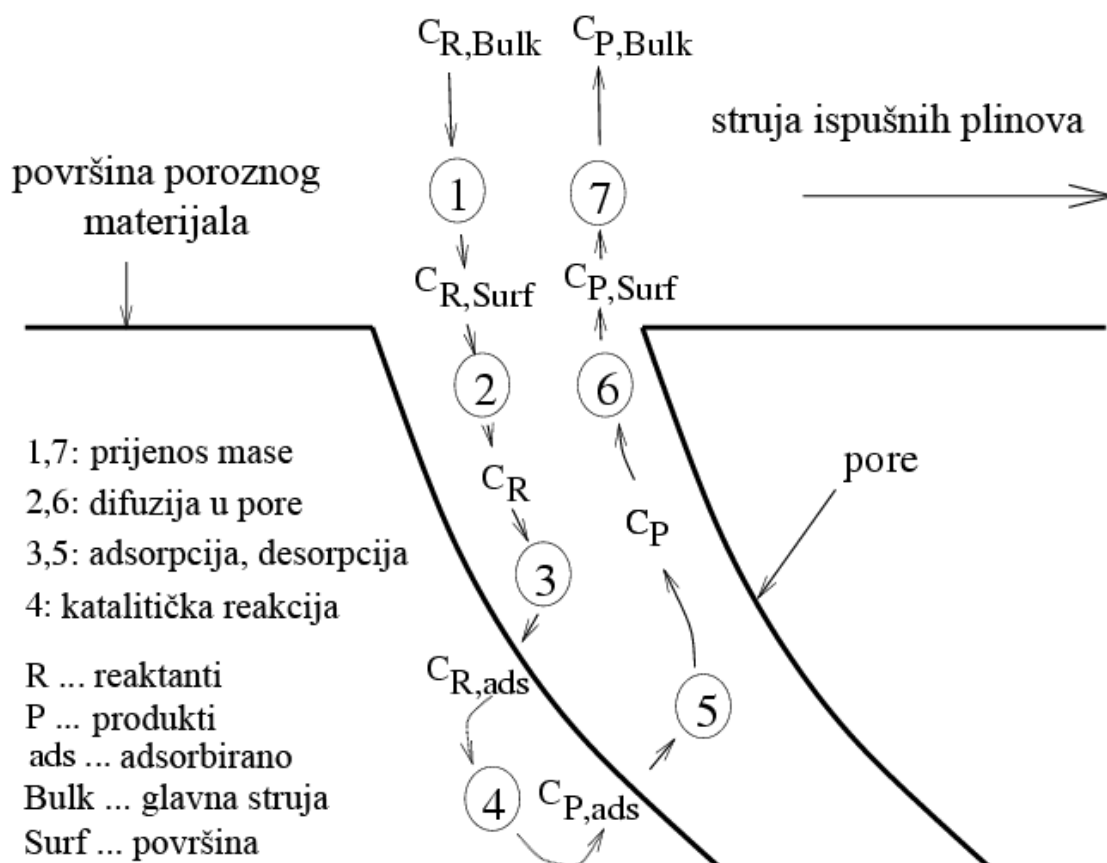
Slika 6. Prikaz sačastog katalizatora

Kako bi se razumio model sačastog katalizatora čiji kanal simuliramo na slici 6., prikazan je model katalizatora. Sačasti katalitički reaktor sastoji se od niza pravokutnih kanala kroz koje protječu ispušni plinovi iz MSUI. Stjenke kanala se sastoje od nosećeg materijala (čelik, keramika), podloge, te premaza smjese katalizatora, barij karbonata i cerij (III) oksida. Kemijske reakcije koje se odvijaju unutar kanala su heterogene, jer u reakcijama, osim ispušnih plinova, učestvuju i katalizatori u obliku krutine. Većina reakcija se odvija na površinskom dijelu katalizatora, stoga se, radi uštede na smjesi, katalizatora, barija i cerij (III) oksida, ista raspršuje po podlozi koja posjeduje veliku specifičnu površinu. U modelu, podloga je napravljena od vrlo poroznog aluminij oksida (Al₂O₃). U katalitičkoj redukciji i oksidaciji, kao katalizatori koriste se platina i rodij. Za pohranu kisika koristi se cerij (III) oksid a za pohranu dušikovih oksida čestice barij karbonata.[8]

U simulaciji računalnog modela simuliramo redukcija dušikovih oksida u katalitičkom reaktoru u obliku kanala dugom 0.2 m. Pretpostavka je da se proces redukcije dušikovih oksida unutar kanala odvija adijabatski.

4.1 Bilanca mase

Slika 7 prikazuje pojedine korake koji se odvijaju tijekom heterogene katalitičke reakcije.



Slika 7. Prikaz pojedinih koraka redukcije polutanata u katalitičkom reaktoru

1. Transport vrsta iz struje ispušnih plinova preko graničnog sloja do vanjske površine katalizatora
2. Difuzija reaktanata do čestica katalizatora. S obzirom na to da je veći dio katalizatora smješten unutar poroznog materijala, reaktanti moraju difundirati do čestica katalizatora.
3. Adsorpcija reaktanata na površini čestice katalizatora
4. Katalitičke reakcije na površini katalizatora
5. Desorpcija produkata reakcije s površine katalizatora
6. Difuzija produkata s površine čestice katalizatora do površine poroznog materijala
7. Transport produkata s vanjske površine poroznog materijala do struje ispušnih plinova

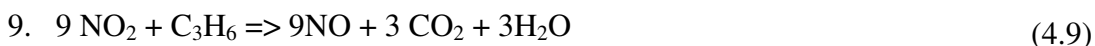
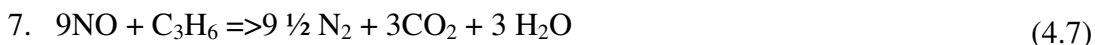
Koraci 1,2,6 i 7 opisuju prijenos mase, a koraci 3,4 i 5 opisuju kemijsku kinetiku. Zbog odvijanja reakcija na površini katalizatora, koncentracije ispušnih plinova nisu iste u sredini kanala i na samoj površini kanala, stoga u izračunima posebno označavamo reaktante pri površini podloge. Reaktante možemo podijeliti u tri skupine. Prva skupina se odnosi na vrste u struji plinova. U drugu skupinu se ubrajaju vrste pri površini

podloge. Treća skupina se sastoji od pohranjenih vrsta. Te vrste zauzimaju slobodna mjesta na podlozi čiji je broj ograničen.

Između plinova i površine katalizatora u kanalu postoji granični sloj. U graničnom sloju dolazi do velikih varijacija u brzinama, koncentracijama i temperaturi. Transport vrsta iz glavne struje ispušnih plinova do površine katalizatora, može ograničavajuće djelovati na brzinu katalitičkih reakcija.

4.2 Reakcije

Reakcije unutar katalitičkog reaktora mogu se podijeliti u tri grupe. Prvu grupu sačinjavaju deset reakcija koje se odvijaju na površini katalizatora. Njima se oksidiraju neizgoreni ugljikovodici, ugljik monoksid i vodik i reduciraju dušikovi oksidi. Kao glavni predstavnik neizgorenih ugljikovodika u izračunu uzimamo propin (C_3H_6).

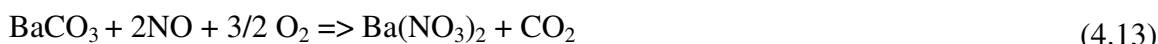
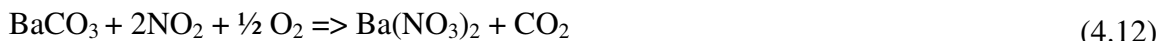


Drugu skupinu sačinjava reakcija pohrane (otpuštanja) kisika na cerij (III) oksidu. U trenutku kada ispušni plinovi imaju manju koncentraciju kisika, cerij (IV) oksid otpušta kisik, a u suprotnom slučaju cerij (III) oksid veže na sebe kisik.

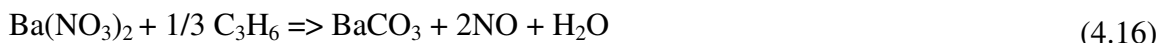
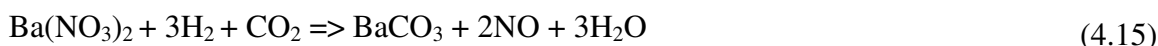
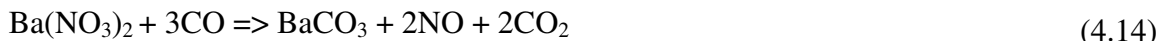


U treću skupinu spadaju reakcije pohrane dušikovih oksida u barijevim česticama i regeneracija istih. Ovim reakcijama pohranjuju se dušikovi oksidi u obliku barij nitrata. Pri radu motora sa siromašnom smjesom, koncentracija kisika u ispušnim plinovima pada, te se stječu uvjeti za regeneraciju barijevih čestica. Pri ovim reakcijama regeneracija vremenski traje znatno kraće od pohrane dušikovih oksida. Regeneracija se odvija s ugljik monoksidom, vodikom i propinom.

Pohrana:



Regeneracija:



4.3 Barijeve čestice

Dušikovi oksidi se pohranjuju u česticama barija. Te se čestice se smatraju savršenim polukuglama. Dušikovi oksidi se ne pohranjuju samo na površini čestice, već prodiru kroz pore u unutrašnjost čestica. S obzirom na veću gustoću barij karbonata od barij nitrata, pri regeneraciji dolazi do stvaranja pukotina unutar barij nitrata što olakšava prodiranje reaktanata u česticu a posljedično tome i ubrzava proces regeneracije. S obzirom na to da proces regeneracije nije toliko ograničen difuzijom plinova u unutrašnjost čestice, skoro se istom brzinom odvija regeneracija na površini i unutrašnjosti čestice.

4.4 Pretpostavke

U ovom se modelu polazi od sljedećih pretpostavki:

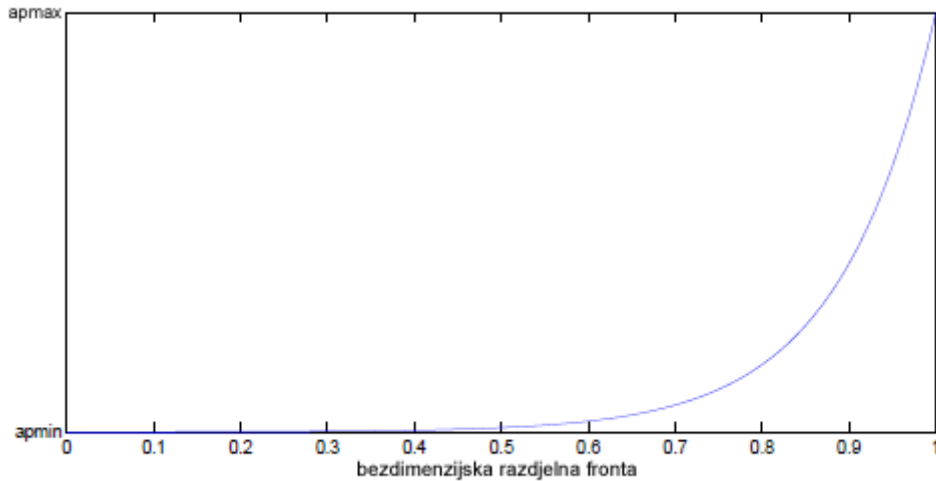
- Prijenos mase s površine podloge do razdjelne fronte unutar čestice barija opisuje se Fickovim zakonom difuzije
- Profil razdjelne fronte tijekom pohrane može se aproksimirati pravokutnim oblikom
- Barijeve čestice su oblika savršene polukugle. Kao srednju vrijednost promjera čestica koristi se promjer 50 nm.
- Pri pohrani dušikovitih oksida zanemaruju se reakcije barij oksida s istima. U modelu se koristi samo barij karbonat kao aktivna komponenta za pohranu dušikovitih oksida
- Kao srednja vrijednost molarne gustoće barijeve čestice uzima se $c_{Ba} = 10000 \text{ mol/m}^3$
- Na poziciji razdjelne fronte u čestici može se pretpostaviti kvazistacionarno stanje

4.5 Iskustvena ovisnost površina čestice barija o razdjelnoj fronti

Ovisnost površine čestice o razdjelnoj fronti može opisati sljedećim iskustvenim stavkom:

$$a_p^f(\xi^f) = a_p^{\min} \left(\frac{a_p^{\max}}{a_p^{\min}} \right)^{\xi^f} \quad (4.17)$$

U ovom stavku član a_p^f označava specifičnu površinu čestice na razdjelnoj fronti. S članovima a_p^{\max} i a_p^{\min} označava se minimalna i maksimalna površina čestice a eksponent ξ^f označava razdjelnu frontu u čestici između barij karbonata i barij nitrata.



Slika 8. Prikaz ovisnosti površine čestice barija o razdjelnoj fronti

Ako uvrstimo za izraz u zagradi sljedeći izraz:

$$\alpha_p = \frac{a_p^{\max}}{a_p^{\min}} \quad (4.18)$$

Dobivamo

$$a_p^f(\xi^f) = a_p^{\max} \cdot \alpha_p^{(\xi^f-1)} \quad (4.19)$$

S obzirom na to da je površina na kojoj se odvijaju reakcije unutar čestice i pri pohrani i pri regeneraciji ovisna o razdjelnoj fronti, za njen opis možemo također uporabiti gore navedeni iskustveni stavak 4.13. Član a_{geo}^f u ovom stavku označava specifičnu reakcijski aktivnu površinu na razdjelnoj fronti.

$$a_{geo}^f(\xi^f) = a_{geo} \cdot \alpha_p^{(\xi^f-1)} \quad (4.20)$$

Kako se regeneracija odvija po cijeloj dubini čestice, razdjelna fronta, tijekom regeneracije, se može smatrati konstantnom. Za izračun katalitički aktivne površine na kojoj se odvijaju reakcije regeneracije koristimo bezdimenzionalnu poziciju koju računamo sljedećim izrazom:

$$\xi = \frac{(\xi^f + 1)}{2} \quad (4.21)$$

5 Brzine kemijskih reakcija

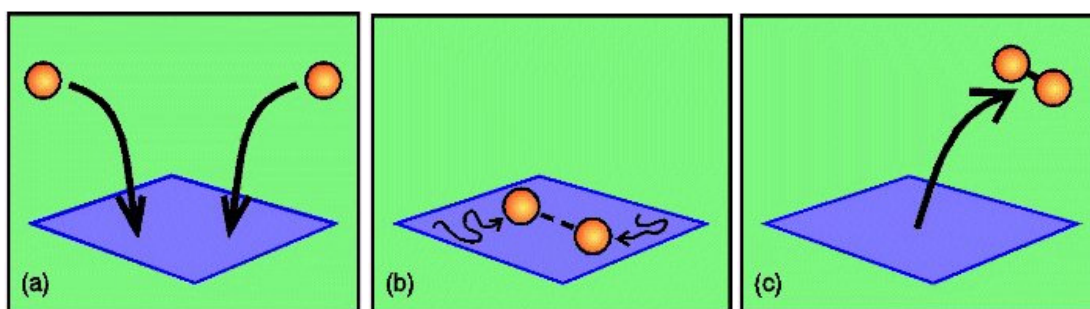
U ovom poglavlju bit će prikazan izračun brzina kemijskih reakcija. Prikaz izračuna brzina kemijskih reakcija bit će prikazan u tri cjeline. Prva cjelina prikazat će izračun kemijskih reakcija katalitičke oksidacije i redukcije polutanata. U drugoj cjelini bit će prikazan izračun brzine kemijske reakcije pohrane kisika. Treća cjelina će prikazati izračun brzine kemijskih reakcija pohrane i regeneracija dušikovih oksida.

5.1.1 Katalitičke reakcije oksidacije i redukcije

S obzirom na to da se u katalitičkom reaktoru reakcije odvijaju na površini katalizatora, pri izračunu brzine kemijskih reakcija primijenit će se Langmuir-Hinselwood mehanizam odvijanja reakcija.

5.1.1.1 Kratki opis Langmuir-Hinselwood mehanizma

Ovaj mehanizam opisuje odvijanje kemijskih reakcija na površini katalizatora. Mehanizam reakcije je podijeljen na tri dijela (slika 9). Prvi dio opisuje adsorpciju reaktanata na površinu katalizatora. Drugi dio opisuje reakciju adsorbiranih reaktanata. U trećem dijelu odvija se desorpcija produkata kemijske reakcije s površine katalizatora u struju plinova.



Slika 9. Prikaz Langmuir-Hinselwood mehanizma

- a) Adsorpcija dvije molekule reaktanata na površinu katalizatora
 $A + S \Rightarrow AS$
 $B + S \Rightarrow BS$

- b) Adsorbirane molekule difundiraju po površini katalizatora te kad se približe jedna drugoj stupaju u reakciju
 $AS + BS \Rightarrow CS + DS$
- c) Novo formirani produkti se desorbiraju te ulaze u glavnu struju plinova.
 $CS \Rightarrow C + S$
 $DS \Rightarrow D + S$

U modelu koji koristimo, adsorpcija i desorpcija nisu eksplicitno prikazane već je njihovo djelovanje uključeno unutar jednadžba brzine kemijskih reakcija koje su prilagođene eksperimentalnim rezultatima. Takvo prilagođavanje jednadžbi naravno ograničava uporabu ovog modela u kontekstu provedenih eksperimenata.

Jednadžbe kemijske reakcije sadržavaju inhibicijski dio I_i kojim opisujemo faktore koji utječu na smanjenje brzine kemijske reakcije. Do vrijednosti koeficijenta unutar inhibicijskog dijela jednadžbe $K_j^{\text{inhj}} E_{ai}^{\text{inhj}}$ dolazi se eksperimentalnim putem.

$$r_i = \frac{k_i}{I_i^2} \cdot \prod_{j=1}^{J_E} (y_j)^{q_i^j} \quad (5.1)$$

$$I_i = 1 + \sum_{j=1}^J (K_j^{\text{inhj}} \cdot y_i) \quad (5.2)$$

Drugi član modela je koeficijent k_i koji se bazira Arrheniusovoj jednadžbi koja prikazuje ovisnost koeficijenta k_i o temperaturi. Referentna temperatura iznosi 573.15 K. Jedinica koeficijenta k_i je $\frac{\text{mol}}{\text{m}^2\text{s}}$. Kako su inhibicijski koeficijent I_i i koncentracije reaktanata y_j bezdimenzijske veličine jedinicu brzine reakcije bit će $\frac{\text{mol}}{\text{m}^2\text{s}}$.

$$k_i(T) = k_i(573.15 \text{ K}) \cdot \exp\left(-\frac{E_{ai}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{573.15 \text{ K}}\right)\right) \quad (5.3)$$

Koeficijenti inhibitorskog dijela jednadžbe K_i^{inhj} temperaturno su ovisni, te je oblik njihove jednadžbe sličan Arrheniusovoj jednadžbi.

$$K_i^{\text{inhj}} = K_i^{\text{inhj}}(573.15 \text{ K}) \cdot \exp\left(-\frac{E_{ai}^{\text{inhj}}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{573.15 \text{ K}}\right)\right) \quad (5.4)$$

Treći član jednadžbe brzine kemijske reakcije je površinska koncentracija reaktanata. Eksponent nad njome q_i^j je red reakcije i uglavnom iznosi 1. Kako ovo nisu elementarne reakcije, red reakcije nije nužno povezan sa stehiometrijskim koeficijentima reakcije, već se do njega dolazi eksperimentalnim putem.

U katalitičkim reakcijskim jednadžbama 4.4 i 4.10 bezdimenzijsku konstantu K_i izračunavamo iz slobodne reakcijske entalpije.

$$K_i = \exp\left(-\frac{\Delta g_{R_j}^0(T)}{R \cdot T}\right) \quad (5.5)$$

Sljedeće brzine reakcija preuzete su iz diplomskog rada Karin Hauff iz sveučilišta u Stuttgartu.

Reakcija 1 $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \Rightarrow \text{H}_2\text{O}$

$$r_{\text{H}_2, \text{O}_2} = \frac{k_{\text{H}_2, \text{O}_2}}{I_{\text{H}_2, \text{O}_2}^2} \cdot y_{\text{H}_2}^s \cdot y_{\text{O}_2}^s \quad (5.6)$$

$$I_{\text{H}_2, \text{O}_2} = 1 + K_{\text{H}_2, \text{O}_2}^{\text{inhCO}} \cdot y_{\text{CO}}^s + K_{\text{H}_2, \text{O}_2}^{\text{inhC}_3\text{H}_6} \cdot y_{\text{C}_3\text{H}_6}^s + K_{\text{H}_2, \text{O}_2}^{\text{inhNO}} \cdot y_{\text{NO}}^s \cdot q_{\text{H}_2, \text{O}_2}^{\text{inhNO}}$$

Reakcija 2 $\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \Rightarrow \text{CO}_2$

$$r_{\text{CO}, \text{O}_2} = \frac{k_{\text{CO}, \text{O}_2}}{I_{\text{CO}, \text{O}_2}^2} \cdot y_{\text{CO}}^s \cdot y_{\text{O}_2}^s \cdot q_{\text{CO}, \text{O}_2}^{\text{O}_2} \quad (5.7)$$

$$I_{\text{CO}, \text{O}_2} = 1 + K_{\text{CO}, \text{O}_2}^{\text{inhCO}} \cdot y_{\text{CO}}^s + K_{\text{CO}, \text{O}_2}^{\text{inhC}_3\text{H}_6} \cdot y_{\text{C}_3\text{H}_6}^s \cdot q_{\text{CO}, \text{O}_2}^{\text{inhC}_3\text{H}_6} + K_{\text{CO}, \text{O}_2}^{\text{inhNO}} \cdot y_{\text{NO}}^s \cdot q_{\text{CO}, \text{O}_2}^{\text{inhNO}}$$

Reakcija 3 $\text{C}_3\text{H}_6 + 9 \frac{1}{2} \text{O}_2 \Rightarrow 3 \text{CO}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$

$$r_{\text{C}_3\text{H}_6, \text{O}_2} = \frac{k_{\text{C}_3\text{H}_6, \text{O}_2}}{I_{\text{C}_3\text{H}_6, \text{O}_2}^2} \cdot y_{\text{C}_3\text{H}_6}^s \cdot y_{\text{O}_2}^s \cdot q_{\text{C}_3\text{H}_6, \text{O}_2}^{\text{O}_2} \quad (5.8)$$

$$I_{\text{C}_3\text{H}_6, \text{O}_2} = \left(1 + K_{\text{C}_3\text{H}_6, \text{O}_2}^{\text{inhC}_3\text{H}_3} \cdot y_{\text{C}_3\text{H}_3}^s + K_{\text{C}_3\text{H}_6, \text{O}_2}^{\text{inhNO}} \cdot y_{\text{NO}}^s \cdot q_{\text{C}_3\text{H}_6, \text{O}_2}^{\text{inhNO}}\right) \left(1 + K_{\text{C}_3\text{H}_6, \text{O}_2}^{\text{inhCO}} \cdot y_{\text{CO}}^s\right)$$

Reakcija 4 $\text{NO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{NO}_2$

$$r_{\text{NO},\text{O}_2} = f_{\text{kin1}} \cdot \frac{k_{\text{NO},\text{O}_2}}{I_{\text{NO},\text{O}_2}^2} \cdot y_{\text{NO}}^s \cdot y_{\text{O}_2}^s \left(1 - \frac{y_{\text{NO}_2}^s}{y_{\text{NO}}^s \cdot \sqrt{y_{\text{O}_2}^s \cdot K_{\text{NO},\text{O}_2}}} \right) \quad (5.9)$$

$$I_{\text{NO},\text{O}_2} = 1 + K_{\text{NO},\text{O}_2}^{\text{inhNO}_2} \cdot y_{\text{NO}_2}^s$$

Reakcija 5 $\text{NO} + \text{H}_2 \Rightarrow \frac{1}{2} \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$

$$r_{\text{NO},\text{H}_2} = \frac{k_{\text{NO},\text{H}_2}}{I_{\text{NO},\text{H}_2}^2} \cdot y_{\text{NO}}^s \cdot y_{\text{H}_2}^s \quad (5.10)$$

$$I_{\text{NO},\text{H}_2} = I_{\text{C}_3\text{H}_6,\text{O}_2}$$

Reakcija 6 $\text{NO} + \text{CO} \Rightarrow \frac{1}{2} \text{N}_2 + \text{CO}_2$

$$r_{\text{NO},\text{CO}} = \frac{k_{\text{NO},\text{CO}}}{I_{\text{NO},\text{CO}}^2} \cdot y_{\text{NO}}^s \cdot y_{\text{CO}}^s \quad (5.11)$$

$$I_{\text{NO},\text{CO}} = 1 + K_{\text{NO},\text{CO}}^{\text{inhCO}} \cdot y_{\text{CO}}^s + K_{\text{NO},\text{CO}}^{\text{inhC}_3\text{H}_6} \cdot y_{\text{C}_3\text{H}_6}^s + K_{\text{NO},\text{CO}}^{\text{inhNO}} \cdot y_{\text{NO}}^s + K_{\text{NO},\text{CO}}^{\text{inhNO}_2} \cdot y_{\text{NO}_2}^s$$

Reakcija 7 $9\text{NO} + \text{C}_3\text{H}_6 \Rightarrow 9 \frac{1}{2} \text{N}_2 + 3\text{CO}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$

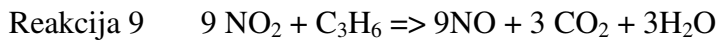
$$r_{\text{NO},\text{C}_3\text{H}_6} = \frac{k_{\text{NO},\text{C}_3\text{H}_6}}{I_{\text{NO},\text{C}_3\text{H}_6}^2} \cdot y_{\text{NO}}^s \cdot y_{\text{C}_3\text{H}_6}^s \quad (5.12)$$

$$I_{\text{NO},\text{C}_3\text{H}_6} = 1$$

Reakcija 8 $\text{NO}_2 + \text{CO} \Rightarrow \text{NO} + \text{CO}_2$

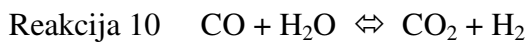
$$r_{\text{NO}_2,\text{CO}} = \frac{k_{\text{NO}_2,\text{CO}}}{I_{\text{NO}_2,\text{CO}}^2} \cdot y_{\text{NO}_2}^s \cdot y_{\text{CO}}^s \quad (5.13)$$

$$I_{\text{NO}_2, \text{CO}} = I_{\text{CO}, \text{O}_2}$$



$$r_{\text{NO}_2, \text{C}_3\text{H}_6} = \frac{k_{\text{NO}_2, \text{C}_3\text{H}_6}}{I_{\text{NO}_2, \text{C}_3\text{H}_6}^2} \cdot y_{\text{NO}_2}^s \cdot y_{\text{C}_3\text{H}_6}^s \quad (5.14)$$

$$I_{\text{NO}_2, \text{C}_3\text{H}_6} = I_{\text{C}_3\text{H}_6, \text{O}_2}$$



$$r_{\text{CO}, \text{H}_2\text{O}} = \frac{k_{\text{CO}, \text{H}_2\text{O}}}{I_{\text{CO}, \text{H}_2\text{O}}^2} \cdot y_{\text{CO}}^s \cdot y_{\text{H}_2\text{O}}^s \left(1 - \frac{y_{\text{CO}_2}^s \cdot y_{\text{H}_2}^s}{y_{\text{CO}}^s \cdot y_{\text{H}_2\text{O}}^s \cdot K_{\text{CO}, \text{H}_2\text{O}}} \right) \quad (5.15)$$

$$I_{\text{CO}, \text{H}_2\text{O}} = 1 + K_{\text{CO}, \text{H}_2\text{O}}^{\text{inhCO}} \cdot y_{\text{CO}}^s + K_{\text{CO}, \text{H}_2\text{O}}^{\text{inhC}_3\text{H}_6} \cdot y_{\text{C}_3\text{H}_6}^s + K_{\text{CO}, \text{H}_2\text{O}}^{\text{inhNO}} \cdot y_{\text{NO}}^s$$

5.1.2 Brzina kemijske reakcije pohrane kisika

Reakcija pohrane kisika se odvija u dva smjera. Hoće li se reakcija odvijati s lijeva nadesno ili u suprotnom smjeru, ovisi o koncentraciji kisika u ispušnim plinovima tj. pretičku zraka u smjesi goriva.



Kada je $\lambda > 1$ reakcija se odvija u desno i cerij(III)-oksid prima na sebe kisik



Kada je $\lambda < 1$ reakcija se odvija u lijevo te cerij(IV)-oksid oslobađa kisik



Brzina reakcije pohrane kisika:

$$r_{\text{SpO}_2} = k_{\text{SpO}_2} \cdot (1 - \theta_{\text{O}_2})^{q_{\theta}^{\text{SpO}_2}} \cdot (\lambda^s - 1)^{q_{\lambda}^{\text{SpO}_2}} \quad (5.19)$$

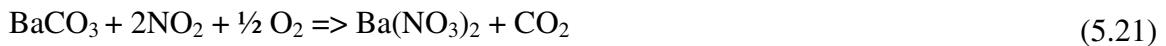
Brzina reakcije otpuštanja kisika

$$r_{\text{RegO}_2} = -k_{\text{RegO}_2} \cdot \theta_{\text{O}_2}^{q_{\theta}^{\text{RegO}_2}} \cdot (1 - \lambda^s)^{q_{\lambda}^{\text{RegO}_2}} \quad (5.20)$$

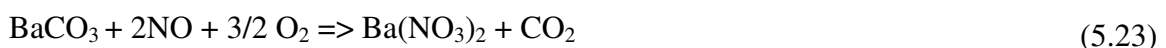
5.1.3 Brzina kemijske reakcije pohrane dušikovih oksida i regeneracije barijevih čestica

Dušikovi oksidi se pohranjuju kod rada motora s pretičkom zraka većim od jedan $\lambda > 1$. Brzina reakcija pohrane dušikovih oksida je neovisna o koncentraciji kisika u ispušnim plinovima. U radu motora sa siromašnom smjesom kisik doseže koncentraciju do 12 % molnog udjela. Brzina kemijske reakcije pohrane dušikovih oksida postaje neovisna o koncentraciji kisika iznad 0.5% molnog udjela istog. Također, za pohranu dušikovih oksida, bitan je postotak slobodnih mjesta u barijevoj čestici za pohranu dušikovih oksida.

Reakcije i brzine reakcija pohrane dušikovih oksida:



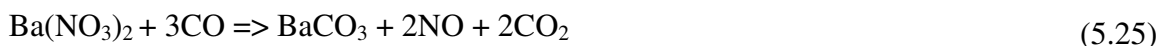
$$r_{\text{SpNO}_2} = k_{\text{SpNO}_2} \cdot y_{\text{NO}_2}^f{}^2 \cdot (1 - \theta_{\text{BaNitrat}}) \quad (5.22)$$



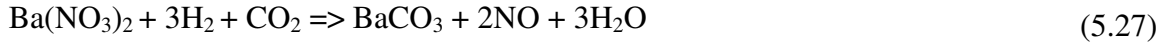
$$r_{\text{SpNO}} = k_{\text{SpNO}} \cdot y_{\text{NO}}^f{}^2 \cdot (1 - \theta_{\text{BaNitrat}}) \quad (5.24)$$

Regeneracija započinje pri padu pretička zraka ispod jedinice ($\lambda < 1$). Proces regeneracija odvija u tri reakcije s ugljik monoksidom CO, propinom C₃H₆ i vodikom H₂. U ovom slučaju, također, brzina reakcije ovisna je o postotku slobodnih mjesta za vezanje dušikovih oksida θ_{BaNitrat} . Za razliku od pohrane kada je θ_{BaNitrat} konstantna, veličina kod regeneracije ova veličina se smanjuje.

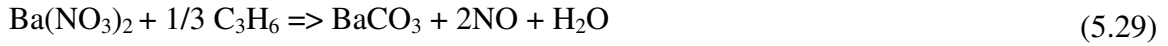
Reakcije i brzine reakcija regeneracije barijevih čestica:



$$r_{\text{RegCO}} = k_{\text{RegCO}} \cdot y_{\text{CO}}^f{}^3 \cdot \theta_{\text{BaNitrat}} \quad (5.26)$$



$$r_{\text{RegH}_2} = k_{\text{RegH}_2} \cdot y_{\text{H}_2}^f{}^3 \cdot \theta_{\text{BaNitrat}} \quad (5.28)$$



$$r_{\text{RegC}_3\text{H}_6} = k_{\text{RegC}_3\text{H}_6} \cdot y_{\text{C}_3\text{H}_6}^f{}^{\frac{1}{3}} \cdot \theta_{\text{BaNitrat}} \quad (5.30)$$

6 Bilanca mase

U ovom poglavlju bit će prikazana bilanca mase i objasniti će se model prijenosa mase iz struje ispušnih plinova do razdjelne fronte unutar barijeve čestice. Također, bit će objašnjen način pohrane dušikovih oksida u česticama barij karbonata, te mehanizam regeneracije istih.

6.1 Pretpostavke

U ovom modelu imamo sljedeće pretpostavke za bilancu mase:

- Ispušni plinovi imaju karakteristiku idealnog plina
- Strujanje unutar kanala je laminarno
- S obzirom na malu debljinu sloja katalizatora unutar kanala, otpor prijenosa tvari difuzijom kroz pore je zanemaren
- Prijenos mase iz struje ispušnih plinova prema površini katalizatora odvija se isključivo molekularnim putem u radijalnom smjeru
- S obzirom na vrlo tanak granični sloj na površini premaza katalizatora pretpostavlja se kvazistacionarno stanje
- Adsorpcija i desorpcija tvari prikazane u Langmuir-Hinselwood mehanizmu reakcije nisu uključene u bilanci mase, već je taj efekt uzet u obzir u jednadžbama brzine kemijske reakcije

6.2 Bilanca tvari u struji ispušnih plinova

U struji ispušnih plinova konvekcija i difuzija se odvijaju u aksijalnom pravcu. U radijalnom pravcu se vrši izmjena tvari s površinom podloge katalizatora.

$$\begin{aligned} \frac{\delta y_j^b(x, t)}{\delta t} = & -v^b \frac{\delta y_j^b(x, t)}{\delta x} + D_{\text{bulk}} \frac{\delta^2 y_j^b(x, t)}{\delta x^2} \\ & - \frac{a_{\text{geo}}}{1 - \epsilon^s - \epsilon^p} \beta_j \cdot (y_j^b(x, t) - y_j^s(x, t)) \end{aligned} \quad (6.1)$$

U jednadžbi 6.1 prvi pribrojnik ovog stavka opisuje konvekciju, drugi pribrojnik opisuje difuziju a treći prijenos tvari između struje plinova i površine aktivnog sloja. Varijable ϵ^s i ϵ^p prikazuju udio sloja barijevih čestica i aktivnog sloja u cijelom volumenu kojeg promatramo. Obje veličine su reda veličine 10^{-4} . U gore navedenoj jednadžbi (6.1), nazivnik trećeg člana može se približno uzeti da iznosi 1 tj. $1 - \epsilon^s - \epsilon^p \approx 1$

6.3 Bilanca tvari unutar podloge katalizatora

Na površini podloge katalizatora odvijaju se površinske reakcije i pohrana kisika. Ova jednadžba se sastoji od tri dijela: prvi pribrojnik opisuje prijenosa tvari iz struje plinova prema podlozi, drugi pribrojnik opisuje prijenos tvari kroz pore podloge do čestice, a treći produkciju tvari na samoj podlozi.

$$\begin{aligned} \frac{\delta y_j^s(x, t)}{\delta t} = & \frac{a_{\text{geo}}}{\epsilon^s} \cdot \beta_j \cdot (y_j^b(x, t) - y_j^s(x, t)) \\ - \frac{a_p^f(\xi^f)}{\epsilon^s} \cdot \frac{D_p}{R_p} \cdot \frac{y_j^s(x, t) - y_j^f(x, t)}{1 - \xi^f} + & \frac{a_{\text{geo}}}{\epsilon^s} \cdot \frac{R \cdot T}{p} \cdot \sum_{i=1}^{I^s} (v_{i,j} \cdot r_i^s(y_j^s)) \end{aligned} \quad (6.2)$$

S obzirom na tanak granični sloj $\epsilon^s = 0$ ovu jednadžbu možemo smatrati kvazistacionarnom.

6.4 Bilanca tvari unutar barijeve čestice

Na razdjelnoj fronti odvijaju se reakcije pohrane i regeneracija dušikovih oksida. Reaktanti i produkti se prijenose putem mehanizma difuzije od površine podloge do razdjelne fronte unutar čestice barija i obrnuto.

$$\begin{aligned} \frac{\delta y_j^f(x, t)}{\delta t} = & \frac{a_p^f(\xi^f)}{\epsilon^p} \cdot \frac{D_p}{R_p} \cdot \frac{y_j^s(x, t) - y_j^f(x, t)}{1 - \xi^f} \\ + \frac{a_{\text{geo}}^f(\xi^f)}{\epsilon^p} \cdot \frac{RT}{p} \cdot \sum_{i=1}^{I^f} (v_{i,j} \cdot r_i^f(y_j^f)) \end{aligned} \quad (6.3)$$

U jednadžbi 6.3 u prvom pribrojniku opisujemo prijenos tvari na relaciji površina podloge razdjelna fronta a u drugom pribrojniku opisujemo pohranu ili regeneraciju dušikovih oksida u čestici. S obzirom na malu veličinu barijevog sloja ($\epsilon^s = \epsilon^p \approx 0$) prijenos tvari unutar čestice može se smatrati, u tom dijelu, kvazistacionarnim. Kako je također i jednadžba prijenosa tvari unutar podloge katalizatora kvazistacionarna, gornja jednadžba se može uvrstiti u jednadžbu prijenosa tvari unutar podloge katalizatora i dobiti jedinstvenu jednadžbu koja opisuje prijenos tvari od površine podloge katalizatora do unutrašnjosti čestice barija.

$$\frac{\delta y_j^s(x, t)}{\delta t} = \frac{a_{\text{geo}}}{\epsilon^s} \cdot \beta_j \cdot (y_j^b(x, t) - y_j^s(x, t)) + \frac{a_{\text{geo}}}{\epsilon^s} \cdot \frac{R \cdot T}{p} \cdot \sum_{i=1}^{I^s} (v_{i,j} \cdot r_i^s(y_j^s)) + \frac{a_{\text{geo}}^f(\xi^f)}{\epsilon^p} \cdot \frac{R \cdot T}{p} \cdot \sum_{i=1}^{I^f} (v_{i,j} \cdot r_i^f(y_j^f)) \quad (6.4)$$

6.5 Pohrana kisika

Pohrana se odvija reakcijom cerij (IV) –oksida i kisika koji prelazi u cerij (III) – oksid. Mjestima pohrane smatramo molekule cerij (III) oksida Ce_2O_3 .

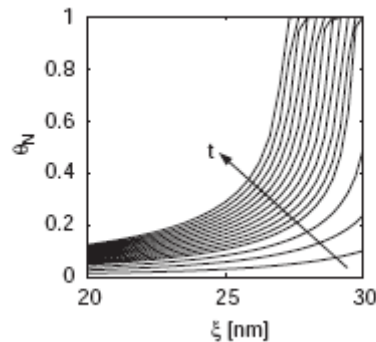
$$\bar{\theta}_{\text{O}_2} = \frac{\text{Broj mjesta zauzetih s kisikom (CeO}_2\text{)}}{\text{Sveukupni broj mjesta (CeO}_2\text{ + Ce}_2\text{O}_3\text{)}} \quad (6.5)$$

Pohrana kisika je ovisna o koncentraciji kisika u ispušnim plinovima. Ukoliko je koncentracija kisika veća, odvija se pohrana, ukoliko dolazi do smanjenja koncentracije kisika, dolazi do otpuštanja kisika. Broj slobodnih mjesta za vezivanje kisika ostaje konstantan neovisno o temperaturi.

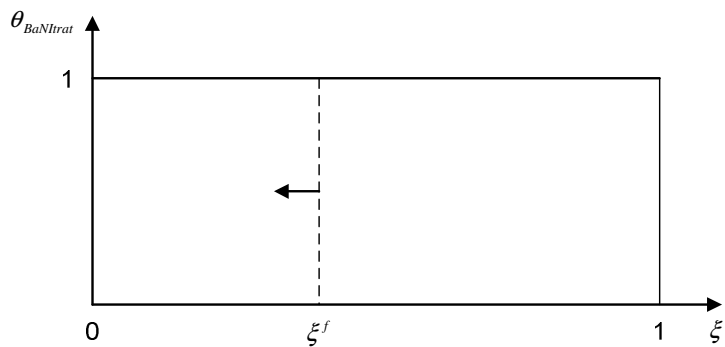
$$\frac{d\bar{\theta}_{\text{O}_2}}{dt} = \frac{1}{\rho_{\text{Cer}}} \cdot \frac{1}{a_{\text{geo}}} \sum_{i=1}^{\frac{S_{\text{PO}_2}}{i^{\text{ReO}_2}}} \left(v_{i,j} \cdot r_i^{\frac{S_{\text{PO}_2}}{\text{ReO}_2}}(y_j^s) \right) \quad (6.6)$$

6.6 Pohrana dušikovih oksida i regeneracija barijeve čestice

Kako bi prikazali ovisnost barij nitrata o položaju razdjelne fronte koristimo se eksperimentalnim rezultatima [9]. Slika 10 prikazuje ovisnost udjela barij nitrata u sloju o radijusu čestice prilikom pohrane dušikovih oksida. Strmi profil govori da se pohrana odvija vrlo brzo po cijeloj razdjelnoj fronti. Takav strmi profil može se aproksimirati s okomitom linijom kao što je to prikazano na slici 11.

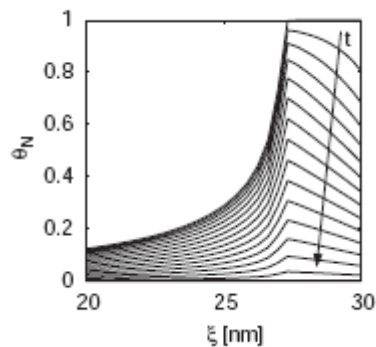


Slika 10. Prikaz eksperimentalnih podataka ovisnost lokalnog udjela barij nitrata o radijusu čestice prilikom pohrane dušikovih oksida.

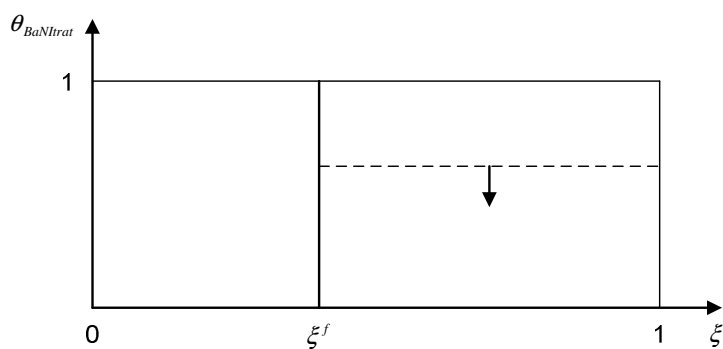


Slika 11. Prikaz pohrane dušikovih oksida u čestici barija

Slika 12. prikazuje ovisnost udjela barij nitrata u sloju o radijusu čestice prilikom regeneracije čestice barija. Vrlo izražen maksimum u krivuljama te skoro pa vodoravni desni dio krivulja govori o tome da se regeneracija odvija po dubini do razdjelne fronte nakon koje je djelovanje regeneracije usporeno. Takav profil može se aproksimirati s vodoravnim profilom kao što je to prikazano na slici 13.



Slika 12. Prikaz regeneracije barijeve čestice

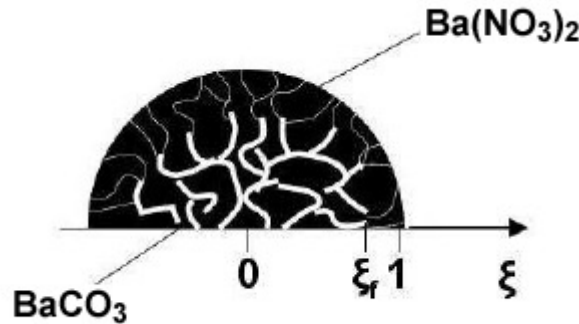


Slika 13. Prikaz aproksimacije regeneracije barijeve čestice

6.6.1 Količina pohrane dušikovih oksida

Kako bi se opisao proces pohrane dušikovih oksida unutar barijeve čestice potrebne su dvije veličine. Prva veličina opisuje položaj razdjelne fronte barij nitrata s barij karbonatom unutar barijeve čestice i označava se s ξ^f . Ova veličina je

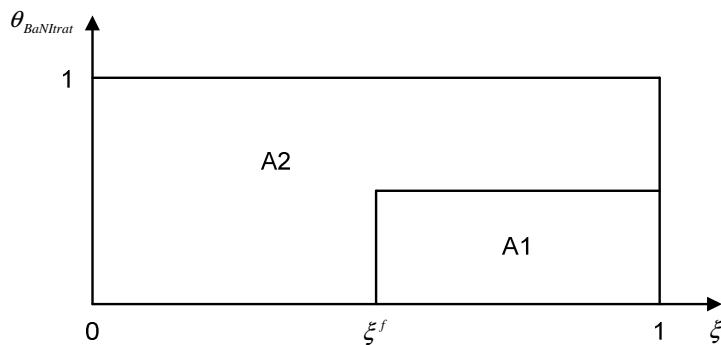
bezdimezionalna. U slučaju da iznosi jedan, čestica barija ne sadrži barij nitrat. U suprotnom slučaju, kada iznosi nula, čestica barija sadrži samo barij nitrat.



Slika 14. Prikaz razdjelne fronte unutar barijeve čestice

Druga veličina koja nam je potrebna za opis procesa pohrane dušikovih oksida predočava lokalnu napunjenost barijeve čestice s dušikovim oksidima u ovisnosti o razdjelnoj fronti ξ^f i označava se s oznakom θ_{BaNitrat} . Ovu veličinu izračunavamo iz veličine udjela barij nitrata $\bar{\theta}_{\text{BaNitrat}}$. Udjel barij nitrata je odnos između trenutne napunjenosti barijeve čestice dušikovim oksidima i maksimalne moguće.

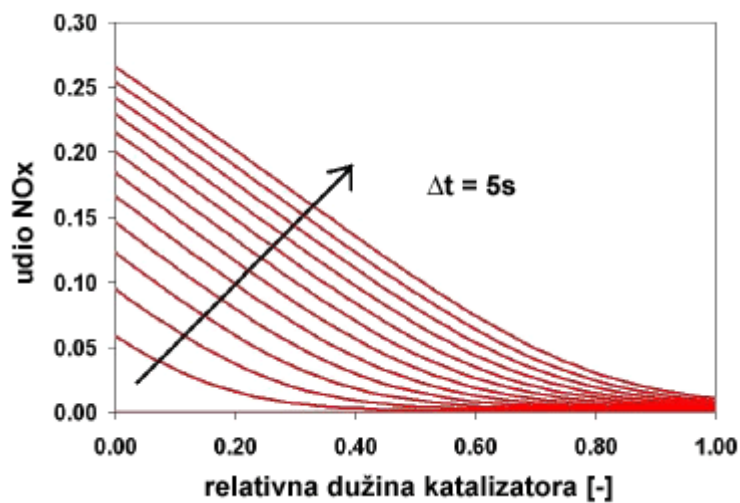
$$\bar{\theta}_{\text{BaNitrat}} = \frac{\text{Broj mjesta zauzetih s dušikovim oksidom}}{\text{Sveukupni broj slobodnih mjesta}} \quad (6.7)$$



Slika 15. Prikaz ovisnosti fronte barij nitrata i udjela barij nitrata u barijevoj čestici

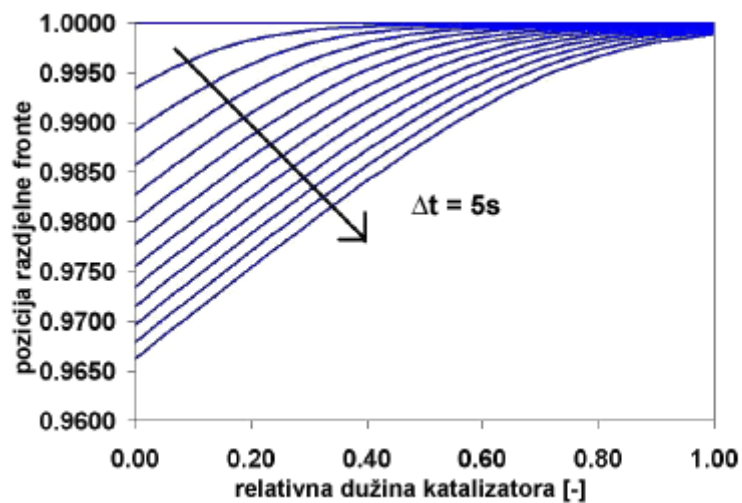
U slici 15. iz odnosa površina A1 i A2 izračunavamo udjel barij nitrata u čestici barija $\bar{\theta}_{\text{BaNitrat}} = \frac{A1}{A2}$. Veličine A1 i A2 računamo integriranjem veličine θ_{BaNitrat} po razdjelnoj fronti ξ^f .

Veličina udjela barij nitrata mijenja se u ovisnosti o aksijalnom položaju u kanalu, te vremenu. Tipična raspodjela udjela barij nitrata u česticama barija nakon 60 s pohrane prikazana je na slici 16.



Slika 16. Prikaz raspodjele veličina udjela barij nitrata po dužini reaktorskog kanala

Veličina razdjelne fronte mijenja se u ovisnosti o aksijalnom položaju u kanalu te o vremenu. Tipična raspodjela veličina razdjelnih fronta u česticama barija nakon 60 s pohrane prikazana je na slici 17.



Slika 17. Prikaz raspodjele pozicije razdjelne fronte barij nitrata po dužini reaktorskog kanala

Na slici 16. prikazana je raspodjela veličina nakon 60s pohrane s intervalima od po 5s. Kao što se može primijetiti, udjel barij nitrata u barijevim česticama je viši na početku kanala u kojemu se događa pohrana. Razlog tome leži u činjenici da su na početku kanala koncentracije dušikovih oksida znatno veće, te su i reakcije pohrane brže. Na slici 17. slična je situacija kao u prethodnom slučaju. Zbog povećane pohrane dušikovih oksida na početku kanala pozicija razdjelna fronta se vremenom više bliži nuli nego na kraju kanala.

6.6.2 Bilanca pohrane dušikovih oksida

Kapacitet pohrane dušikovih oksida u barijevim česticama se smatra konstantnim u odnosu na temperaturu. U ovom modelu, temperaturna ovisnost kapaciteta pohrane barij nitrata prikazana je kroz temperaturno ovisan koeficijent difuzije.

Molni udjel barij nitrata po volumenu katalizatora u čestici barija računa se sljedećom jednačbom:

$$N_{\text{BaNitrat}} = \rho_{\text{Ba}} \cdot a_{\text{geo}} \cdot \bar{\theta}_{\text{BaNitrat}}$$

$$\frac{[\text{mol}_{\text{BaNitrat}}]}{[\text{m}_{\text{Kat}}^3]} = \frac{[\text{mol}_{\text{Ba}}]}{[\text{m}^2]} \cdot \frac{[\text{m}^2]}{[\text{m}_{\text{Kat}}^3]} \cdot \frac{[\text{mol}_{\text{BaNitrat}}]}{[\text{mol}_{\text{Ba}}]} \quad (6.8)$$

Alternativni oblik jednačbe:

$$N_{\text{BaNitrat}} = V_{\text{Ba}}^{\text{Sp}} \cdot c_{\text{Ba}} \cdot \bar{\theta}_{\text{BaNitrat}}$$

$$\frac{[\text{mol}_{\text{BaNitrat}}]}{[\text{m}_{\text{Kat}}^3]} = \frac{[\text{m}_{\text{Ba}}^3]}{[\text{m}_{\text{Kat}}^3]} \cdot \frac{[\text{mol}_{\text{Ba}}]}{[\text{m}_{\text{Ba}}^3]} \cdot \frac{[\text{mol}_{\text{BaNitrat}}]}{[\text{mol}_{\text{Ba}}]} \quad (6.9)$$

Nakon deriviranja po vremenu jednačbe imamo:

$$\frac{dN_{\text{BaNitrat}}}{dt} = V_{\text{Ba}}^{\text{Sp}} \cdot c_{\text{Ba}} \cdot \frac{d\bar{\theta}_{\text{BaNitrat}}}{dt} \quad (6.10)$$

Promjena molnog udjela barij nitrata po volumenu katalizatora uzrokovanog reakcijama pohrane ili regeneracije računa se sljedećom jednačbom:

$$\frac{dN_{\text{BaNitrat}}}{dt} = \sum_{i=1}^{\frac{\text{Sp}}{I_{\text{Re}}}} \left(v_{i,j} \cdot r_i^{\text{Sp}}(y_j^f) \cdot a_{\text{geo}}^f(\xi^f) \right) \quad (6.11)$$

Uvrštavanjem gornje dvije jednačbe izvodimo jednačbu koja prikazuje promjenu udjela barij nitrata po vremenu.

$$\frac{d\bar{\theta}_{\text{BaNitrat}}}{dt} = \frac{1}{V_{\text{Ba}}^{\text{Sp}} \cdot c_{\text{Ba}}} \sum_{i=1}^{\frac{\text{Sp}}{I_{\text{Re}}}} \left(v_{i,j} \cdot r_i^{\text{Sp}}(y_j^f) \cdot a_{\text{geo}}^f(\xi^f) \right) \quad (6.12)$$

U daljnjem izračunu koristi se sljedeći oblik gornje jednačbe:

$$\frac{d\bar{\theta}_{\text{BaNitart}}}{dt} = \frac{1}{\rho_{\text{Ba}}} \cdot \frac{1}{a_{\text{geo}}} \sum_{i=1}^{\frac{\text{Sp}}{\text{Re}}} \left(v_{i,j} \cdot r_i^{\frac{\text{Sp}}{\text{Re}}} (y_j^f) \cdot a_{\text{geo}}^f(\xi^f) \right) \quad (6.13)$$

6.6.3 Volumen barijeve čestice

Specifični volumen barijeve čestice izračunavamo integrirajući specifičnu površinu po radijusu čestice.

$$V_{\text{Ba}}^{\text{Sp}} = \int_0^{R_p} a_p^f(r) dr \quad (6.14)$$

$$V_{\text{Ba}}^{\text{Sp}} = R_p \int_0^1 a_p^f(\xi) d\xi \quad (6.15)$$

Za specifičnu površinu čestice a_p^f koristimo sljedeći empirijski izraz

$$a_p^f(\xi^f) = a_p^{\text{max}} \cdot \alpha_p^{(\xi-1)} \quad (6.16)$$

$$V_{\text{Ba}}^{\text{Sp}} = R_p \cdot a_p^{\text{max}} \int_0^1 \alpha_p^{(\xi-1)} d\xi \quad (6.17)$$

$$V_{\text{Ba}}^{\text{Sp}} = R_p \cdot \frac{a_p^{\text{max}}}{\alpha_p} \int_0^1 \alpha_p^\xi d\xi \quad (6.18)$$

$$V_{\text{Ba}}^{\text{Sp}} = R_p \cdot \frac{a_p^{\text{max}}}{\alpha_p} \cdot \frac{1}{\ln \alpha_p} [\alpha_p^1 - \alpha_p^0] \quad (6.19)$$

$$V_{\text{Ba}}^{\text{Sp}} = R_p \cdot \frac{a_p^{\text{max}}}{\alpha_p} \cdot \frac{1}{\ln \alpha_p} [\alpha_p - 1] \quad (6.20)$$

6.6.4 Udjel barij nitrata u čestici barija

Kako bi opisali količinu barij nitrata pohranjenu u čestici barija koristimo sljedeće veličine:

$\bar{\theta}_{\text{BaNitrat}}$ - udjel barij nitrata u cjelokupnoj čestici

θ_{BaNitrat} – količina barij nitrata sadržana u sloju barijeve čestice tj. količina barij nitrata ovisna o radijusu čestice.

Udjel barij nitrata jednak je omjeru broja mjesta zauzetih dušikovim oksidom i maksimalno mogućeg broja slobodnih mjesta:

$$\bar{\theta}_{\text{BaNitrat}} = \frac{\text{Broj mjesta zauzetih s dušikovim oksidom}}{\text{Sveukupni broj slobodnih mjesta}} \quad (6.21)$$

Jednadžba udjela barij nitrata opisana integralima:

$$\bar{\theta}_{\text{BaNitrat}} = \frac{R_p \cdot \int_0^1 a_p^f(\xi) \cdot \theta_{\text{BaNitrat}}(\xi) d\xi}{R_p \cdot \int_0^1 a_p^f(\xi) d\xi} \quad (6.22)$$

$$\bar{\theta}_{\text{BaNitrat}} = \frac{R_p \cdot \int_0^1 a_p^f(\xi) \cdot \theta_{\text{BaNitrat}}(\xi) d\xi}{V_{\text{Ba}}^{\text{Sp}}} \quad (6.23)$$

Integral u brojniku rastavljamo na dva integrala. Integral od središta čestice do razdjelne fronte, te integral od razdjelne fronte do površine čestice. Također, koristeći se prethodnim opisom volumena barijeve čestice mijenjamo nazivnik jednadžbe. Veličina R_p označava radijus čestice.

$$\bar{\theta}_{\text{BaNitrat}} = \frac{\int_0^{\xi^f} 0 d\xi + \int_{\xi^f}^1 a_p^f(\xi) \cdot \theta_{\text{BaNitrat}} d\xi}{\frac{\alpha_p^{\text{max}}}{\ln \alpha_p} \cdot \frac{\alpha_p - 1}{\alpha_p}} \quad (6.24)$$

$$\bar{\theta}_{\text{BaNitrat}} = \frac{\ln \alpha_p}{\alpha_p^{\text{max}}} \cdot \frac{\alpha_p}{\alpha_p - 1} \cdot \int_{\xi^f}^1 a_p^f(\xi) \cdot \theta_{\text{BaNitrat}} d\xi \quad (6.25)$$

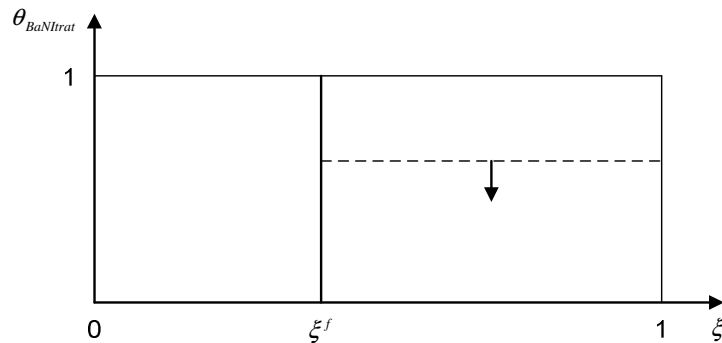
$$\bar{\theta}_{\text{BaNitrat}} = \ln \alpha_p \cdot \frac{\alpha_p}{\alpha_p - 1} \cdot \theta_{\text{BaNitrat}} \int_{\xi^f}^1 \alpha_p^{\xi-1} d\xi \quad (6.26)$$

$$\bar{\theta}_{\text{BaNitrat}} = \frac{\alpha_p}{\alpha_p - 1} \cdot \theta_{\text{BaNitrat}} \cdot \frac{1}{\alpha_p} [\alpha_p^1 - \alpha_p^{\xi^f}] \quad (6.27)$$

$$\bar{\theta}_{\text{BaNitrat}} = \frac{\alpha_p - \alpha_p^{\xi^f}}{\alpha_p - 1} \cdot \theta_{\text{BaNitrat}} \quad (6.28)$$

Lokalnu količinu barij nitrata u sloju čestice barija računamo jednadžbom. Ovim izrazom računamo količinu barij nitrata pri regeneraciji kada je razdjelna fronta konstantna a količina barij nitrata se smanjuje.

$$\theta_{\text{BaNitrat}} = \frac{\alpha_p - 1}{\alpha_p - \alpha_p^{\xi^f}} \cdot \bar{\theta}_{\text{BaNitrat}} \quad (6.29)$$



Slika 18. Prikaz regeneracije barijeve čestice – razdjelna fronta je konstantna

6.6.5 Izračun razdjelne fronte u barijevoj čestici

Nakon pohrane dušikovih oksida postoji mogućnost tri ishoda. U prvom slučaju pohrana se odvijala nakon kompletne regeneracije. Drugi slučaj govori o pohrani dušikovih oksida nakon djelomične regeneracije, tijekom koje je razdjelna fronta ušla dublje nego prethodna. U trećem slučaju se odvija pohrana dušikovih oksida nakon nepotpune regeneracije tijekom koje je razdjelna fronta ušla pliće nego prethodna.

6.6.6 Izračun razdjelne fronte u barijevoj čestici nakon kompletne regeneracije

Ukoliko je regeneracija bila potpuna, prilikom ponovne pohrane sljedećim izrazom može se opisati molni udjel barij nitrata u čestici barija:

$$N_{\text{BaNitrat}} = c_{\text{Ba}} \cdot R_p \cdot \int_{\xi^f}^1 a_p^f(\xi) d\xi \quad (6.30)$$

Uvrštavanjem izraza za specifičnu površinu u gornji izraz, izvodi se izraz za razdjelnu frontu barij karbonata i barij nitrata

$$N_{\text{BaNitrat}} = c_{\text{Ba}} \cdot R_p \cdot \int_{\xi^f}^1 a_p^{\text{max}} \cdot \alpha_p^{\xi-1} d\xi \quad (6.31)$$

$$N_{\text{BaNitrat}} = c_{\text{Ba}} \cdot R_p \cdot a_p^{\text{max}} \cdot \frac{1}{\alpha_p} \cdot \int_{\xi^f}^1 \alpha_p^{\xi} d\xi \quad (6.32)$$

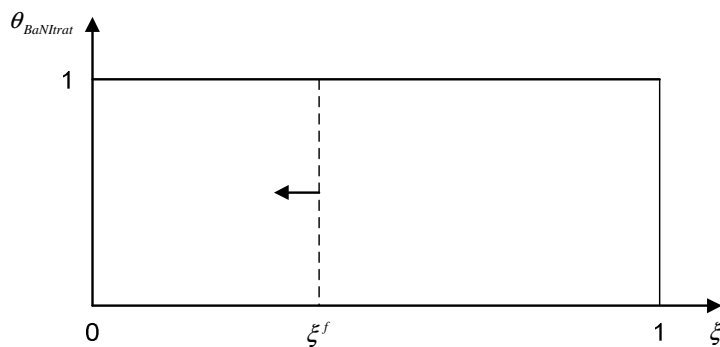
$$N_{\text{BaNitrat}} = c_{\text{Ba}} \cdot R_p \cdot a_p^{\text{max}} \cdot \frac{1}{\ln \alpha_p} \cdot [\alpha_p - \alpha_p^{\xi^f}] \quad (6.33)$$

$$\alpha_p^{\xi^f} = \alpha_p - \frac{N_{\text{BaNitrat}} \cdot \alpha_p \cdot \ln \alpha_p}{c_{\text{Ba}} \cdot R_p \cdot a_p^{\text{max}}} \quad (6.34)$$

$$\xi^f = \frac{\ln \left(\alpha_p - \frac{N_{\text{BaNitrat}} \cdot \alpha_p \cdot \ln \alpha_p}{c_{\text{Ba}} \cdot R_p \cdot a_p^{\text{max}}} \right)}{\ln \alpha_p} \quad (6.35)$$

$$\xi^f = \frac{\ln \left(\alpha_p - \bar{\theta}_{\text{BaNitrat}} (\alpha_p - 1) \right)}{\ln \alpha_p} \quad (6.36)$$

Ovim izrazom se računa dubina razdjelne fronte ostvarene pri pohrani dušikovih oksida. Prikaz ovog procesa može se vidjeti na slici 19.

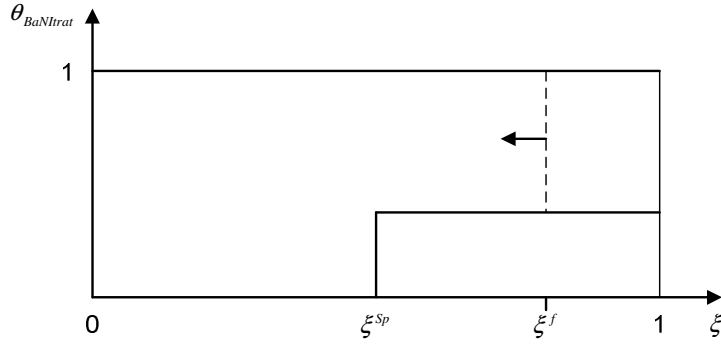


Slika 19. Prikaz pohrane dušikovih oksida u čestici barija

6.6.7 Pohrana dušikovih oksida nakon djelomične regeneracije

Pohrana dušikovih oksida nakon djelomične regeneracije može dovesti do dva ishoda. U prvom slučaju, razdjelna fronta tokom pohrane nije ušla dublje u česticu barija od razdjelne fronte koja je ostala nakon nepotpune regeneracije

Slučaj 1.: $\xi^{Sp} < \xi^f < 1$



Slika 20. Prikaz pohrane nakon nepotpune regeneracije pri čemu razdjelna fronta nije ušla dublje u česticu barija od razdjelne fronte koja je zaostala od nepotpune regeneracije

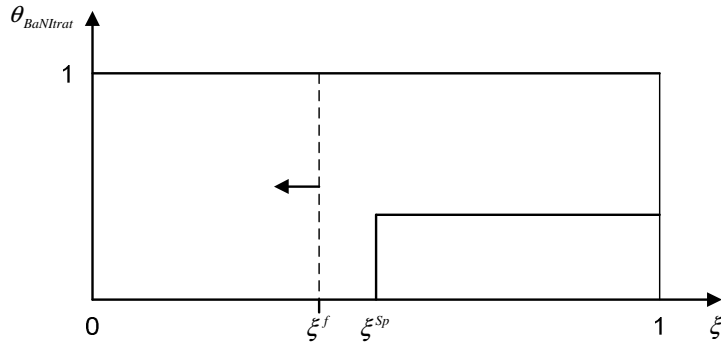
U ovom slučaju prethodni izvod molnog udjela barij nitrata se treba proširiti.

$$N_{\text{BaNitrat}} = c_{\text{Ba}} \cdot R_p \cdot \left(\int_{\xi^{Sp}}^{\xi^f} \theta_{\text{BaNitrat}} \cdot a_p^f(\xi) d\xi + \int_{\xi^f}^1 a_p^f(\xi) d\xi \right) \quad (6.37)$$

$$N_{\text{BaNitrat}} = c_{\text{Ba}} \cdot R_p \cdot a_p^{\max} \frac{1}{\alpha_p} \frac{1}{\ln \alpha_p} \cdot \left(\theta_{\text{BaNitrat}} (\alpha_p^{\xi^f} - \alpha_p^{\xi^{Sp}}) + \alpha_p^1 - \alpha_p^{\xi^f} \right) \quad (6.38)$$

$$\xi^f = \frac{\ln \left(\alpha_p - \theta_{\text{BaNitrat}} \cdot \alpha_p^{\xi^{Sp}} - \frac{N_{\text{BaNitrat}} \cdot \alpha_p \cdot \ln \alpha_p}{c_{\text{Ba}} \cdot R_p \cdot a_p^{\max}} / (1 - \theta_{\text{BaNitrat}}) \right)}{\ln \alpha_p} \quad (6.39)$$

Slučaj 2.: $\xi^f < \xi^{Sp}$



Slika 21. Prikaz pohrane nakon nepotpune regeneracije pri čemu je razdjelna fronta ušla dublje u česticu barija od razdjelne fronte koja je zaostala od nepotpune regeneracije

U ovom slučaju se izračun pozicije novonastale razdjelne fronte može svesti na prije prikazani proračun razdjelne fronte nakon kompletne regeneracije.

6.6.8 Ispravljanje stepenastog profila razdjelne fronte

Na kraju pohrane, nakon djelomične regeneracije, razdjelna fronta može ući dublje u česticu barija nego razdjelna fronta nepotpune regeneracije ($\xi^f < \xi^{Sp}$) i tada se proračun razdjelne fronte svodi na proračun razdjelne fronte nakon kompletne regeneracije. Ukoliko razdjelna fronta ne uđe dublje u česticu barija od zaostale razdjelne fronte iz nepotpune regeneracije ($\xi^{Sp} < \xi^f < 1$), tada nastaje stepenasti profil razdjelne fronte, što dovodi do otežanog proračuna regeneracije. Kako bi se izbjegao ovaj problem, na temelju ove dvije razdjelne fronte, računa se nova razdjelna fronta ξ^{Novo} u kojoj je po cijeloj dubini fronte barij nitrat $\theta_{BaNitrat} = 1$. Kako bi se to postiglo, dio prednjeg dijela stepenaste razdjelne fronte površine A_{alt} se prebacuje na gornji dio stepenice i time nova razdjelna fronta postaje u potpunosti ravna i pogodna za uvođenje u sljedeću kalkulaciju regeneracije.

Izračun nove razdjelne fronte:

Količina preostalog barij nitrata nakon pohrane:

$$N_{BaNitrat}^{Staro} = c_{Ba} \cdot R_p \cdot \int_{\xi^{Sp}}^1 \theta_{BaNitrat} \cdot a_p^f(\xi) d\xi \quad (6.40)$$

$$N_{BaNitrat}^{Staro} = c_{Ba} \cdot R_p \cdot a_p^{\max} \cdot \frac{1}{\alpha_p} \cdot \frac{1}{\ln \alpha_p} \cdot \theta_{BaNitrat} (\alpha_p - \alpha_p^{\xi^{Sp}}) \quad (6.41)$$

Prilikom nove pohrane dodatna količina barij nitrata je uvedena:

$$N_{BaNitrat}^{Novo} = c_{Ba} \cdot R_p \cdot \int_{\xi^f}^1 (1 - \theta_{BaNitrat}) \cdot a_p^f(\xi) d\xi \quad (6.42)$$

$$N_{BaNitrat}^{Novo} = c_{Ba} \cdot R_p \cdot a_p^{\max} \cdot \frac{1}{\alpha_p} \cdot \frac{1}{\ln \alpha_p} \cdot (1 - \theta_{BaNitrat}) (\alpha_p - \alpha_p^{\xi^f}) \quad (6.43)$$

Ukupna količina barij nitrata u ovom slučaju iznosi:

$$N_{BaNitrat}^{Ukupno} = N_{BaNitrat}^{Stara} + N_{BaNitrat}^{Novo} \quad (6.44)$$

$$N_{BaNitrat}^{Ukupno} = c_{Ba} \cdot R_p \cdot \int_{\xi^{Novo}}^1 a_p^f(\xi) d\xi \quad (6.45)$$

$$N_{\text{BaNitrat}}^{\text{Ukupno}} = c_{\text{Ba}} \cdot R_p \cdot a_p^{\text{max}} \cdot \frac{1}{\alpha_p} \cdot \frac{1}{\ln \alpha_p} \cdot (\alpha_p - \alpha_p^{\xi^{\text{Novo}}}) \quad (6.46)$$

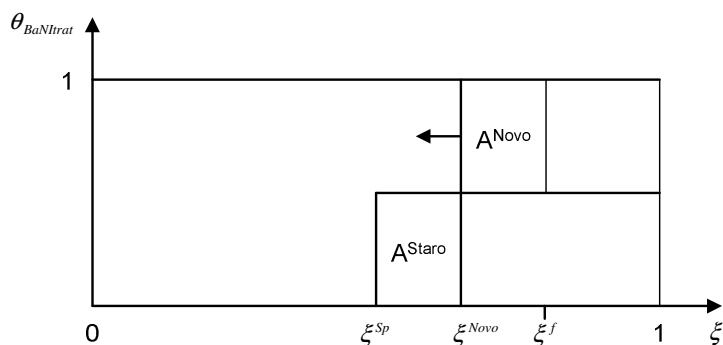
Ako se jednačbu 6.46 uvrsti u jednačbu 6.44, izvodi se sljedeća jednačba:

$$(\alpha_p - \alpha_p^{\xi^{\text{Novo}}}) = \theta_{\text{BaNitrat}} (\alpha_p - \alpha_p^{\xi^f}) + (1 - \theta_{\text{BaNitrat}}) (\alpha_p - \alpha_p^{\xi^{\text{Sp}}}) \quad (6.47)$$

$$\alpha_p^{\xi^{\text{Novo}}} = \theta_{\text{BaNitrat}} \cdot \alpha_p^{\xi^{\text{Sp}}} + (1 - \theta_{\text{BaNitrat}}) \cdot \alpha_p^{\xi^f} \quad (6.48)$$

Iz gornje jednačbe se izvodi nova razdjelna fronta

$$\xi^{\text{Novo}} = \frac{\ln (\theta_{\text{BaNitrat}} \cdot \alpha_p^{\xi^{\text{Sp}}} + (1 - \theta_{\text{BaNitrat}}) \cdot \alpha_p^{\xi^f})}{\ln \alpha_p} \quad (6.49)$$



Slika 22. Prikaz izračuna nove razdjelne fronte

7 Bilanca energije

7.1 Pretpostavke

U katalizatoru postoje dvije temperature:

- Temperatura plinova T^b
- Temperatura krutine (katalizatora) T^{Sol}

Temperatura krutine je bitna jer se većina reakcije odvija na površini podloge katalizatora, te unutar čestica barija.

Za bilancu energije uvedene su sljedeće pretpostavke:

- S obzirom na to da se krutina u ovom slučaju sastoji od nosećeg materijala i podloge na njemu, za specifične vrijednosti ova dva materijala uzimaju se

srednje vrijednosti istih.

- Zbog toga što je premaz katalizatora vrlo tanak isti se smatra izotermnim
- Utjecaj prijenosa topline zračenjem se zanemaruje
- Toplinski gubitci s okolinom se zanemaruju

7.2 Entalpija reakcija

Entalpiju reakcija koje se odvijaju na katalizatoru računamo koristeći pritom standardnu entalpiju i toplinske kapacitet učesnika reakcije.

$$\Delta h_{R,i} = \sum_{j=1}^J h_j^*(T) \cdot v_{i,j} \quad (7.1)$$

$$h_j^*(T) = h_j^0(T^0) + \int_{T^0}^T c_p dT \quad (7.2)$$

Ovisnost toplinskog kapaciteta o temperaturi izračunava se sljedećom jednadžbom:

$$c_p = a + b \cdot T + c \cdot T^{-2} + d \cdot T^2 \quad (7.3)$$

Uvrštena u gornje jednadžbe, daje sljedeću:

$$h_j^*(T) = h_j^0(T^0) + a \cdot T + 0.5 \cdot b \cdot T^2 - \frac{c}{T} + \frac{1}{3} \cdot d \cdot T^3 \quad (7.4)$$

Utjecaj entalpije proizvedene u reakcijama pohrane i regeneracije dušikovih oksida na temperaturu vrlo je malen, te se stoga zanemaruje. Za razliku od reakcija pohrane i regeneracija dušikovih oksida entalpija reakcija pohrane i oslobađanja kisika ne zanemaruje se.

Bilanca entalpije za struju ispušnih plinova:

$$\begin{aligned} \epsilon_b \frac{\delta}{\delta t} \left(\rho_b \cdot \sum_{j=1}^J w_j^b \cdot h_j \right) &= \epsilon_b \frac{\delta}{\delta x} \left(\rho_b \cdot \sum_{j=1}^J w_j^b \cdot h_j \cdot v^b \right) \\ + a_{\text{geo}} \alpha (T^{\text{sol}} - T^b) &+ \sum_{j=1}^J \epsilon_b \cdot \frac{\delta}{\delta x} \left(\rho_b \cdot D_{\text{bulk}} \cdot \frac{\delta w_j^b}{\delta x} \cdot h_j \right) + \end{aligned} \quad (7.5)$$

$$\epsilon_b \cdot \frac{\delta}{\delta x} \left(\lambda_b \cdot \frac{\delta T^b}{\delta x} \right) + \sum_{i=1}^I h_{R,i} \cdot r_i^k$$

Prvi pribrojnik ove jednadžbe opisuje prijelaz topline konvekcijom u aksijalnom smjeru kanala. U drugom pribrojniku koristimo se Newtonovim izrazom za radijalni prijelaz topline koji se ostvaruje na relaciji podloga - struja plinova. Treći pribrojnik opisuje toplinski tok u aksijalnom smjeru stvoren uslijed difuzije. Četvrti pribrojnik opisuje toplinski tok u aksijalnom smjeru koji se odvija uslijed difuzije. U ovom pribrojniku koristi se Fourierov zakon. Peti pribrojnik jednadžbe opisuje izvor topline nastao uslijed egzotermnih katalitičkih reakcija u podlozi. S obzirom na to da je ovo jednodimenzionalni računalni paket, gornja jednadžba ne opisuje promjene entalpije u radijalnom smjeru, stoga se drugim i četvrtim pribrojnikom opisuje efekt toplinskog toka nastalog uslijed katalitičkih reakcija na površini podloge i radijalnog prelaska topline s podloge na struju ispušnih plinova.

Bilanca entalpije za krutu fazu:

$$(1 - \epsilon_b) \cdot \rho_s \cdot \frac{\delta(c_p^s \cdot T^{sol})}{\delta t} = (1 - \epsilon_b) \cdot \frac{\delta}{\delta x} \left(\lambda_s \cdot \frac{\delta T^{sol}}{\delta x} \right) - \sum_{i=1}^I h_{R,i} \cdot r_i^k \quad (7.6)$$

$$- a_{geo} \cdot \alpha \cdot (T^{sol} - T^b) + \dot{q}_{rad}$$

U ovom opisu bilance entalpije krute faze postoje četiri pribrojnika. Prvi pribrojnik opisuje toplinski tok u aksijalnom smjeru kanala uzrokovan uslijed kondukcije. U drugom pribrojniku opisuje se izvor toplinskog toka nastao uslijed egzotermnih katalitičkih reakcija na podlozi kanala. Treći pribrojnik opisuje radijalni prijenos topline s podloge na struju ispušnih plinova. Drugi i treći pribrojnik su ovom slučaju negativni, jer predaju toplinu struji ispušnih plinova. Zadnji pribrojnik jednadžbe \dot{q}_{rad} predstavlja radijalni prijelaz topline između kanala unutar sačastog katalizatora. S obzirom na to da se vrši proračun samo na jednom kanalu, u kojem se pretpostavlja da nema gubitaka topline prema okolini, ovaj pribrojnik se pri proračunu zanemaruje.

Za izračun gornje dvije jednadžbe potrebni su sljedeći koeficijenti:

- Toplinski koeficijent vodljivosti materijala reaktora λ_s (srednji)
- Specifični toplinski kapacitet materijala reaktora c_p^s (srednji)
- Toplinski koeficijent vodljivosti struje ispušnih plinova

7.3 Rubni uvjeti

Za rješenje jednadžbi kontinuiteta i impulsne jednadžbe, potrebno postaviti rubne uvjete tako da se na ulazu definira maseni protok a na izlazu iz kanala tlak. Za rješenje energetske jednadžbe i jednadžbe vrsta potrebno je postaviti rubne uvjete kojima se

određuje temperaturu, te koncentracije plinova na ulazu u kanal i temperatura na izlazu iz kanala. Pretpostavka je da na izlasku iz kanala koncentracija ispušnih plinova ne varira.

$$\frac{\delta y_j^b(x = L, t)}{\delta x} = 0 \quad (7.7)$$

U radijalnom smjeru kanala određeni su adijabatski rubni uvjeti. U proračunima, pri kojima vlada izotermno stanje, toplinski kapacitet stjenke i podloge reaktora mora biti dovoljno velik kako se ne bi mijenjala temperatura istih prilikom preuzimanja toplinskog toka s izvora stvorenog produciranjem topline iz egzotermnih kemijskih reakcija.

8 Računalna simulacija

U ovom poglavlju provest će se računalna simulacija redukcije polutanata iz ispušnih plinova MSUI. U prvoj kalkulaciji simulirat će se uklanjanje neizgorenih ugljikovodika koje predstavlja propin C_3H_6 , ugljik monoksida, te vodika iz ispušnih plinova s deset katalitičkih reakcija. U drugom poglavlju prikazat će se ciklička pohrana i otpuštanje kisika. U trećem poglavlju prikazat će se pohrana dušikovih oksida. U četvrtom poglavlju prikazat će se regeneracija barijevih čestica. Za dužinu reaktorskog kanala pretpostavit će se da iznosi 20 cm. Kanal je podijeljen na dvadeset ekvidistantnih točaka.

8.1 Izotermna reakcija katalitičke oksidacija i redukcije vrsta iz ispušnih plinova pri radu motora sa siromašnom smjesom

U ovoj kalkulaciji kao rubni uvjet koristit će se molni udjeli ispušnih plinova MSUI pri radu sa siromašnom smjesom. Molni udjel kisika iznosi 12%. Vrijeme trajanja simulacije iznosit će 60s.

8.1.1 Rubni uvjeti

Kao rubni uvjeti na ulazu u kanal koristit će se molni udjeli ispušnih plinova navedeni u tablici 3 za pretičak zraka veći od jedan. Temperatura ispušnih plinova na ulazu iznosi $T=400$ K. Maseni protok na ulazu u kanal iznosi $\dot{m} = 3.77575E-06$ kg/s. Tlak na izlazu iz kanala iznosi $p=1$ bar

Tablica 3. Molni udjeli vrsta u ispušnim plinovima

Vrste	Molna udjeli vrsta u ispušnim plinovima nakon izgaranja siromašne smjese goriva i zraka u MSUI	Molna udjeli vrsta u ispušnim plinovima nakon izgaranja bogate smjese goriva i zraka u MSUI
CO	4.0e-4	0.021
O ₂	0.12	0.009
H ₂	1.0E-6	0.007
N ₂	0.7093	0.7927
CO ₂	0.07	0.07
NO	2.0E-4	2.0E-4
NO ₂	4.0E-5	4.0E-5
C ₃ H ₆	6.0E-5	6.0E-5
H ₂ O	0.1	0.1

8.1.2 Difuzijski koeficijenti

Ovisnost difuzijskih koeficijenata pri pohrani o temperaturi računa se jednadžbom 9.1, pritom se koristeći tablicom 4.

$$D_p^{Sp}(T) = D_p^{Sp}(573.15 K) + D_p^m(T - 573.15 K) \quad (8.1)$$

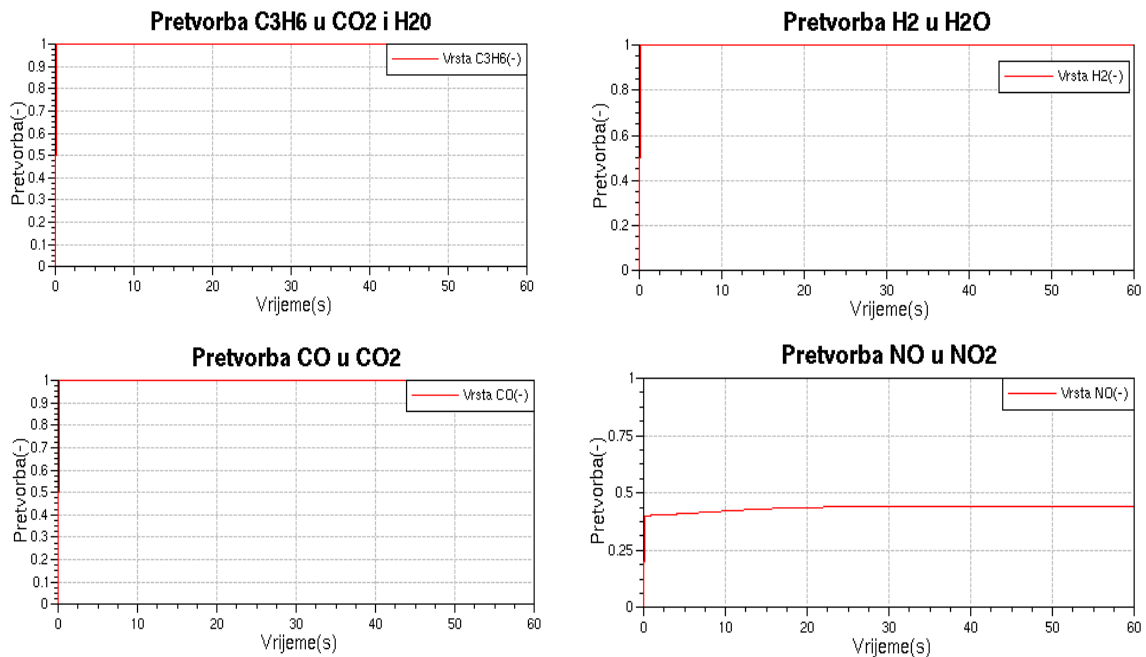
Tablica 4. Difuzijski koeficijenti pri 573.15 K

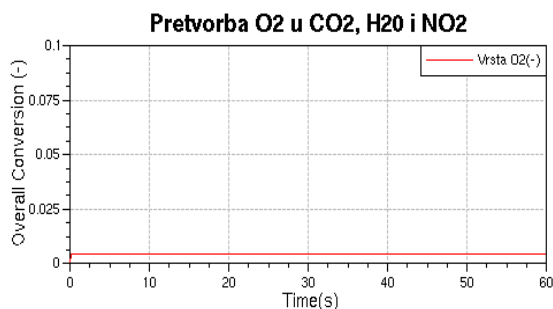
D_{bulk}	1.7181E-05	m^2/s
D_p^{Sp}	1.1510E-13	m^2/s
D_p^m	8.8380E-16	m^2/s
$f_{D_p}^{Reg}$	10	

8.1.3 Rezultati

Na slici 23. prikazani su rezultati konverzije vrsta u ovisnosti o vremenu. Kao što je prikazano u jednadžbi 8.2 konverzija vrsta je računata kao omjer razlike u masenim udjelima na ulazu i izlazu iz katalitičkog reaktora i masenog udjela vrste na izlazu iz istog. Negativne vrijednosti konverzije znače da se udjel vrste povećava a pozitivne vrijednosti konverzije znače smanjenje masenog udjela vrste u ispušnim plinovima.

$$C_i = \frac{W_{i,Inlet} - W_{i,Outlet}}{W_{i,Inlet}} \quad (8.2)$$



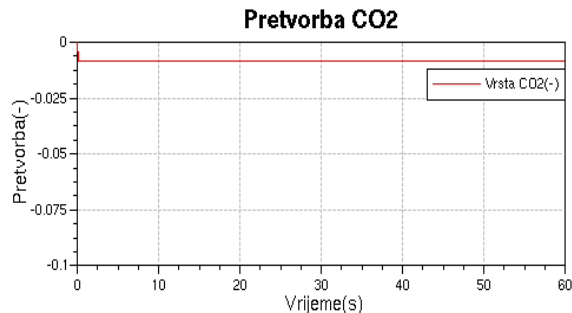
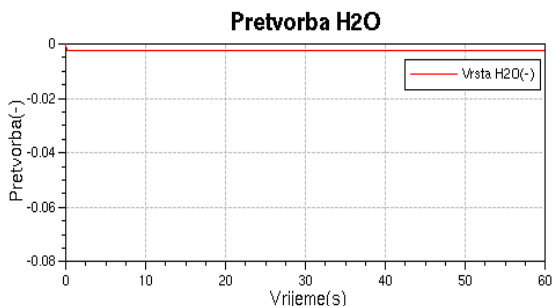


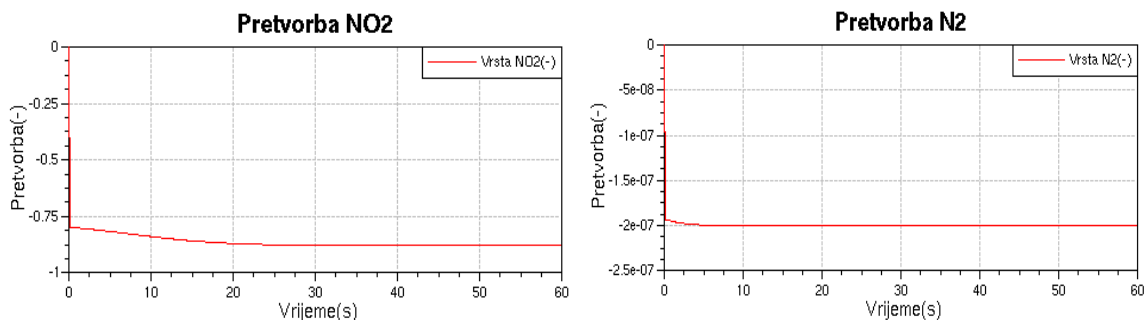
Slika 23. Prikaz konverzije polutanata u ovisnosti o vremenu pri pretičku zraka većim od jedan. Pozitivne vrijednosti konverzije znače smanjenje udjela u ispušnim plinovima a negativne povećanje

Kao što je vidljivo iz slike 23, katalitičke oksidacije ugljik monoksida, vodika, propina i dušik monoksida odvijaju se vrlo brzo u prvim sekundama simulacije. Shodno tome prema jednadžbi 8.2 njihovi maseni udjeli se smanjuju a povećavaju udjeli vode, ugljik dioksida i dušik dioksida. Udjel kisika se također smanjuje zbog oksidacije prije navedenih spojeva.



Prikaz povećanja udjela vrsta s desne strane jednadžbi 8.3, 8.4, 8.5 i 8.6 vidljiv je iz slike 24. Udjeli vode, ugljik dioksida i dušik dioksida se povećavaju. Negativne vrijednosti konverzije u ovom prikazu prema jednadžbi 8.2 znače povećanje masenog udjela u ispušnim plinovima. Treba primijetiti da se konverzija dušika odvija s redom veličina 10^{-7} što se može smatrati numeričkim šumom te udjel istog smatrati konstantnim tijekom reakcije pohrane. Ova prikaz je logičan jer se tijekom simulacije ne odvija redukcija koja producira dušik.





Slika 24. Prikaz povećanja udjela produkata reakcija 8.3, 8.4, 8.5 i 8.6 u ovisnosti o vremenu. Negativne vrijednosti konverzije znače povećanje udjela vrsta u ispušnim plinovima.

8.2 Izotermna reakcija katalitičke oksidacija i redukcije vrsta iz ispušnih plinova pri radu motora s bogatom smjesom

U ovoj kalkulaciji koristit će se ispušni plinovi s molnim udjelom kisika od 0.9%, što znači da motor radi s pretičkom zraka manjim od jedan. Vrijeme trajanja simulacije iznosit će 5s.

8.2.1 Rubni uvjeti

Kao rubni uvjeti na ulazu u kanal koristit će se koncentracije ispušnih plinova navedene u tablici 3 za pretičak zraka manji od jedan. Temperatura ispušnih plinova na ulazu iznosi $T=400$ K. Maseni protok na ulazu u kanal iznosi $\dot{m} = 3.77575E-06$ kg/s. Tlak na izlazu iz kanala iznosi $p=1$ bar

8.2.2 Difuzijski koeficijenti

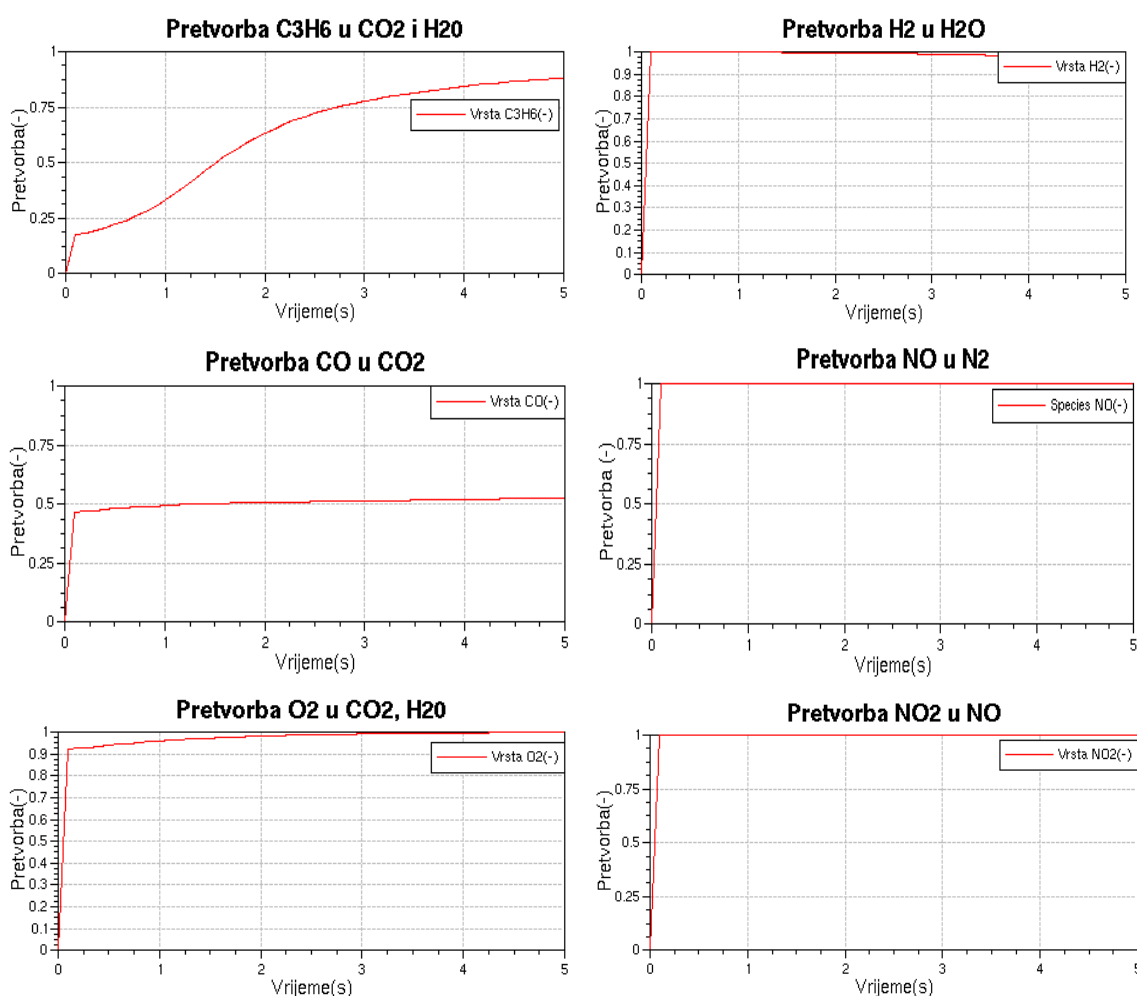
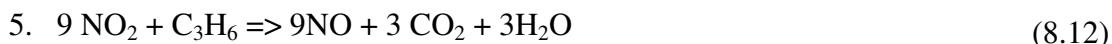
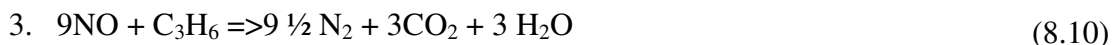
Difuzijski koeficijenti za regeneraciju računaju se tako da se difuzijski koeficijenti za pohranu pomnože s faktorom $f_{D_p}^{Reg}$. Ovisnost difuzijskih koeficijenata regeneracije o temperaturi računa se jednadžbama 8.3 i 8.7.

$$D_p^{Reg}(T) = f_{D_p}^{Reg} \cdot D_p^{Sp}(T) \quad (8.7)$$

8.2.3 Rezultati

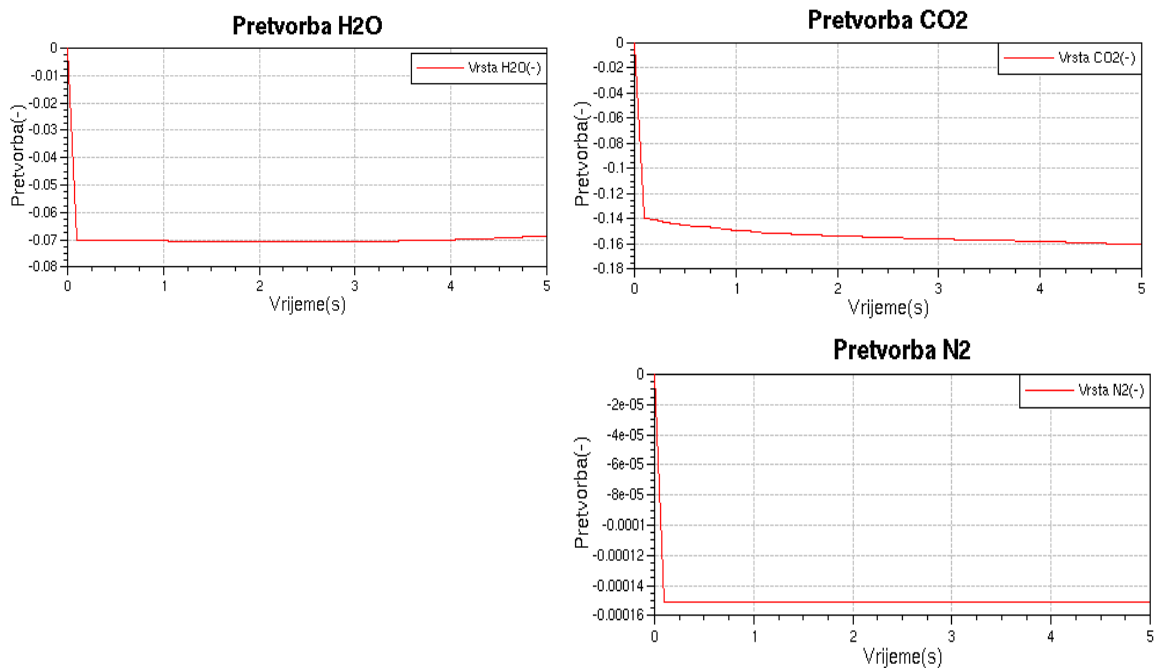
Na dijagramima prema slici 25., konverzije vodika, ugljik monoksida, dušik monoksida, dušik dioksida te kisika odvijaju se vrlo brzo. Konverzija vodika, dušikovih oksida i kisika postaje stopostotna u prvim sekundama. Kod molekula propina zbog manje koncentracije kisika konverzija se ne odvija brzo kao kod ostalih članova. Konverzija ugljik monoksida zbog manjka kisika ne doseže više od 50%. Redukcijskim

jednadžbama 8.8 -8.7 odvija se redukcija dušikovih oksida. Jednadžbom 8.13 odvija se redukcija ugljik monoksida.



Slika 25. Prikaz konverzije polutanata u ovisnosti o vremenu pri pretičku zraka manjim od jedan. Pozitivne vrijednosti konverzije znače smanjenje udjela u ispušnim plinovima a negativne povećanje

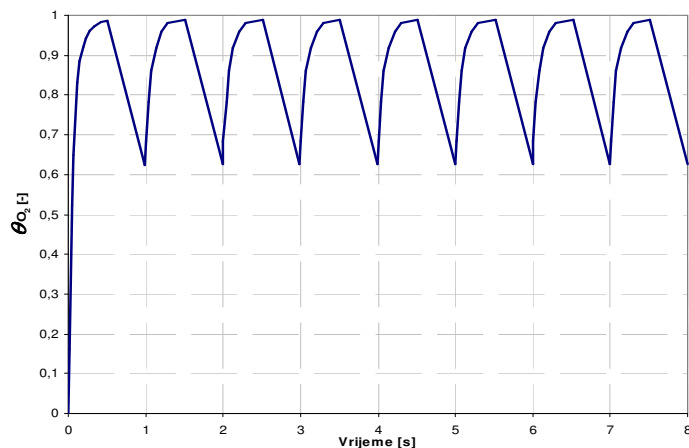
Prema dijagramima na slici 26. uočljivo je povećanje udjela (negativna vrijednost konverzije) dušika što potvrđuje odvijanje katalitičke redukcije u ispušnim plinovima. Također odvija se produkcija vode i ugljik dioksida uslijed gore navedenih reakcija.



Slika 26. Prikaz povećanja udjela produkata reakcija u ovisnosti o vremenu. Negativne vrijednosti konverzije znače povećanje udjela vrsta u ispušnim plinovima

8.3 Pohrana i otpuštanje kisika s aktivnog sloja

Pohrana kisika na cerij (III) oksid prikazana se na slici 27. U ovoj simulaciji prikazana je pohrana kisika pri uvjetima rada motora sa siromašnom smjesom te otpuštanje istog pri radu moto s bogatom smjesom. Sveukupna simulacija traje od 8 sekundi s intervalima od pola sekunde za pohranu te pola sekunde za otpuštanje kisika. Na početku simulacije cerij (III) oksid potpuno prevladava u aktivnom sloju tj. nema pohranjenog kisika u obliku cerij (IV) oksida. Pohrana kisika vrlo brzo se odvija te u vremenskom roku od pola sekunde doseže maksimum. Nasuprot tome regeneracija traje znatno duže te se stoga se ne uspijeva u potpunosti odviti. Sljedeća se pohrana nastavlja na već pohranjeni dio kisika. Cerij (III) oksid koristimo kako bi u situacijama s niskim udjelom kisika u ispušnim plinovima uspjeli osloboditi dodatnu količinu kisika kako bi se odvijao proces oksidacije polutanata.



Slika 27. Prikaz pohrane i regeneracija kisika iz cerija

8.4 Pohrana dušikovih oksida

U ovom poglavlju prikazana je simulacija pohrane dušikovih oksida u česticama barija. Simulacija traje 60 sekundi. Vrijednosti parametara za reakcije uzeti su iz dostupne literature [20].

8.4.1 Rubni uvjeti

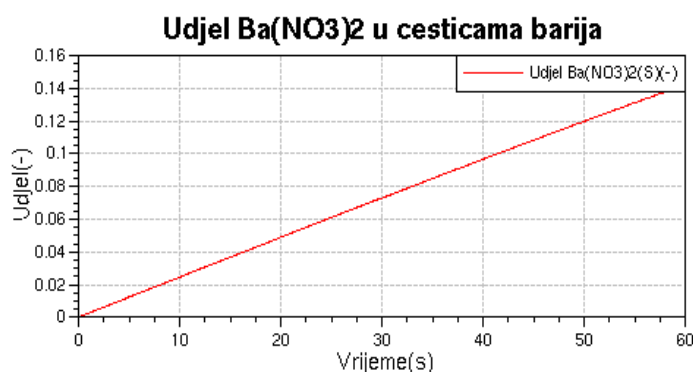
Za rubne uvjete na ulazu u kanal koristit će se koncentracije ispušnih plinova navedene u tablici 3 za rad motora sa siromašnom smjesom. Temperatura ispušnih plinova na ulazu iznosi $T=400$ K. Maseni protok na ulazu u kanal iznosi $\dot{m} = 3.77575E-06$ kg/s a tlak na izlazu iz kanala iznosi $p= 1.18bar$

8.4.2 Početni uvjeti

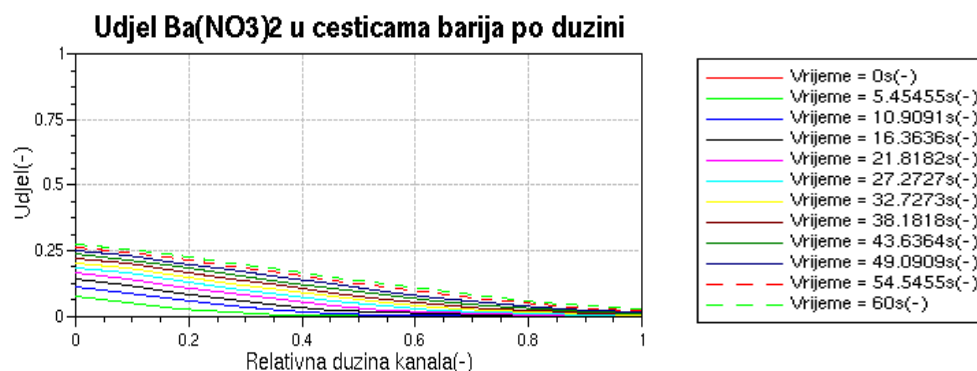
Za početne uvjete pretpostavljeno je da se barijeve čestice u potpunosti sastoje od barij karbonata tj $\bar{\theta}_{BaNitrat} = 0$. a razdjelna fronta se nalazi na površini čestice tj $\xi^f = 1$

8.4.3 Rezultati

Na slici 28. možemo vidjeti kako pohrana pri gore navedenim uvjetima iznosi 15%. Zbog pohrane barij nitrata od samo 15% pohrana barij nitrata je linearna s vremenom. Na slici 29. prikazana je raspodjela pohrane dušikovih oksida po dužini reaktorskog kanala. Može se primijetiti logična raspodjela pohrane dušikovih oksida. Na početku reaktorskog kanala iznos pohrane je znatno veći od kraja kanala uslijed većih koncentracija dušikovih oksida. Ovaj rezultat pokazuju valjanost mehanizma pohrane dušikovih oksida no zahtjeva novu parametarizaciju kako bi se pri navedenim rubnim uvjetima ostvarila kvantitativno veća pohrana dušikovih oksida.



Slika 28. Prikaz pohrane dušikovih oksida u barijevim česticama.



Slika 29. Prikaz udjela barij nitrata nakon 60 s pohrane u ovisnosti o dužini kanala

8.5 Regeneracija barijevih čestica

U ovom poglavlju prikazana je simulacija regeneracije čestica barija. Simulacija traje 5 sekundi. Vrijednosti parametara za reakcije uzeti su iz dostupne literature [20].

8.5.1 Rubni uvjeti

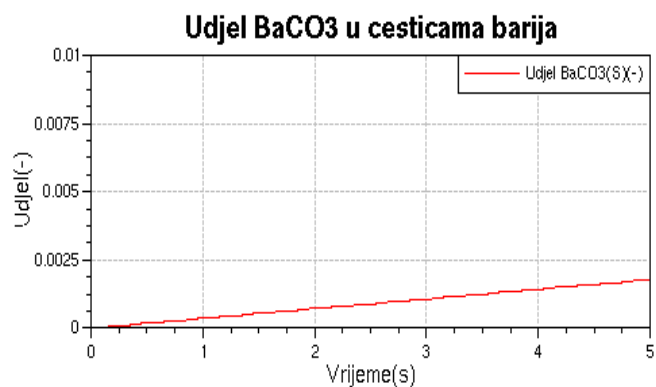
Za rubne uvjete na ulazu u kanal koristit će se koncentracije ispušnih plinova navedene u tablici 3 za rad motora s bogatom smjesom. Temperatura ispušnih plinova na ulazu iznosi $T=400$ K. Maseni protok na ulazu u kanal iznosi $\dot{m} = 3.77575E-06$ kg/s a tlak na izlazu iz kanala iznosi $p= 1.18bar$.

8.5.2 Početni uvjeti

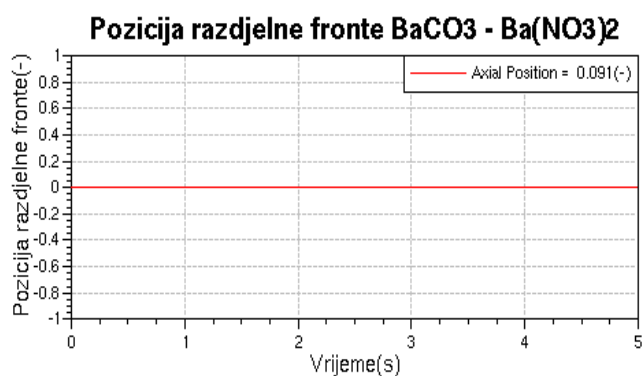
Za početne uvjete pretpostavljeno je da se barijeve čestice u potpunosti sastoje od barij karbonata tj $\bar{\theta}_{BaNitrat} = 1$. a razdjelna fronta se nalazi na površini čestice tj $\xi^f = 0$.

8.5.3 Rezultati

Na slici 30. možemo uočiti slabu regeneraciju čestica barija. Udjel barij karbonata se vremenom povećava ali ne dostatno za značajniju regeneraciju. Slika 31. prikazuje konstantnu razdjelnu frontu između barij karbonata i barij nitrata što odgovara mehanizmu regeneracije. Prikazani rezultati govore kako mehanizam regeneracije čestica barija kvalitativno dobro radi ali s trenutno dostupnim parametrima ne postiže kvantitativno zadovoljavajuće rezultate.



Slika 30. Prikaz regeneracije čestica barija u ovisnosti o vremenu



Slika 31. Prikaz razdjelne fronte pri regeneraciji čestica barija na relativnoj dužini reaktorskog kanala od $x=0.091$.

9 Zaključak

Prema navedenom računalnom modelu, rezultati simulacije izotermne katalitičke oksidacije i redukcije dobro se poklapaju s eksperimentalnim rezultatima prikazanim u radu K.C.Hauff [8]. Rezultati dobiveni pri pohrani dušikovih oksida i regeneraciji čestica barija kvalitativno su dobri no s postojećim parametrima ne pokazuju dobre kvantitativne vrijednosti. U daljnjem razvoju modela potrebno je napraviti novu parametrizaciju kako bi se kvantitativno rezultati poboljšali te primijenjeni mehanizam bolje opisao rezultate dobivene eksperimentom prikazane u znanstvenom radu U.Tuttles [9].

10 Popis korištene literature i izvori podataka:

- [1] <http://www.dieselnet.com>
- [2] <http://ec.europa.eu/environment/air/transport/road.htm>
- [3] http://ec.europa.eu/environment/air/transport/co2/co2_home.htm
- [4] <http://www.epa.gov/air/urbanair/nox/noxfldr.pdf>
- [5] G. Šagi, R. Tomić, P. Ilinčić, Razvoj propisa o dopuštenim emisijama štetnih tvari iz motora s unutarnjim izgaranjem, Zbornik radova, 41 stručno-znanstveni simpozij GORIVA 2008, Stručna izdanja hrvatskog društva za goriva i maziva, 2008
- [6] http://en.wikipedia.org/wiki/Exhaust_gas_recirculation
- [7] http://en.wikipedia.org/wiki/NOx_Adsorbers
- [8] K. C. Hauff, Implementierung des Modells eines NO_x-Speicher-katalysators in das Simulationstool BOOST, Diplomarbeit am Institut für Chemische Verfahrenstechnik, 2007, Nr 683
- [9] U. Tuttlies, V. Schmeißer, G. Eigenberger, A mechanistic simulation model for NO_x storage catalyst dynamics, Chemical Engineering Science 59 (2004) 4731 – 4738
- [10] <http://www.avl.com>
- [11] http://www.cit-wulkow.de/pdf/Broschueres/Predici/Brochure_Predici_LQ.PDF
- [12] <http://www.fluent.com/>
- [13] http://en.wikipedia.org/wiki/Catalytic_converter
- [14] http://en.wikipedia.org/wiki/Reaction_order
- [15] http://en.wikipedia.org/wiki/Reactions_on_surfaces
- [16] <http://www.chemguide.co.uk>
- [17] http://en.wikipedia.org/wiki/Arrhenius_equation
- [18] <http://www.answers.com/topic/arrhenius-equation>
- [19] R.E.Hayes, S.T.Kolaczkowski, Introduction to catalytic combustion, (1998), CRC
- [20] Abschlussbericht, Modellierung und Simulation der NO_x Minderung an Speicherkatalysatoren in sauerstoffreichen Abgasen, FFV, Heft 848, 2008