

۱۳۰۷

دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی

دانشکده مهندسی مکانیک-گروه نیروی محرکه خودرو

**پایان نامه دوره کارشناسی ارشد**

**عنوان**

**انتخاب مبدل کاتالیزوری بهینه برای موتورهای اشتعال جرقه‌ای بر اساس شرایط عملکردی و**

**آلاینده‌گی موتور**

**استاد راهنما:**

**دکتر امیرحسین شامخی**

**نگارش:**

جعفر هاشمی داریان

تابستان ۱۳۹۰

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

## چکیده

در این پروژه ابتدا یک مدل یک بعدی از مبدل کاتالیزوری سه منظوره<sup>۱</sup> توسعه داده شده است. این مدل شامل معادلات انرژی و بقای گونه های شیمیایی در فاز گاز و جامد می باشد. برای محاسبه نفوذ در فاز جامد از مدل ضریب تاثیر<sup>۲</sup> استفاده شده است. روابط نرخ واکنش های اکسایش و کاهش روی سطح از نوع لنگمور-هینشلوود<sup>۳</sup> بوده و در آن اثر جذب و دفع روی سطح کاتالیزور در ضرایب روابط نرخ واکنش دیده شده است. بعد از صحت گذاری مدل، از آن برای بررسی اثر پارامترهای گاز ورودی به مبدل و همچنین اثر مشخصات هندسی مبدل در عملکرد آن، استفاده شده است. همچنین اثر ضرایب انتقال جرم و حرارت در عملکرد مبدل بررسی شده است. برای بررسی این موضوع، ضرایب انتقال بین ۱ تا ۵ برابر حالت جریان لایه ای افزایش داده شده است. در عمل این کار با مغشوش کردن جریان داخل کانال مبدل و کاهش عدد رینولدز بحرانی امکان پذیر است. با تعریف دو تابع به صورت کمی اثر تغییر ضرایب انتقال بر روی زمان فعال شدن و افزایش بازده مبدل در حالت های مختلف عملکردی موتور بررسی شده است. تابع مربوط به زمان فعال شدن به صورت جذر مجموع مربعات زمان فعال شدن گونه های شیمیایی مختلف و تابع مربوط به بازده به صورت جذر مجموع مربعات اختلاف بازده مبدل تا بازده ۱۰۰ درصد در حالت های عملکردی مختلف موتور است. بنابراین برای بهینه سازی، هر دو تابع اول و دوم باید مینیمم شوند. این بررسی نشان می دهد که افزایش این ضرایب باعث کاهش زمان فعال شدن<sup>۴</sup> مبدل می شود ولی اثر آن در بازده حالت پایا، بر حسب شرایط عملکردی موتور متفاوت است. نتایج نشان داد که افزایش ضرایب انتقال به بیش از ۵ برابر حالت جریان لایه ای اثر قابل ملاحظه ای بر زمان فعال شدن مبدل ندارد و همچنین با افزایش این ضرایب در محدوده ۲/۲۳ تا ۳ برابر حالت جریان لایه ای، بیشترین افزایش بازده را در کل نقاط عملکردی موتور در حالت پایا خواهد داشت. بنابراین مغشوش کردن جریان داخل کانال مبدل که باعث افزایش ضرایب انتقال می شود، دارای یک محدوده بهینه است که در آن می توان به بیشترین افزایش بازده مبدل و کمترین زمان فعال شدن دست یافت.

کلید واژه ها: الگوریتم ژنتیک، بهینه سازی، ضرایب انتقال، مبدل کاتالیزوری سه منظوره

<sup>۱</sup> Three-Way Catalytic Converter

<sup>۲</sup> Effectiveness factor

<sup>۳</sup> Langmuir-Hinshelwood

<sup>۴</sup> Light-off time

## فهرست مطالب

فصل اول - مقدمه	۱
۱-۱- توابع آلاینده‌گی بقسط خودروها	۱
۲-۱- قوانین آلاینده‌گی	۳
۳-۱- اجزای مبدل‌های کاتالیزوری سه منظوره	۵
۱-۳-۱- مونولیت	۵
۲-۳-۱- پوشش	۷
۳-۳-۱- مواد کاتالیزوری	۸
۴-۱- مکانیزم‌های غیرفعال شدن کاتالیزور	۱۱
۱-۴-۱- غیر فعال شدن حرارتی	۱۱
۲-۴-۱- مسمومیت کاتالیزور	۱۴
۳-۴-۱- خوردگی واشکوت	۱۵
۵-۱- روش‌های کاهش زمان فعال شدن	۱۵
۶-۱- نسبت هوا به سوخت	۱۹
۷-۱- مجموعه لازم برای کنترل آلاینده‌گی موتور	۲۱
۸-۱- کارهای انجام شده در این پانچ نامه	۲۲
فصل دوم- مدلسازی مبدل کاتالیزوری سه منظوره	۲۴
۱-۲- اصول کاتالیزور	۲۴
۲-۲- اصول کاتالیزورهای غیرهمگن	۲۵
۱-۲-۲- مراحل انجام واکنش	۲۵
۲-۲-۲- جذب فیزیکی و شیمیایی	۲۸
۳-۲-۲- مکانیزم‌های واکنش‌های فاز گازی کاتالیزوری غیرهمگن	۲۸
۳-۲- مدلسازی مبدل کاتالیزوری سه منظوره	۳۰
۱-۳-۲- پدیده‌های فیزیکی و شیمیایی در یک کانال مبدل کاتالیزوری	۳۰
۲-۳-۲- فرضیات ساده کننده	۳۲
۳-۳-۲- معادلات حاکم	۳۳

۳۸.....	۴-۳-۲- واکنش‌های شیمیایی
۳۹.....	۵-۳-۲- حل معادلات حاکم بر مبدل کاتالیزوری
۴۱.....	۶-۳-۲- خواص فیزیکی فاز گاز و جامد
۴۲.....	۷-۳-۲- پیاده سازی مدل
۴۲.....	۸-۳-۲- صحه گذاری مدل
۴۹.....	فصل سوم- نتایج شیع سازی
۴۹.....	۱-۳- خروجی های برنامه برای نقطه عملکردی ۹
۵۳.....	۲-۳- بررسی اعداد بی بعد در حالت های مختلف عملکردی موتور
۵۳.....	۱-۲-۳- معرفی اعداد بی بعد و زمان های مشخصه
۵۴.....	۲-۲-۳- بررسی اعداد بی بعد در حالت های عملکردی مختلف موتور
۵۶.....	۳-۳- بررسی تاثیر مشخصات گاز در عملکرد مبدل
۵۹.....	۴-۳- بررسی تاثیر پارامتر های هندسی در عملکرد مبدل
۶۰.....	۱-۴-۳- اثر تغییر طول مبدل
۶۰.....	۲-۴-۳- افزایش سطح مقطع
۶۱.....	۳-۴-۳- چگالی سلول
۶۲.....	۴-۴-۳- ضخامت دیواره
۶۴.....	فصل چهارم- بررسی اثر پدیده انتقال خارجی در عملکرد مبدل کاتالیزوری سه منظوره
۶۴.....	۱-۴- مقدمه
۶۷.....	۲-۴- مروری بر کارهای انجام شده
۶۷.....	۳-۴- بررسی افزایش ضرایب انتقال خارجی
۷۲.....	۴-۴- بهینه سازی
۷۳.....	۱-۴-۴- مدل شبکه عصبی
۷۴.....	۲-۴-۴- بدست آوردن مجموعه بهینه پارتو برای افزایش ضرایب انتقال در مبدل کاتالیزوری
۷۸.....	فصل پنجم- نتیجه گیری و پیشنهاد برای ادامه کار
۷۸.....	۱-۵- نتیجه گیری
۷۸.....	۲-۵- پیشنهادات
	<b>Error! Bookmark not defined.</b> مراجع



## فهرست جداول

- جدول ۱-۱: میزان آلاینده‌گی تولید شده در چند نوع موتور راج ..... ۱
- جدول ۱-۲: واکنش‌های مطلوب در مبدل کاتالیزوری ..... ۲
- جدول ۲-۱: غلظت گونه‌های شرم‌لی‌بی ورودی به مبدل (کسر مولی) در مرحله اول صحنه‌گذاری ..... ۴۳
- جدول ۲-۲: مشخصات کاتالیزور مورد استفاده در مرحله اول صحنه‌گذاری ..... ۴۳
- جدول ۲-۳: مشخصات کاتالیزور استفاده شده در بخش دوم صحنه‌گذاری ..... ۴۵
- جدول ۲-۴: مشخصات ۱۸ نقطه عملکردی مختلف موتور ..... ۴۶
- جدول ۴-۱: خطا در توسعه مدل شبکه عصبی ..... ۷۳
- جدول ۴-۲: پارامترهای تنظیم شده در جعبه ابزار الگوریتم ژنتیک MATLAB ..... ۷۴

## فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۱: نمودار سرعت خودرو بر حسب زمان در سریکل رانندگی استاندارد اروپا..... ۳
- شکل ۱-۲: نمودار سرعت خودرو بر حسب زمان در سریکل رانندگی استاندارد آمریکا..... ۴
- شکل ۱-۳: مقایسه محدوده مجاز آلاینده‌ها در دو سریکل آمریکا (LEV) و اروپا (EURO)..... ۴
- شکل ۱-۴: اجزای اصلی مبدل کاتالیزوری سه منظوره..... ۵
- شکل ۱-۵: مونواریت با کانال‌های مقطع سرنیوسی..... ۶
- شکل ۱-۶: تغییرات مساحت سطح به ازای واحد جرم آلومینا در دماهای مختلف..... ۸
- شکل ۱-۷: اثر افزایش نسبت بارگذاری و استفاده از Pd در دمای فعال شدن کاتالیزور..... ۹
- شکل ۱-۸: مقایسه بازده تبدیلی چند فلز در نسبت هوا به سوخت‌های مختلف..... ۱۰
- شکل ۱-۹: طرحواره پراکندگی نقاط فعال کاتالیزوری روی آلومینا..... ۱۱
- شکل ۱-۱۰: طرحواره پختگی اجزای کاتالیزوری..... ۱۲
- شکل ۱-۱۱: طرحواره پدیده پختگی حامل..... ۱۳
- شکل ۱-۱۲: طرحواره مسمومیت غی غیرگزیشری..... ۱۴
- شکل ۱-۱۳: مقایسه آلاینده‌گی تولد شده در یک موتور در دو فاز استارت سرد (s ۱۵۰-۰) و فاز خارج از شهر (s ۸۰۰-۱۵۰) در سریکل NEDC..... ۱۵
- شکل ۱-۱۴: طرحواره محترق کردن گازهای خروجی موتور قبل از ورود به کاتالیزور..... ۱۷
- شکل ۱-۱۵: طرحواره استفاده از مشعل برای گرم کردن گازهای ورودی به کاتالیزور..... ۱۸
- شکل ۱-۱۶: تزریق هوای ثانویه در بالادست کاتالیزور..... ۱۹
- شکل ۱-۱۷: میزان تولد آلاینده‌گی و توان خروجی موتور در نسبت هوا به سوخت‌های مختلف..... ۱۹
- شکل ۱-۱۸: بازده تبدیلی مبدل سه منظوره برحسب نسبت هوا به سوخت موتور..... ۲۰
- شکل ۱-۱۹: نمودار حلقه کنترلی آلاینده‌گی موتور: (۱) جرکن سنج هوا، (۲) درجه هوا، (۳) مریفلد ورودی، (۴) انژکتور، (۵) شمع، (۶) حسگر اکسیژن، (۷) مبدل کاتالیزوری، (۸) حسگر اکسیژن..... ۲۱
- شکل ۲-۱: مراحل انجام واکنش در کاتالیزور غی‌همگن..... ۲۶
- شکل ۲-۲: تغییرات غلظت در نواحی مختلف کاتالیزور..... ۲۷
- شکل ۲-۳: نرخ انجام واکنش در نواحی مختلف عملکردی کاتالیزور برحسب دما..... ۲۷
- شکل ۲-۴: مراحل جذب هیدروژن روی ریکل..... ۲۸
- شکل ۲-۵: طرحواره مراحل انجام واکنش روی سطح با مکاره‌م L-H..... ۲۹
- شکل ۲-۶: طرحواره انجام واکنش روی سطح با مکاره‌م E-R..... ۳۰
- شکل ۲-۷: مقایسه دو مکاره‌م L-H و E-R..... ۳۰
- شکل ۲-۸: طرحواره پدیده‌های فیزیکی و شیمیایی داخل کانال مبدل کاتالیزوری..... ۳۲



- شکل ۲-۹: طرحواره روزنه سرپلندری شکل ..... ۳۵
- شکل ۲-۱۰: بالانس جرم برای الماری از روزنه ..... ۳۶
- شکل ۲-۱۱: توزیع غلظت واکنش دهنده در طول روزنه برحسب پارامتر Thiele Modulus ..... ۳۷
- شکل ۲-۱۲: پروفیل دمای گاز ورودی به کاتالیزور در آزمون اول ..... ۴۳
- شکل ۲-۱۳: مقایسه بازده تبدیلی CO در دو حالت شیعی سازی و نتایج تجربی ..... ۴۴
- شکل ۲-۱۴: مقایسه بازده تبدیلی HC در دو حالت شیعی سازی و نتایج تجربی ..... ۴۴
- شکل ۲-۱۵: مقایسه بازده تبدیلی  $NO_x$  در دو حالت شیعی سازی و نتایج تجربی ..... ۴۵
- شکل ۲-۱۶: مقایسه دمای سطح و دمای گاز در حالت پای در دو حالت شیعی سازی و تجربی ..... ۴۷
- شکل ۲-۱۷: مقایسه بازده تبدیلی CO در حالت های مختلف عملکردی موتور ..... ۴۷
- شکل ۲-۱۸: مقایسه بازده تبدیلی HC در حالت های مختلف عملکردی موتور ..... ۴۸
- شکل ۲-۱۹: مقایسه بازده تبدیلی  $NO_x$  در حالت های مختلف عملکردی موتور ..... ۴۸
- شکل ۳-۱: بازده تبدیلی CO در طول مبدل و در زمان های مختلف ..... ۴۹
- شکل ۳-۲: بازده تبدیلی HC در طول مبدل و در زمان های مختلف ..... ۵۰
- شکل ۳-۳: بازده تبدیلی  $NO_x$  در طول مبدل و در زمان های مختلف ..... ۵۰
- شکل ۳-۴: بازده آلانیدها های مختلف برحسب زمان ..... ۵۱
- شکل ۳-۵: دمای گاز خروجی از مبدل برحسب زمان ..... ۵۲
- شکل ۳-۶: دمای گاز در هنگام عبور از مبدل در زمان های مختلف ..... ۵۲
- شکل ۳-۷: دمای سطح مبدل در زمان های مختلف ..... ۵۳
- شکل ۳-۸: تغییرات عدد ریولدز در داخل کانال مبدل و در حالت های مختلف عملکردی موتور ..... ۵۵
- شکل ۳-۹: تغییرات عدد پکلت شعاعی در داخل کانال مبدل و در حالت های مختلف عملکردی موتور ..... ۵۵
- شکل ۳-۱۰: عدد پکلت طولی در داخل کانال مبدل و در حالت های مختلف عملکردی موتور ..... ۵۶
- شکل ۳-۱۱: اثر دبی گاز عبوری از مبدل بر بازده CO در طول مبدل ..... ۵۷
- شکل ۳-۱۲: اثر دبی گاز عبوری از مبدل بر بازده HC در طول مبدل ..... ۵۷
- شکل ۳-۱۳: اثر دبی گاز عبوری از مبدل بر بازده  $NO_x$  در طول مبدل ..... ۵۸
- شکل ۳-۱۴: اثر تغییر دمای گاز ورودی بر بازده CO در طول مبدل ..... ۵۸
- شکل ۳-۱۵: اثر تغییر دمای گاز ورودی بر بازده HC در طول مبدل ..... ۵۹
- شکل ۳-۱۶: اثر تغییر دمای گاز ورودی بر بازده  $NO_x$  در طول مبدل ..... ۵۹
- شکل ۳-۱۷: بررسی اثر افزایش طول مبدل بر بازده تبدیلی در دو حالت حجم مبدل ثابت و متغی ..... ۶۰
- شکل ۳-۱۸: بررسی اثر افزایش سطح مقطع مبدل بر بازده تبدیلی در دو حالت حجم مبدل ثابت و متغی ..... ۶۱
- شکل ۳-۱۹: اثر افزایش چگالی سلول بر بازده مبدل ..... ۶۲
- شکل ۳-۲۰: اثر افزایش ضخامت دیواره بر بازده مبدل ..... ۶۳

- شکل ۴-۱: نمونه‌های از ساختار مونولیتی مغشوش ..... ۶۵
- شکل ۴-۲: مقایسه کسر  $j_D/(f/2)$  در دو حال ساده و استفاده از موانع در اعداد ریغولدز مختلف ..... ۶۶
- شکل ۴-۳: اثر افزایش  $a$  بر روی بازده CO بر حسب زمان ..... ۶۸
- شکل ۴-۴: اثر افزایش  $a$  بر روی بازده HC بر حسب زمان ..... ۶۸
- شکل ۴-۵: اثر افزایش  $a$  بر روی بازده  $\text{NO}_x$  بر حسب زمان ..... ۶۹
- شکل ۴-۶: اثر افزایش  $a$  در بازده CO در حالت‌های مختلف عملکردی موتور ..... ۷۰
- شکل ۴-۷: اثر افزایش  $a$  در بازده HC در حالت‌های مختلف عملکردی موتور ..... ۷۰
- شکل ۴-۸: اثر افزایش  $a$  در بازده  $\text{NO}_x$  در حالت‌های مختلف عملکردی موتور ..... ۷۱
- شکل ۴-۹: مقدار تابع  $E_i$  بر حسب  $a$  ..... ۷۲
- شکل ۴-۱۰: مقدار تابع T بر حسب مقادیر  $a$  ..... ۷۲
- شکل ۴-۱۱: ساختار شبکه عصبی ..... ۷۳
- شکل ۴-۱۲: مقایسه مدل ریغولی و شبکه عصبی ..... ۷۴
- شکل ۴-۱۳: مجموعه جواب به‌ینه پارتو برای حالت  $1 < a < 5$  ..... ۷۵
- شکل ۴-۱۴: مجموعه جواب به‌ینه پارتو برای حالت  $2 < a < 3$  ..... ۷۵
- شکل ۴-۱۵: مقادیر توابع T و  $E_{\text{total}}$  بر حسب پارامتر  $a$  ..... ۷۶
- 
- شکل پ-۱: جستجوی چند نقطه‌ای برای رسیدن به به‌ینه کلی ..... ۸۴
- شکل پ-۲: جواب‌های به‌ینه پرتو ..... ۸۶
- شکل پ-۳: مرتبه پرتو ..... ۸۶

## فهرست علائم و نشانه‌ها

$a_{j,k}$	ضریب استوکیومتری گونه شیمیایی $k$ ام در واکنش $k$ ام
$a$	نسبت ضرایب انتقال خارجی در جریان مغشوش به جریان آرام
$c_{pg}$	ظرفیت حرارتی مخصوص فاز گاز ( $\frac{J}{kg.K}$ )
$c_{ps}$	ظرفیت حرارتی مخصوص فاز جامد ( $\frac{J}{kg.K}$ )
$C_{g,j}$	غلظت گونه شیمیایی $j$ ام در فاز گاز (کسر مولی)
$C_{s,j}$	غلظت گونه شیمیایی $j$ ام در فاز جامد (کسر مولی)
$Da$	عدد بدون بعد دامکولر
$D_{g,j}$	ضریب نفوذ دوتایی گونه $j$ ام ( $\frac{m^2}{s}$ )
$f$	ضریب اصطکاک فاینینگ
$h$	ضریب انتقال حرارت ( $\frac{W}{m^2.K}$ )
$\Delta H_j$	انتالپی واکنش $j$ ام ( $\frac{J}{mol}$ )
$J_D$	ضریب انتقال جرم چیلتون-کلبرن
$k_{m,j}$	ضریب انتقال جرم از فاز گاز به سطح واکنش گونه $j$ ام ( $\frac{m}{s}$ )
$k_s$	ضریب هدایت فاز جامد ( $\frac{W}{m.K}$ )
$\dot{m}_g$	دبی جرمی گاز ( $\frac{kg}{s}$ )
$M_g$	وزن مولکولی فاز گاز ( $\frac{kg}{mol}$ )
$Nu$	عدد بدون بعد نوسلت
$Nu_{T,\infty}$	عدد بدون بعد نوسلت مجانبی در حالت دمای دیواره ثابت
$Pr$	عدد بدون بعد پراانتل
$r_k$	نرخ واکنش $k$ ام ( $\frac{mol}{m^3.s}$ )
$R_Q$	طول نفوذ شعاعی موثر (m)
$R$	نرخ تولید گونه‌های شیمیایی به ازای حجم کانال ( $\frac{mol}{m^3.s}$ )
$S$	مساحت انتقال جرم به ازای حجم مبدل ( $\frac{1}{m}$ )
$Sc$	عدد بدون بعد اشمیت

$Sh$	عدد بدون بعد شروع
$Sh_{T,\infty}$	عدد بدون بعد شروع مجانبی در حالت دمای دیواره ثابت
$T_g$	دمای فاز گاز (K)
$T_s$	دمای فاز جامد (K)
$t$	زمان (زمان فعال شدن کاتالیزور) (s)
$u_z$	سرعت جریان در راستای طولی ( $\frac{m}{s}$ )
$z$	طول در راستای محوری (m)

### حروف یونانی

$\alpha_g$	ضریب نفوذ حرارتی در فاز گاز ( $\frac{m^2}{s}$ )
$\alpha_s$	ضریب نفوذ حرارتی در فاز جامد ( $\frac{m^2}{s}$ )
$\delta_c$	ضخامت موثر واش کوت (m)
$\varepsilon$	نسبت حجم اشغال شده توسط گاز به حجم کل مبدل
$\eta_L$	ضریب تاثیر محلی
$\eta_i$	بازده تبدیل گونه آلاینده i ام
$\rho_g$	چگالی جرمی فاز گاز ( $\frac{kg}{m^3}$ )
$\rho_s$	چگالی جرمی فاز جامد ( $\frac{kg}{m^3}$ )

### پایین نویسها و بالانویسها

$g$	گاز
$in$	در ورودی کانال
$j$	شماره گونه شیمیایی
$k$	شماره واکنش شیمیایی
$L$	محلی (در داخل واش کوت)
$m$	جرم
$s$	فاز جامد



## فصل اول – مقدمه

### ۱-۱- تولید آلاینده‌گی توسط خودروها

آلودگی تولید شده توسط منابع متحرک مانند خودروها بسیار مورد توجه افکار عمومی قرار دارد. در طول ۶۰ سال گذشته تعداد خودروها از ۴۰ میلیون به ۹۲۰ میلیون، در سال ۲۰۱۰ رسیده است [۱]. آلودگی تولید شده توسط خودروها ناشی از این واقعیت است که بیشتر خودروها از سوخت های مشتق شده از نفت خام، به عنوان منبع انرژی استفاده می کنند. سوختن هیدروکربن‌ها در حالت ایده‌آل منجر به تولید آب و دی‌اکسید کربن می‌شود. درحالی که به دلیل احتراق غیر ایده‌آل و رسیدن دمای محفظه احتراق به دماهای بالا، گازهای خروجی از موتور حاوی مقادیر قابل توجهی آلاینده‌گی است که باید به اجزای بی‌ضرر تبدیل شوند [۱]. گازهای خارج شده از موتور شامل یک مخلوط با اجزای مختلف است. ترکیب این مخلوط به عوامل مختلفی بستگی دارد مانند: نوع موتور (دو یا چهار زمانه، اشتعال جرقه ای و یا اشتعال تراکمی)، شرایط رانندگی، به عنوان مثال داخل شهر و یا خارج از شهر، سرعت خودرو، شتاب گیری و یا ترمزگیری و غیره [۱]. جدول (۱-۱) ترکیب گازهای خروجی از چند نوع موتور رایج را نشان می‌دهد.

جدول ۱-۱: میزان آلاینده‌گی تولید شده در چند نوع موتور رایج [۱]

دما و اجزای مخلوط گازهای خروجی موتور	موتور دیزل	موتور اشتعال جرقه‌ای چهار زمانه	موتور اشتعال جرقه‌ای رقیق سوز چهار زمانه	موتور اشتعال جرقه‌ای دو زمانه
NO <sub>x</sub>	۳۵۰-۱۰۰۰ ppm	۱۰۰-۴۰۰۰ ppm	۱۲۰۰ ppm	۱۰۰-۲۰۰ ppm
HC	۵۰-۳۳۰ ppm	۵۰۰-۵۰۰۰ ppm	۱۳۰۰ ppm	۳۰۰۰۰-۲۰۰۰۰ ppm
CO	۳۰۰-۱۲۰۰ ppm	۰/۱-۶٪	۱۳۰۰ ppm	۱-۳٪
O <sub>2</sub>	۱۰-۱۵٪	۰/۲-۲٪	۴-۱۲٪	۰/۲-۲٪
H <sub>2</sub> O	۱/۴-۷٪	۱۰-۱۲٪	۱۲٪	۱۰-۱۲٪
CO <sub>2</sub>	۷٪	۱۰-۱۳/۵٪	۱۱٪	۱۰-۱۳٪
SO <sub>x</sub>	۱۰-۱۰۰ ppm	۱۵-۶۰ ppm	۲۰ ppm	۲۰ ppm
PM	$۶۵ \left( \frac{mg}{m^3} \right)$			
دما	۶۵۰ °C	۱۱۰۰ °C	۸۵۰ °C	۱۰۰۰ °C
Space Velocity (h <sup>-1</sup> )	۳۰۰۰۰-۱۰۰۰۰۰	۳۰۰۰۰-۱۰۰۰۰۰	۳۰۰۰۰-۱۰۰۰۰۰	۳۰۰۰۰-۱۰۰۰۰۰
$\lambda(Air/Fuel)$	۱/۸ (۲۶)	۱ (۱۴/۷)	۱/۱۶ (۱۷)	۱ (۱۴/۷)

همان‌گونه که در جدول (۱-۱) نشان داده شده است، گلزهای خروجی شامل سه نوع آلاینده اصلی یعنی هیدروکربن‌های نسوخته و یا نیمه سوخته، مونو اکسید کربن و اکسیدهای نیتروژن (بیشتر شامل اکسید

نیتروژن) است. همچنین سایر اجزاء عبارتند از : آب، هیدروژن، نیتروژن، اکسیژن، دی اکسیدکربن، اکسیدهای گوگرد و غیره. یکی از موثرترین روش‌ها برای کاهش آلاینده‌های خروجی از موتورها، استفاده از روش‌های پس پالایش<sup>۱</sup> می‌باشد. در این روش‌ها آلاینده‌های تولید شده در موتور با استفاده از روشهای شیمیایی (مبدل‌های کاتالیزوری) یا فیزیکی (فیلترها) به مواد دیگر که مضر نیستند تبدیل می‌شوند. در این میان، مبدل‌های کاتالیزوری سه منظوره<sup>۲</sup> (در ابتدا دو منظوره<sup>۳</sup>) از دهه ۷۰ میلادی تا به امروز به طور گسترده مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۲]. دلیل این نامگذاری توانایی این مبدل‌ها در کاهش همزمان سه آلاینده‌های CO، HC و NO<sub>x</sub> است. البته در ابتدا، این مبدل‌ها فقط برای اکسایش CO و HC استفاده می‌شدند و به آنها مبدل‌های دو منظوره گفته می‌شد.

با توجه به طبیعت متفاوت سه نوع آلاینده‌های اصلی، سیستم کاتالیزور اگزوز باید به طور همزمان فرآیند-های اکسایش و کاهش را انجام دهد. این فرآیندها توسط چندین واکنش شیمیایی انجام می‌شوند. بعضی از واکنش‌های اصلی در جدول (۲-۱) آورده شده است. جدول (۲-۱) تنها واکنش‌های مطلوب را نشان می‌دهد در حالی که تعداد بسیار زیادی واکنش‌های دیگر نیز ممکن است در کاتالیزور روی دهد. برای مثال کاهش اکسیدهای نیتروژن به آمونیاک، اکسایش جزئی هیدروکربن‌های نسوخته به آلدوئیدها و یا سایر مواد سمی دیگر و غیره [۱]. به دلیل وجود اجزاء بسیار مختلف در گازهای خروجی موتور، کاتالیزور باید دارای قابلیت انتخاب<sup>۴</sup> بالا باشد تا تنها واکنش‌های مطلوب (جدول (۲-۱)) تقویت شوند. لازم به ذکر است که اکسیدهای سولفور که بسیار آلوده کننده نیز هستند، معمولاً توسط فرآیند پس پالایش از بین نمی‌روند. دلیل این امر آن است که تنها راه موثر برای کاهش آنها، تبدیل آن به عنصر گوگرد می‌باشد و این عنصر در روی سیستم جمع شده و باعث کاهش عملکرد سیستم پس پالایش می‌شود. بنابراین ترجیح داده می‌شود که مقدار گوگرد موجود در سوخت، در پالایشگاه کاهش داده شود تا اکسی‌دهای گوگرد تولید شده در موتور کم شوند [۱].

جدول ۱-۲: واکنش‌های مطلوب در مبدل کاتالیزوری [۱]

	$2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$
واکنش‌های اکسایش	$\text{HC} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
	$2\text{CO} + 2\text{NO} \rightarrow 2\text{CO}_2 + \text{N}_2$
	$\text{HC} + \text{NO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$
واکنش‌های کاهش	$2\text{H}_2 + 2\text{NO} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$

<sup>۱</sup> After-treatment

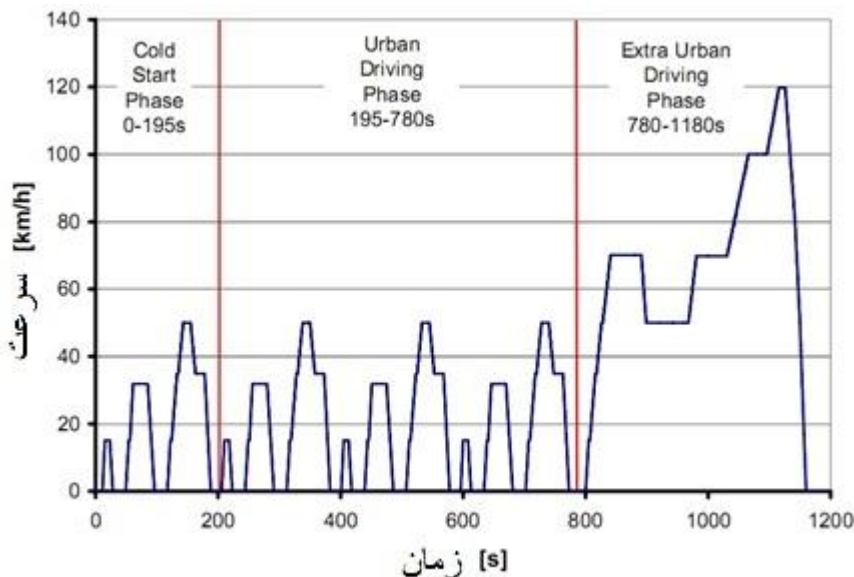
<sup>۲</sup> Three-Way Catalytic Converter (TWC)

<sup>۳</sup> Two-way

<sup>۴</sup> Selectivity

## ۱-۲- قوانین آلاینده‌گی

وجود قوانین آلاینده‌گی مانند یک نیروی محرک است تا سازندگان خودرو و سیستم کاتالیزور خود را موظف بدانند که محصولات خود را در محدوده آلاینده‌گی تعریف شده توسط استاندارد قرار دهند. برای اینکه یک خودرو تأییدیه آلاینده‌گی را دریافت کند، خودرو تحت سیکل استاندارد تست می‌شود. در سیکل استاندارد حالت‌های مختلف رانندگی شبیه‌سازی شده است. در پایان تست، مجموع آلاینده‌گی جمع شده باید کمتر از محدوده تعیین شده توسط استاندارد باشد. کشورهای مختلف معمولاً سیکل استاندارد رانندگی خود را دارند. از این میان قوانین اروپا و آمریکا از بقیه مهم تر است. چرا که بیشتر خودروهای فروخته شده در این دو محدوده تردد می‌کنند [۳]. اتحادیه اروپا سیکل<sup>۱</sup> NEDC را معرفی کرده است که شامل استارت سرد<sup>۲</sup>، رانندگی درون شهری<sup>۳</sup> و رانندگی بیرون شهری<sup>۴</sup> است (شکل (۱-۱)). ایالات متحده نیز سیکل<sup>۵</sup> FTP75 را معرفی کرده است که شامل استارت سرد، فازگذاری داغ<sup>۶</sup> و استارت داغ<sup>۷</sup> است که در آن موتور بعد از ۱۰ دقیقه خاموش بودن دوباره روشن می‌شود (شکل (۱-۲)).



شکل ۱-۱: نمودار سرعت خودرو بر حسب زمان در سیکل رانندگی استاندارد اروپا [۳]

<sup>۱</sup> New European Driving Cycle

<sup>۲</sup> Cold start

<sup>۳</sup> Urban driving

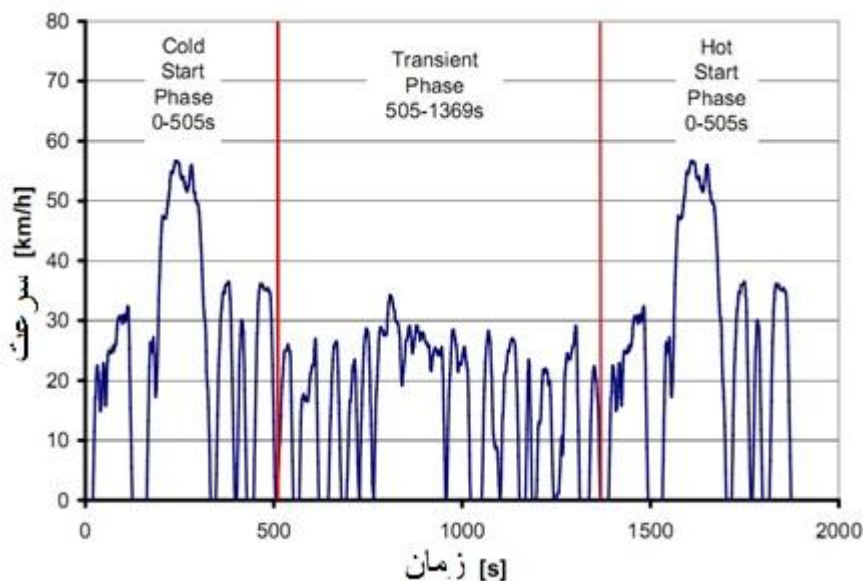
<sup>۴</sup> Extra urban driving

<sup>۵</sup> Federal Test Procedure

<sup>۶</sup> Transient phase

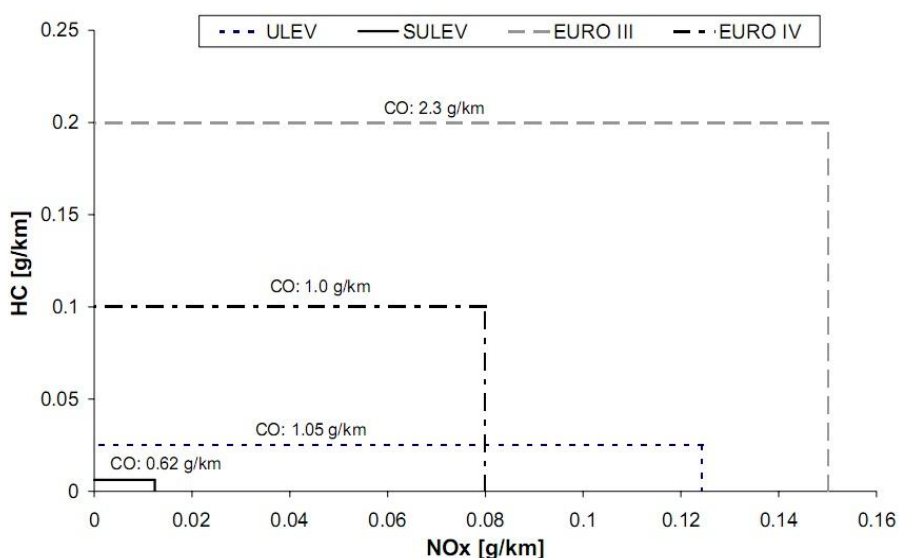
<sup>۷</sup> Hot start phase





شکل ۱-۲: نمودار سرعت خودرو بر حسب زمان در سیکل رانندگی استاندارد آمریکا [۳]

با مقایسه دو سیکل این مسئله مشخص می شود که FTP75 دارای نقاط شتاب گیری و ترمزگیری سریعتری است (حالت رانندگی بسیار گذرا) ولی بیشینه سرعت آن از سیکل NEDC کمتر است، البته هر دو سیکل سرعت متوسط حدود  $33 \text{ (km/h)}$  را دارند [۳]. همان گونه که بیان شد، گازهای خروجی از موتور شامل هزاران گونه شیمیایی است ولی تنها ۳ مورد از این گونه ها توسط قوانین، آلاینده‌گی به حساب می آید (در موتورهای اشتعال جرقه ای). در شکل (۱-۳) محدودیت این گونه ها در هر دو استاندارد آمریکا و اروپا آورده شده است.



شکل ۱-۳: مقایسه محدوده مجاز آلاینده ها در دو سیکل آمریکا (LEV) و اروپا (EURO) [۳]

البته در قوانین جدید، شرایط سخت‌گیرانه‌تری نیز اعمال شده است. مثلاً برای موتورهای SI<sup>۱</sup>، ذرات ریز جامد<sup>۲</sup> در نظر گرفته می‌شود و همچنین حالت شروع به کار موتور در دماهای زیر صفر درجه نیز باید در نظر گرفته شود [۳]. در حال حاضر علاقه زیادی به مطالعه تولید آلاینده‌گی در شرایط خارج از سیکل وجود دارد. چرا که در دماهای پائین و در سرعت‌های بالاتر خودرو، میزان تولید آلاینده‌گی بیشتر است. باید ذکر شود که در کنار استفاده از تکنولوژی‌های جدید در موتور و کاتالیزور داشتن سوخت تمیز برای رسیدن به استانداردهای آلاینده‌گی آینده، واجب است [۳].

### ۱-۳- اجزای مبدل‌های کاتالیزوری سه منظوره

مبدل‌های کاتالیزوری از چهار بخش اصلی تشکیل شده اند: محفظه فولادی، سازه مونولیتی<sup>۳</sup> (لانه زنبوری<sup>۴</sup>)، پوشش (واش‌کوت<sup>۵</sup>) و مواد فعال کاتالیزوری. در این میان طراحی و انتخاب مواد در لانه زنبوری، پوشش و مواد کاتالیزوری دارای اهمیت ویژه است [۱]. یک نوع از طراحی مبدل کاتالیزوری سه منظوره مدرن در شکل (۱-۴) نشان داده شده است.



شکل ۱-۴: اجزای اصلی مبدل کاتالیزوری سه منظوره [۱]

### ۱-۳-۱- مونولیت

یک سازه یکپارچه است که از اکسیدهای غیر معدنی و یا فلزی به شکل لانه زنبوری، تشکیل شده است. تعداد زیادی کانال یک اندازه و موازی در آن قرار دارد که مقطع آن‌ها می‌تواند به صورت مربع، مثلث، دایره و یا سینوسی باشد (شکل (۱-۵)) [۱]. ساختار مونولیت فواید طراحی مهندسی زیادی دارد که مهم‌ترین

<sup>۱</sup> Spark ignition engine

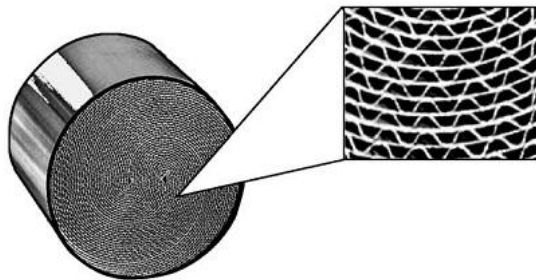
<sup>۲</sup> Particulate matter

<sup>۳</sup> Monolith

<sup>۴</sup> Honey comb

<sup>۵</sup> Wash coat

آن افت فشار کم آن می‌باشد. دلیل این امر زیاد بودن مساحت جلوی باز<sup>۱</sup>، کانال‌های مستقیم و موازی برای عبور جریان است. سایر نکات مثبت ساختار مونولیت شامل مقاومت به سایش مناسب، خواص مکانیکی خوب و کوچک بودن می‌باشد [۱].



شکل ۱-۵: مونولیت با کانال‌های مقطع سینوسی [۱]

### ۱-۱-۳-۱-۱- مونولیت سرامیکی

کوردیریت<sup>۲</sup> ترکیبی  $(2MgO.2Al_2O_3.5SiO_2)$  به نوعی معمول ترین سرامیکی است که در ساخت مونولیت بهکار می‌رود. اندازه این نوع مونولیت‌ها تا ۱۱in قطر و طول ۷in با چگالی سلولی بین ۹ تا ۱۲۰۰ سلول در هر اینچ مربع (CPSI<sup>۳</sup>) ساخته می‌شود [۴]. در طراحی اندازه مونولیت مواردی از قبیل بازده موردنظر، فضای فیزیکی در دسترس و قیدهای مهندسی مانند افت فشار در نظر گرفته می‌شود.

#### خواص مونولیت سرامیکی

مقاومت در برابر شوک حرارتی : بهطور طبیعی کوردیریت دارای ضریب انبساط حرارتی کم است  $(\frac{1}{C} \cdot 10^{-6})$ . بنابراین در حالتی که در معرض تغییر دمای شدید قرار می‌گیرد، تغییر ابعادی آن کم است و در برابر شکست در اثر شوک حرارتی مقاومت می‌کند. این خاصیت برای کاربرد خودرو بسیار مهم است. چرا که در کاربر خودرویی، در حالت رانندگی عادی گرادیان دمای طولی زیادی در مونولیت وجود دارد. از آنجا که ضریب انبساط حرارتی واش کوت از سازه مونولیت بیشتر است، در حالت تغییرات دمایی یکسان تغییرات ابعادی آن بیشتر است. این نکته در ساخت نه‌ایی کاتالیزور باید مورد توجه قرار گیرد تا پوشش به خوبی به سازه بچسبد و در اثر این اختلاف ابعادی ایجاد شده از آن جدا نشود. همچنین ضخامت پوشش واش کوت باید در این مسئله در نظر گرفته شود [۴].

<sup>۱</sup> Open frontal area

<sup>۲</sup> Cordierite

<sup>۳</sup> Cell Per Square Inch

**مقاومت مکانیکی:** مقاومت طولی این مونولیت‌ها در حدود ۳۰۰۰ psi است. مونولیت باید در مقابل ضربات و بارهای مکانیکی که در کاربرد خودرویی به آنها وارد می‌شود مقاومت کند. مقاومت مکانیکی بالا با استفاده از خواص مواد خام به‌کار رفته و فرآیندهایی که بر روی آن انجام می‌شود به‌دست می‌آید [۴].

**نقطه ذوب:** نقطه ذوب کوردیریت حدود  $1300^{\circ}\text{C}$  است که به‌طور قابل‌قبولی بالاتر از دماهای موجود در کاربردهای آن است. این مواد سرامیکی همچنین در مقابل اکسیدهای گوگرد و روغن موجود در گازهای خروجی کاربردهای مورد استفاده، مقاوم هستند [۴].

### ۱-۳-۱-۲- مونولیت فلزی

امروزه مونولیت‌هایی از جنس فولاد دارای آلومینیوم که در برابر دمای بالا مقاوم هستند بسیار مورد استقبال قرار گرفته‌اند. دلیل این امر امکان ساخت سازه با دیواره‌های نازک‌تر است. این خاصیت، این امکان را می‌دهد تا مونولیت با چگالی سلولی بالاتر و در عین حال افت فشار کمتر ساخته شود. به عنوان مثال ضخامت دیواره مونولیت فلزی حدود ۲۵٪ کمتر از دیواره مونولیت سرامیکی است (در حالت  $\text{CPSI} = 400$ ) مساحت جلویی باز در مونولیت فلزی حدود ۹۰٪ و در سرامیکی ۷۰٪ (در حالت  $\text{CPSI} = 400$  مساوی). هدایت حرارتی مونولیت فلزی حدود ۱۵ تا ۲۰ برابر سرامیکی است که باعث می‌شود زودتر گرم شود. این خاصیت مخصوصاً برای حالت شروع سرد خودرو بسیار مفید است. چسبندگی واشر کاتالیزور به پایه به سطح فلزی و خوردگی فولاد در محیط دما بالا، از مشکلاتی بود که مانع گسترش این نوع مونولیت‌ها گردیده بود ولی با انجام عملیات روی سطح فلزی و استفاده از فولادهای مقاوم در برابر خوردگی این نوع مونولیت‌ها در بازار خودرو به طور گسترده استفاده می‌شوند. امروزه این مونولیت‌ها در کاتالیزورهای کاهش  $\text{NO}_x$  نیروگاه‌ها، کاهش  $\text{O}_3$  در هواپیماها و غیره استفاده می‌شوند. از آنجا که از نظر الکتریکی هادی هستند، در کاتالیزورهایی که به صورت الکتریکی گرم می‌شوند کمتر استفاده می‌شوند. پاسخ سریع (حرارتی) در هنگام شتاب‌گیری خودرو یکی دیگر از مزایای این نوع مونولیت می‌باشد. البته افت فشار کم مزیت اصلی آنها است. قیمت این نوع مونولیت‌ها از نوع سرامیکی بیشتر است [۴].

### ۱-۳-۲- پوشش

بهرای دیواره‌های لانه زنبوری پوشش (واشر کات) داده می‌شود تا ننگه دارنده مواد فعال کاتالیزوری باشد. این واشر کات معمولاً شامل اجزاء زیر است [۱]:

- آلومینا: دارای مساحت سطح بالا می‌باشد.
- $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ : بهبود دهنده ظرفیت نگهداری اکسیژن است (در شرایط نسبت هوا به سوخت رقیق اکسیژن را ذخیره و در شرایط غنی آزاد می‌کند).
- فلزات نجیب<sup>۱</sup>: ( $\text{NM} = \text{Rh}, \text{Pt}, \text{Pd}$ ) که مواد فعال کاتالیزوری (فاز فعال) هستند.
- اکسید باریوم: پایدار کننده مساحت سطح آلومینا است.

<sup>۱</sup> Noble Metals (NM)