

УДК 621.431.781/075.05

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ НЕЙТРАЛИЗАТОРОВ НА ГАЗОДИЗЕЛЕ И ОСНОВЫ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ

Лиханов В. А., академик РАТ и РАЕ, доктор технических наук, профессор
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Вятский государственный агротехнологический университет»,
г. Киров, Россия
E-mail: lihanov.va@mail.ru

Аннотация

В работе рассмотрены вопросы применения каталитических нейтрализаторов на дизелях, работающих на природном газе по газодизельному процессу для повышения экологических показателей. Исследования автором проводились на дизеле 4Ч 9,85/12,7 с каталитическим нейтрализатором марки Н-23. В статье представлены результаты стендовых испытаний. Существенно снижается содержание сажи в отработавших газах (ОГ) газодизеля на нагрузочных режимах, особенно в области нагрузок более 0,3 МПа с каталитическим нейтрализатором. Снижение содержания сажи в ОГ по скоростным характеристикам еще более существенно.

Рассмотрена сущность процессов каталитической нейтрализации отработавших газов дизелей, которая заключается во взаимодействии токсичных компонентов ОГ между собой или с избыточным кислородом в присутствии катализатора (вещества, ускоряющего реакцию), в результате чего вредные для окружающей среды соединения переходят в нетоксичные.

Ключевые слова: газодизель, дизель, сажа, каталитический нейтрализатор, отработавшие газы, брутто-реакция, концентрация

USING CATALYTIC NEUTRALIZERS ON GAS DIESEL ENGINES AND OF THE CATALYTIC NEUTRALIZATION BASES

Likhanov V. A., academician of the Russian Academy of Sciences,
doctor of technical sciences, professor
Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education
«Vyatka State Agrotechnological University», Kirov, Russia
E-mail: lihanov.va@mail.ru

Annotation

The paper discusses the application of catalytic converters on diesel engines running on natural gas using the gas diesel process to improve the environmental performance. The author conducted research on the diesel engine “4Ch 9.85/12.7” with the catalytic converter “H-23”. The article presents the results of bench tests. The soot content in the exhaust gases (EXG) of gas diesel engines is significantly reduced at load modes, especially in the area of loads more than 0.3 MPa with a catalytic neutralizer. The reduction of the soot content in the EXG is even more significant in terms of speed characteristics. The essence of the processes of catalytic neutralization of diesel exhaust gases is considered, which consists in the interaction of toxic components of the exhaust gases with each other or with excess oxygen in the presence of a catalyst (which is the substance that accelerates reactions), resulting in the transformation of environmentally harmful compounds into non-toxic ones.

Keywords: gas diesel engine, diesel, soot, catalytic converter, exhaust gases, gross reaction, concentration

Проблема снижения вредных выбросов (ВВ) с отработавшими газами двигателей внутреннего сгорания (ДВС) приобрела большое народнохозяйственное значение в связи с возросшими требованиями к защите окружающей среды от загрязнений, для обеспечения безопасного существования настоящего и будущих поколений.

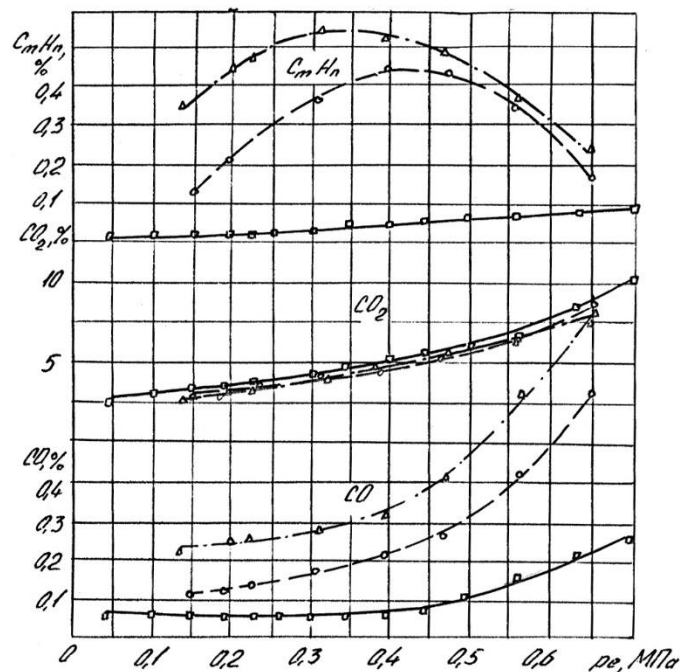
При полном сгорании углеводородного топлива в ДВС продукты сгорания должны состоять только из диоксида углерода CO_2 , паров воды H_2O и азота N_2 и остаточного кислорода O_2 воздуха. Однако в реальных условиях отработавшие газы содержат более 1000 различных соединений.

По характеру воздействия на живые организмы компоненты ОГ подразделены на нетоксичные (N_2 , O_2 , CO_2 , H_2O , H_2), малотоксичные (альдегиды RCHO и др.: углеводороды CH , сажа C) и токсичные (оксид углерода CO , оксиды азота NO_x), полициклические ароматические высокомолекулярные канцерогенные углеводороды (ПАУ), в том числе и бензапирен (БАП), соединения свинца – в случае применения этилированных бензинов. Государственными стандартами регламентируются выбросы CO_2 , CO , CH , NO_x и дымность ОГ [1, 2].

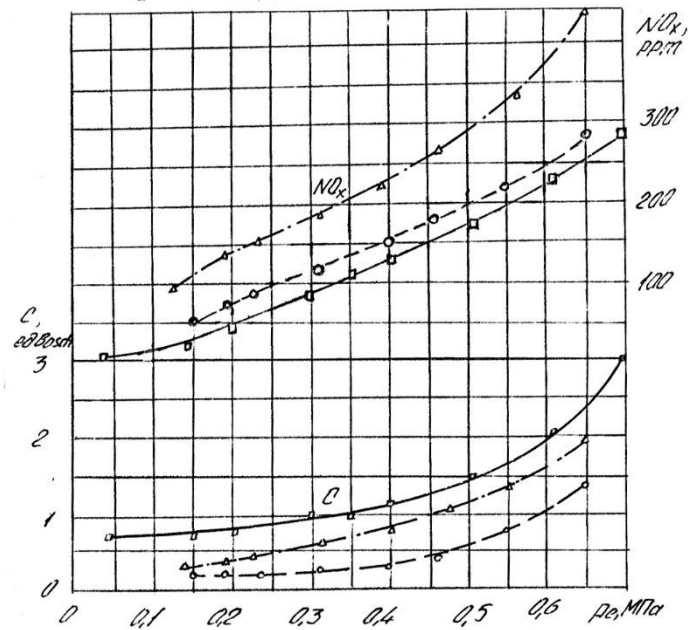
В настоящее время усиление охраны воздушного бассейна от вредных выбросов ДВС осуществляется за счет совершенствования технологических процессов производства продукции, оборудования и транспортных средств, улучшения качества сырья и топлива, внедрения высокоэффективных установок для очистки промышленных выбросов и выбросов транспортных средств.

Снижение выбросов ВВ с ОГ ДВС осуществляется в основном четырьмя путями: 1) использование малотоксичных регулировок механизмов и систем существующих двигателей; 2) совершенствование рабочего процесса двигателей за счет конструктивных мероприятий; 3) использование альтернативных топлив; 4) применение очистки (нейтрализации) отработавших газов (фильтрация ОГ дизелей от выбросов сажи; жидкостная, пламенная и каталитическая нейтрализация ОГ от выбросов CO , CH и NO_x). Наиболее эффективными средствами снижения количества вредных выбросов являются каталитические нейтрализаторы, которые позволяют без значительных изменений конструкции двигателя существенно (до 70...100 %) снизить токсичность отработавших газов [1, 2].

В Вятском ГАТУ проведены работы по применению каталитических нейтрализаторов для повышения экологических показателей дизелей, работающих на природном газе [3, 4]. Исследования проводились на дизеле 4Ч 9,85/12,7. Применяемый каталитический нейтрализатор марки Н-23. Результаты стендовых испытаний представлены ниже. Содержание токсичных компонентов в ОГ дизеля 4Ч 9,85/12,7 в зависимости от нагрузки при частоте вращения 2400 мин⁻¹ представлено на рисунке 1.



а



б

Рисунок 1. Влияние применения природного газа на содержание токсичных компонентов в ОГ дизеля 4Ч 9,85/12,7 в зависимости от нагрузки

при $n = 2400 \text{ мин}^{-1}$: а – для CH_x , CO_2 и CO ; б – для NO_x и C ;

□—□ – дизельный процесс;

○ - - - ○ – газодизель с каталитическим нейтрализатором ОГ;

△ - - - △ – газодизель без каталитического нейтрализатора ОГ

Анализ графиков показывает, что содержание CO , CO_2 и суммарных углеводородов (рисунок 1, а) выше при работе по газодизельному процессу. Так, при $p_e = 0,6 \text{ МПа}$ содержание CO составляет 0,18 % при дизельном процессе и 0,7 % при газодизельном процессе. Установка каталитического нейтрализатора позволяет снизить содержание CO до 0,5 %. При $p_e = 0,6 \text{ МПа}$ содержание CH_x в ОГ составляет при дизельном процессе 0,08 %, при работе по

газодизельному процессу уже 0,3 %. При установке каталитического нейтрализатора – 0,28 %. Большой эффект дает нейтрализатор при работе дизеля на малых нагрузках.

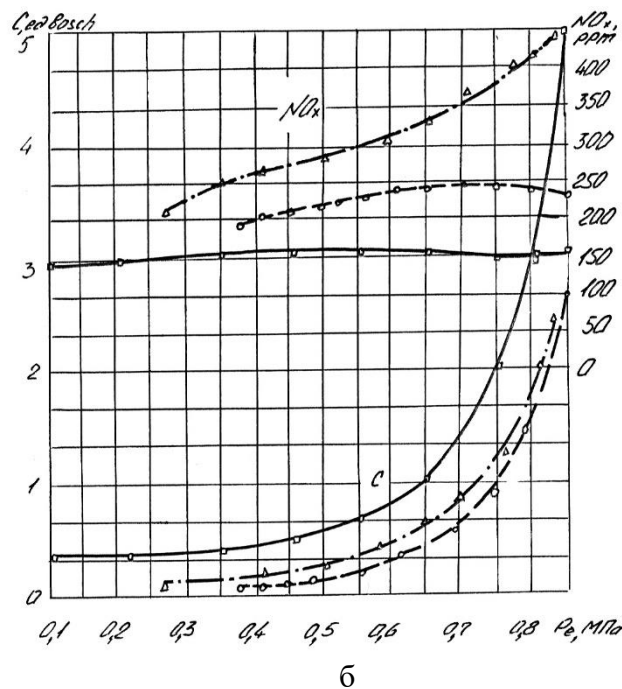
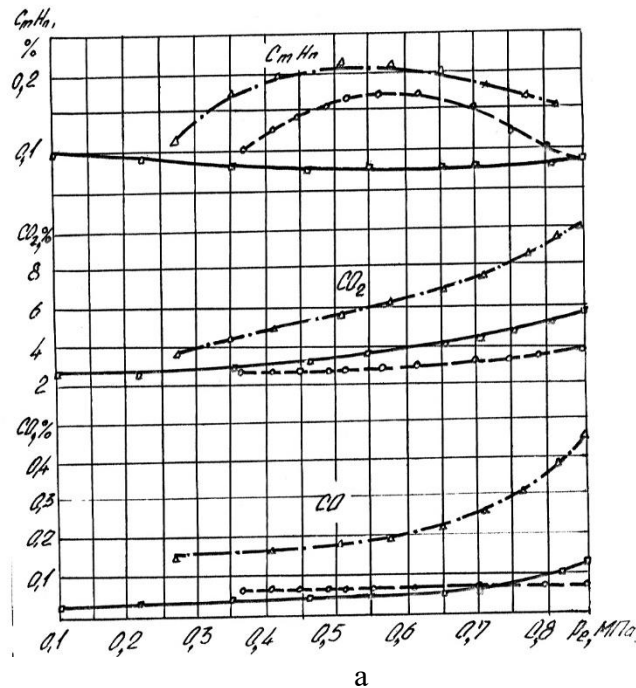


Рисунок 2. Влияние применения природного газа на содержание токсичных компонентов в ОГ дизеля 4C 9,85/12,7 в зависимости от нагрузки при $n=1500 \text{ мин}^{-1}$: а – для CH_x , CO_2 и CO ; б – для NO_x и C ;

□ — дизельный процесс;

○ — газодизель с каталитическим нейтрализатором ОГ;

△ — газодизель без каталитического нейтрализатора ОГ

Так, при $p_e=0,15 \text{ МПа}$ содержание в ОГ CH_x при газодизельном процессе составляет 0,35 %, а при установке нейтрализатора – всего 0,13 %. Переход на работу по газодизельному процессу оказывает существенное влияние на содержание в ОГ сажи (рисунок 1, б). Так, при $p_e=0,6 \text{ МПа}$ содержание сажи в ОГ составляет 2,0 ед. по шкале Боша, то при переходе на

газодизельный процесс уже 1,6 ед. по шкале Боша, а при работе по газодизельному процессу с нейтрализатором не превышает 1,0 по шкале Боша, т. е. снижение составляет 50 %.

Содержание оксидов азота в ОГ меняется по сложной зависимости. Если при работе на газе с каталитическим нейтрализатором содержание оксидов азота в ОГ находится на уровне дизельного процесса, то при работе без каталитического нейтрализатора содержание оксидов азота возрастает с 200 до 320 ppm. Содержание токсичных компонентов в ОГ дизеля 4Ч 9,85/12,7 в зависимости от нагрузки при частоте вращения 1500 мин⁻¹ представлено на рисунке 2. Анализ графиков показывает, что содержание CO, CO₂ и суммарных углеводородов выше при работе по газодизельному процессу (рисунок 2, а). Так, при $p_e = 0,8$ МПа содержание CO составляет 0,1 % при дизельном и 0,35 % при газодизельном процессах. Применение нейтрализатора снижает содержание CO до 0,07 %. Содержание CO₂ при этой же нагрузке при дизельном процессе составляет 5 %, а при газодизельном уже 9 %. Установка нейтрализатора снижает содержание CO₂ в ОГ до 3,5 %. Содержание суммарных углеводородов при дизельном процессе составляет 0,08 %, а при газодизельном уже 0,16 %. Установка нейтрализатора позволяет снизить содержание углеводородов в ОГ до 0,1 %. Картина изменения содержания в ОГ сажи и оксидов азота при переходе на газодизельный процесс (рисунок 2, б) при частоте 1500 мин⁻¹ аналогична рассмотренной ранее при частоте вращения 2400 мин⁻¹. Если при дизельном процессе и $p_e = 0,8$ МПа содержание сажи составило 3,0 ед. по шкале Боша, то при переходе на газодизельный процесс составляет уже 1,6 ед. по шкале Боша. При установке нейтрализатора содержание сажи еще несколько ниже. Содержание в ОГ оксидов азота при этой же нагрузке составляет 150 ppm при дизельном процессе и 410 ppm при газодизельном процессе. Установка нейтрализатора снижает содержание оксидов азота в ОГ до 240 ppm.

По характеру изменения графика удельного эффективного расхода топлива на скоростной характеристике (рисунок 3, а) видно, что во всем диапазоне частот вращения коленчатого вала дизеля удельный расход топлива при работе по газодизельному процессу ниже, чем у дизельного. В первую очередь это объясняется высокой удельной теплотой сгорания газа по сравнению с ДТ (49 МДж/кг против 42,5 МДж/кг) и снижением в связи с этим массового расхода топлива, что также подтверждается и графиками изменения часового расхода топлива. Проведенные ранее исследования позволяют сделать вывод о том, что сгорание газозоудшной смеси при воспламенении ее запальным ДТ происходит более активно, с большими скоростями и заканчивается быстрее. Однако это приводит к некоторому повышению максимального давления сгорания и увеличению скорости нарастания давления. Значения эффективного к.п.д. во всем диапазоне изменения частоты вращения лежат не ниже значений эффективного к.п.д. при дизельном процессе. Суммарный часовой расход топлива газодизельного цикла меньше дизельного на 1,6...1,8 кг/ч. Расход запального ДТ изменяется от 3,2 до 4,2 кг/ч.

Расход топлива при дизельном процессе изменяется от 9,2 до 13,5 кг/ч, снижение составляет более 70 %. Характер изменения кривой крутящего момента M_k плавный. Запас крутящего момента составляет 50 Н·м. При работе на газе, несмотря на отсутствие корректора, характер изменения M_k в зависимости от частоты вращения сохраняется.

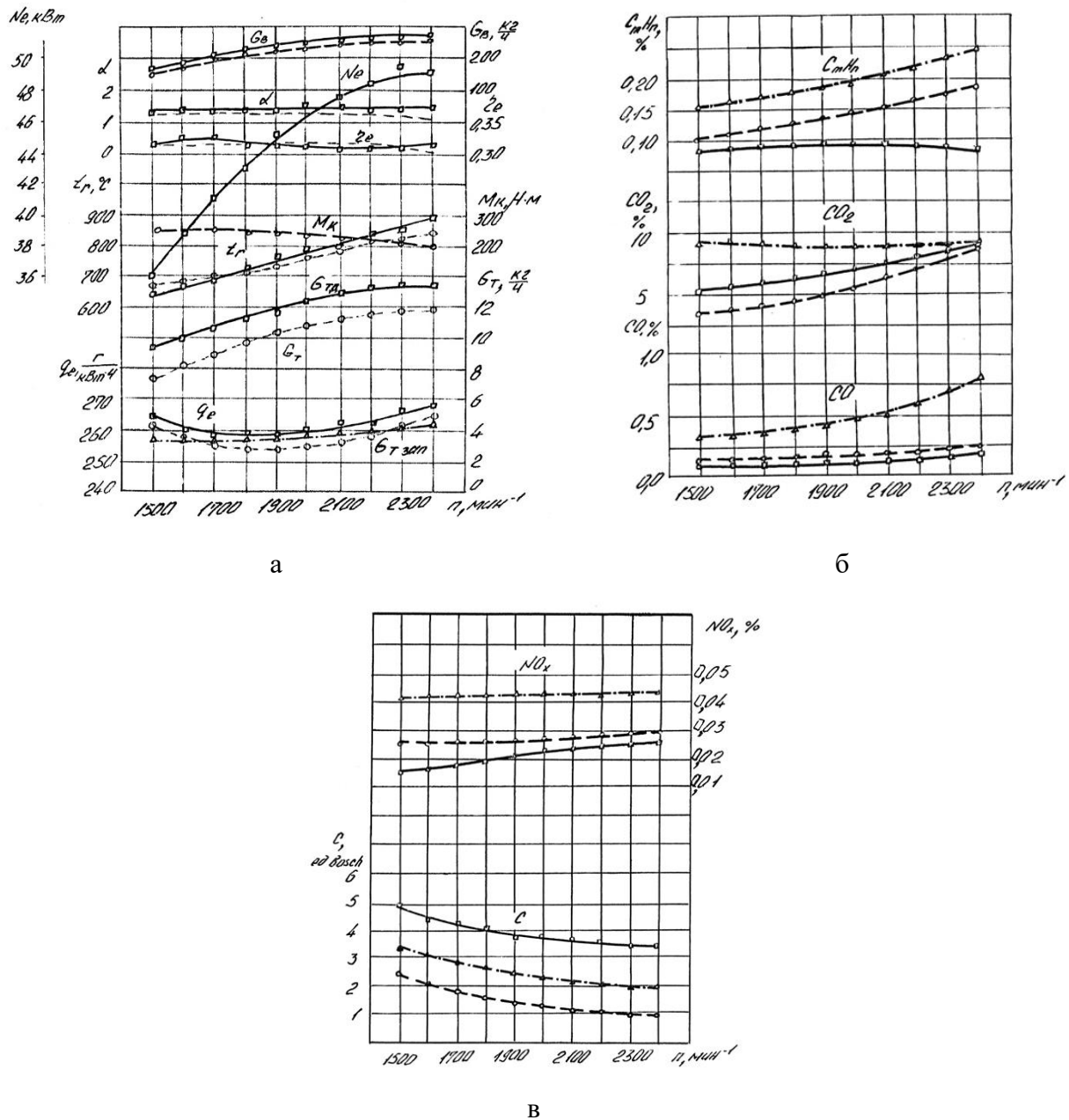


Рисунок 3. Влияние применения природного газа в зависимости от частоты вращения дизеля 4Ч 9,85/12,7: а – на мощностные и экономические показатели; б – на содержание токсичных компонентов в ОГ для CH_x , CO_2 и CO ; в – на содержание токсичных компонентов в ОГ для NO_x и C ;
 □—□ – дизельный процесс; о - - - о – газодизельный процесс;
 Δ - - Δ – расход запального ДТ;
 о - - - о – газодизель с каталитическим нейтрализатором ОГ;
 Δ - - Δ – газодизель без каталитического нейтрализатора ОГ

Содержание токсичных компонентов в ОГ дизеля 4Ч 9,85/12,7 при работе по дизельному и газодизельному процессам в зависимости от частоты вращения представлено на рисунках 3, б и 3, в. Из графиков видно, что при работе по газодизельному процессу содержание CO , CO_2 и суммарных углеводородов увеличивается во всем исследуемом диапазоне частот вращения (рисунок 3, б).

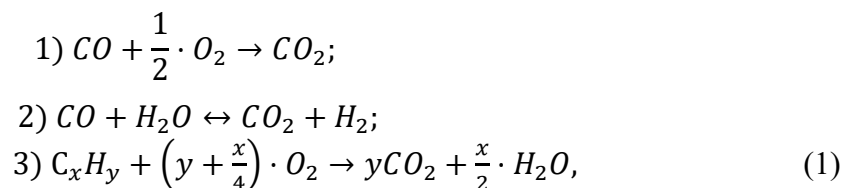
Так, содержание СО при работе по дизельному процессу составляет 0,1-0,2 %, а при газодизельном процессе - 0,3-0,8 %. Установка каталитического нейтрализатора снижает содержание СО до 0,12-0,25 %. Содержание СО₂ увеличивается при работе дизеля на малой частоте вращения и при газодизельном процессе до 9 % против 6 % при дизельном. При частоте вращения 2400 мин⁻¹ содержание СО₂ практически одинаково на обоих видах топлива. Установка нейтрализатора снижает в ОГ содержание СО₂ до 3,5 % на малых частотах вращения.

Содержание суммарных углеводородов выше во всем диапазоне частот вращения и составляет 0,15 % против 0,08 % при дизельном при 1500 мин⁻¹ и 0,25 % против 0,075 % при 2400 мин⁻¹. Установка каталитического нейтрализатора позволила снизить содержание суммарных углеводородов до 0,1-0,18 %. Содержание сажи при изменении частоты вращения снижается во всем диапазоне частот вращения (рисунок 3, в). Так, если содержание сажи при дизельном процессе составляет в ОГ 5-3,4 ед. по шкале Боша, соответственно, при 1500 и 2400 мин⁻¹, то при переходе на газодизельный процесс составляет уже 3,4-2,0 ед. по шкале Боша. Установка каталитического нейтрализатора позволяет снизить содержание сажи в ОГ до 2,5-0,9 ед. по шкале Боша. Содержание оксидов азота в ОГ дизеля при работе на газе выше, чем при дизельном процессе. Так, при дизельном процессе содержание оксидов азота при 1500 мин⁻¹ составляет 0,15 % и при 2400 мин⁻¹ – 0,026 %. При работе по газодизельному процессу содержание оксидов азота составляет уже 0,042-0,044 %. Установка каталитического нейтрализатора снижает содержание оксидов азота до 0,026-0,003 %.

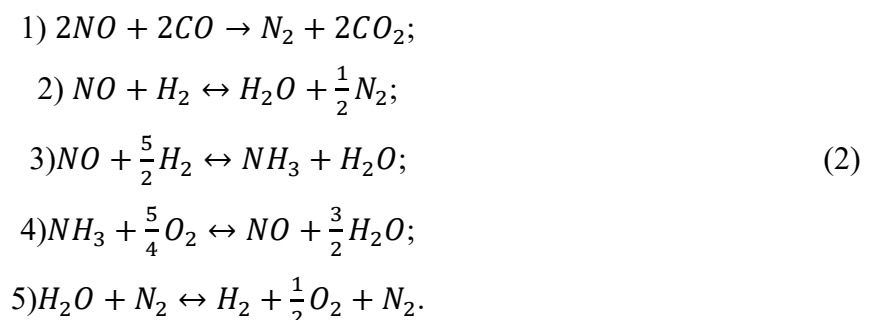
Существенно снижается содержание сажи в ОГ на нагрузочных режимах, особенно в области нагрузок более 0,3 МПа, с 2,0 до 1,5 и до 1,0 (с каталитическим нейтрализатором) единиц по шкале Боша (4Ч 9,85/12,7). Снижение содержания сажи по скоростным характеристикам еще более существенно.

Сущность процессов каталитической нейтрализации отработавших газов дизелей заключается во взаимодействии токсичных компонентов ОГ между собой или с избыточным кислородом в присутствии катализатора (вещества, ускоряющего реакцию), в результате чего вредные для окружающей среды соединения переходят в нетоксичные.

Основными брутто-реакциями являются реакции окисления оксида углерода и углеводородов [5-7]:



а также восстановление оксида азота продуктами неполного сгорания в восстановительной зоне нейтрализатора:



При температуре 1000 °С и выше реакции протекают в направлении формирования нетоксичных соединений.

Однако при относительно невысоких температурах в выпускном трубопроводе ДВС (300-800 °С) скорость этих процессов невелика. Для ускорения протекания реакций используют катализаторы – вещества, способные увеличивать скорость реакции при неизменном количестве вещества катализатора.

Скорость каталитической реакции окисления оксида углерода в зависимости от типа катализатора описывается следующими уравнениями:

на окисных катализаторах (CuO_2 , NiO , Cr_2O_3)

$$\frac{dCO}{dt} = -k_1 \cdot (CO)^{0,7}; \quad (3)$$

на платиновых катализаторах при малых степенях превращения

$$\frac{d(CO)}{dt} = -k_2 \cdot \left(\frac{O_2}{CO}\right); \quad (4)$$

при высоких степенях превращения (90 %)

$$\frac{dCO}{dt} = -k_3 \cdot (CO)^{0,5}. \quad (5)$$

Скорость окисления углеводородов в общем случае описывается уравнением

$$\frac{d(C_xH_y)}{dt} = -k_4(C_xH_y) \cdot (O_2)^{0,2}. \quad (6)$$

Константы k_{vi} могут быть рассчитаны по выражению

$$k_{vi} = k_{vo} \exp^{(-E/RT)}, \quad (7)$$

где k_{vo} – предэкспонента;

E – энергия активации, для некоторых катализаторов (таблица 1).

Константы скорости реакции k_i в первую очередь определяются природой катализатора, влагосодержанием, содержанием в топливе соединений серы, свинца, вызывающих снижение активности поверхности катализатора, которая также может снижаться из-за отложений сажи, лаковых пленок, коксования.

Одной из основных задач при проектировании каталитического нейтрализатора является определение длины (высоты) каталитического слоя, через который проходят газы в процессе обезвреживания.

Длина слоя, необходимая для достижения заданной степени очистки, зависит от скорости химических реакций и скорости потока.

Для упрощения рассмотрим вначале гомогенную реакцию в трубе постоянного сечения q , по которой протекает реагирующий газ (рисунок 4).

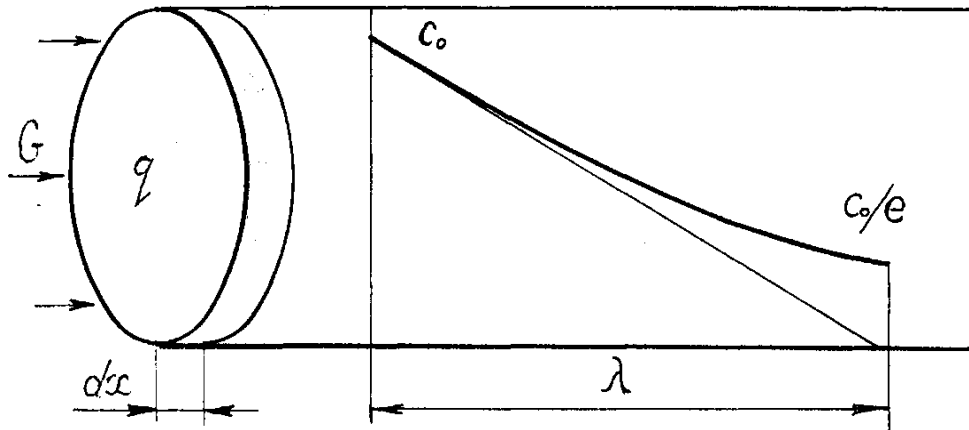


Рисунок 4. Схема гомогенной реакции в трубчатом реакторе

Поток газа с объемным расходом G содержит реагирующий компонент, концентрация которого $C(x)$ уменьшается по длине x трубы. Поскольку начальная концентрация C_0 мала, можно считать, что объемный расход газа G постоянен и не зависит от пути x , пройденного газом. Предположим также, что реагирующий компонент взаимодействует по реакции первого порядка. С учетом этих предположений уравнение баланса массы реагирующего компонента запишется следующим образом [5, 6]:

$$-GdC = k_v C q dx, \text{ кмоль/с.} \quad (8)$$

Так как $G/q = \omega$ – линейная скорость потока газа в трубе (м/с), то уравнение (8) можно представить в виде

$$\omega \frac{dC}{dx} = -k_v C, \frac{\text{кмоль}}{\text{м}^3 \cdot \text{с}}, \quad (9)$$

где k_v – выражено в с^{-1} , а C – в $\frac{\text{кмоль}}{\text{м}^3}$.

Интегрируя последнее уравнение, получаем в качестве решения задачи экспоненциальное изменение концентрации по длине трубы (потока):

$$\frac{C}{C_0} = \exp\left(-\frac{x}{\lambda}\right), \quad (10)$$

где $\lambda = \omega/k_v$ – характеристическая величина, называемая длиной единичной реакционной ступени, представляет собой участок трубы, на котором концентрация реагирующего компонента изменяется в e раз.

ТАБЛИЦА 1. КОНСТАНТЫ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ И ОКСИДА УГЛЕРОДА ДЛЯ НЕКОТОРЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Компоненты отработанных газов	Энергия активации E, кДж/моль					
	Pt	Pd	CuO	NiO	Cr ₂ O ₃	
CO	75,8(18,1)	-	-	-	-	
	-	-	102,6(24,5)	-	-	
C ₂ H ₂	51,9(12,4)	118,1(28,2)	109,3(26,1)	115,6(27,6)	117,2(28,0)	
C ₂ H ₄	-	111,4(26,6)	102,6(24,5)	110,1(26,3)	116(27,7)	
C ₃ H ₈	71,2(17,0)	152(36,3)	120,2(28,7)	109,7(25,2)	91,7(21,9)	
C ₄ H ₈	94,6(22,6)	139,8(33,4)	-	103,8(24,8)	129,4(30,9)	
Изобутан						
Компоненты отработанных газов	lg k _{vo}					
	Pt	Pd	CuJ	NiO	Cr ₂ O ₃	Интервал температур, °C
CO	7,89	-	-	-	-	200-550
		-	10,27	-	-	200-400
C ₂ H ₂	-1,26	7,94	6,83	6,25	6,82	140-240
C ₂ H ₄	-	5,95	4,12	4,05	5,13	175-300
C ₃ H ₈	1,39	6,89	3,68	1,68	1,47	220-340
C ₄ H ₈	5,58	10,14	-	2,02	5,15	100-300

Для гетерогенной реакции на слое катализатора (рисунок 5) уравнение баланса массы аналогично уравнению (8):

$$-GdC = k_s S_v \cdot C q dx. \quad (11)$$

Однако в этом случае константа скорости k_v вычисляется в виде произведения $k_s S_v$, а длина единичной реакционной ступени λ равна

$$\lambda = \frac{\omega}{k_v} = \frac{\omega}{k_s S_v}, \quad (12)$$

поскольку вводится константа скорости, отнесенная к поверхности S_v насыпного катализатора, имеющего единичный объем. Величина $G/q = \omega$ представляет собой линейную скорость газа в трубе.

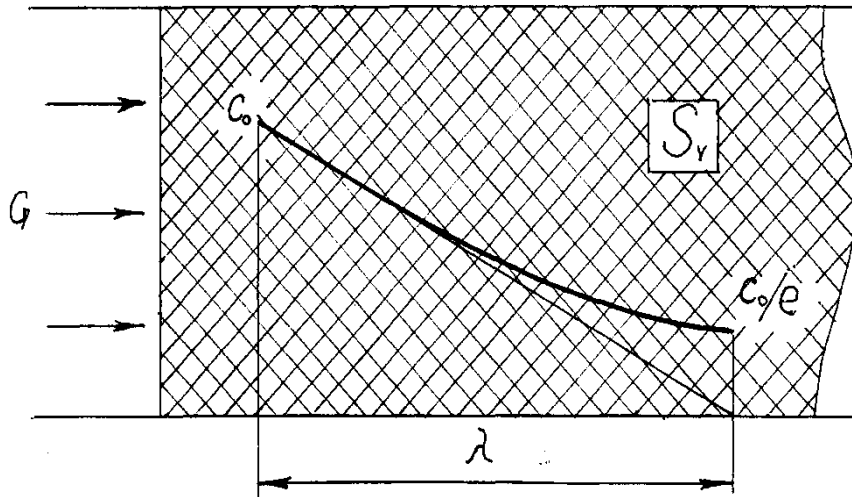


Рисунок 5. Схема гетерогенной реакции на слое катализатора

Эта гомогенная аналогия гетерогенной реакции физически оправдана только в том случае, если количество отдельных зерен катализатора в единице объема настолько велико, что без видимой погрешности можно считать процессы непрерывными [8-12].

В действительности же необходимо учитывать замедление химических превращений вследствие молекулярной диффузии газа и особенности массопередачи (молекулярного переноса) к поверхности катализатора. Оба эти процесса приводят к увеличению длины участка, на котором концентрация реагирующего вещества изменяется в e раз. Длина такого участка называется ступенью единичного превращения, может быть обозначена λ_d , причем $\lambda_d > \lambda$.

Влияние молекулярной диффузии может быть учтено следующим образом [8]. Уравнение баланса массы реагирующего компонента с учетом молекулярной диффузии для химической реакции первого порядка имеет вид

$$\varepsilon M \frac{d^2 C}{dx^2} - \omega \frac{dC}{dx} = k_v C. \quad (13)$$

При течении газа через насыпной слой объемы между гранулами служат источником турбулентности, если числа Рейнольдса

$$Re = \frac{\omega d_k}{\nu} > 10, \quad (14)$$

где d_k – диаметр гранул катализатора, м;

ν – кинематическая вязкость газа, $\text{м}^2/\text{с}$.

Критерий Рейнольдса представляет отношение сил инерции к силам вязкостного трения.

При достаточно большом количестве гранул, через которые течет газ (Re больше 10), распределение времени пребывания его молекул в этих зонах может быть достаточно строго описано функцией Гаусса. С учетом этого значение коэффициента M записывается по соотношению Эйнштейна в виде [8]

$$M = \frac{x^2}{2r} = \frac{d_k^2}{2 \cdot d_k \cdot C / \omega} = \frac{\omega \cdot d_k}{\varepsilon}, \quad (15)$$

где ε – порозность слоя гранул катализатора.

Результаты эксперимента удобно представить в безразмерной форме, используя для этих целей критерий Пекле $Pe = (\omega d_k) / (\varepsilon M)$, являющийся мерой относительной роли молярного и молекулярного механизмов переноса.

Указанная модель соответствует экспериментальным данным для плотно упакованных шаров $Pe = 2$ при $Re = 10$. Решение уравнения (13) будем искать в виде

$$C = C_o \exp\left(-x/\lambda_m\right). \quad (16)$$

Находя производные C' и C'' и подставляя их в уравнение (13), получим квадратное уравнение

$$\lambda_m^2 - \frac{\omega}{k_v} \cdot \lambda_m - \frac{\varepsilon M}{k_v} = 0, \quad (17)$$

решая которое, можно найти длину ступени единичного превращения λ_m с учетом молекулярной диффузии. Величина λ_m вследствие продольного перемешивания больше длины $\lambda = \omega/k_v$, определенной из выражения (10).

Соответствующую поправку $\Delta\lambda = \lambda_m - \lambda$ можно определить из выражения

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{1}{2} \left(\sqrt{1 + \frac{4}{(\omega/\varepsilon M)(\omega/k_v)}} \right). \quad (18)$$

При значении $(\omega/\varepsilon M)(\omega/k_v) = \frac{Pe\lambda}{d_k} > 4$ подсчет $\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$ можно производить по формуле

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{1}{1 + Pe(\lambda/d_k)}. \quad (19)$$

Из выражения (19) видно, что влияние конвективного продольного переноса тем больше, чем меньше длина единичной реакционной ступени. Принимая $Pe = 2$ ($Re > 10$), можно получить следующие оценки:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta\lambda}{\lambda} &< 0,05 \text{ при } \lambda > 10d_k; \\ \frac{\Delta\lambda}{\lambda} &< 0,10 \text{ при } \lambda > 0,5d_k. \end{aligned} \quad (20)$$

Таким образом, поправку на продольное перемешивание целесообразно вводить, если длина единичной ступени меньше пяти диаметров гранул катализатора.

Влияние особенностей массопередачи становится заметным, когда градиент концентрации реагирующего компонента от ядра потока к поверхности катализатора достигает больших величин.

Для совместно протекающих процессов, массопередачи и химической реакции в соответствии с методом равнодоступной поверхности [12] уравнение баланса может быть записано в виде

$$K_v C_n = \beta \cdot S_v \cdot (C_r - C_n), \quad (21)$$

где C_r и C_n – концентрация реагирующего компонента в ядре потока газа и на поверхности катализатора;

β – коэффициент массопередачи, $\text{м}^2/\text{с}$;

S_v – относительная поверхность насыпного катализатора, имеющего единичный объем, $\text{м}^2/\text{м}^3$.

Если ввести эффективную суммарную константу скорости

$$k_{v \text{эф}} C_r = k_v C_n, \quad (22)$$

то с учетом выражения (21) окончательно получим соотношение

$$\frac{1}{k_{v \text{эф}}} = \frac{1}{k_v} + \frac{1}{\beta \cdot S_v}, \quad (23)$$

представляющее собой сумму кинетического и диффузионного сопротивления.

Умножая равенство (23) на линейную скорость газа ω , получим

$$\frac{\omega}{K_{v \text{эф}}} = \frac{\omega}{K_v} + \frac{\omega}{\beta \cdot S_v} = \lambda + \lambda_{mn}. \quad (24)$$

С учетом выражения (19) окончательно получим

$$\lambda_0 = \lambda + \lambda_{mn} \left(1 + \frac{1}{1 + [Pe(\lambda + \lambda_{mn})/d_k]} \right). \quad (25)$$

Используя число Шервуда (критерий граничных условий для массопередачи, аналогичный числу Нуссельта для теплообмена $Sh = \beta l / D$), а также число Шмидта $Sc = \nu / D$ (где D – коэффициент молекулярной диффузии), можно вывести выражение для подсчета единичной ступени массопередачи:

$$\frac{\lambda_{mn}}{L} = \frac{Re \cdot Sc}{Sh} = \frac{1}{LS_v}, \quad (26)$$

с использованием эмпирической зависимости (27)

$$Sh = \frac{0,725 \cdot Re \cdot Sc^{1/3}}{Re^{0,41} - 1,5}, \quad (27)$$

справедливой при $Re > 10$ (где $l = d_k$) из выражения (26), получим

$$\frac{\lambda_{mn}}{d_k Sc^{2/3}} = \frac{1,28(Re^{0,41} - 1,5)}{d_k S_v}. \quad (28)$$

Расчеты показывают, что при изменении числа Рейнольдса от 10 до 1800 (т. е. в диапазоне практически всех возможных значений при гетерогенном катализе) комплекс $\lambda_{mn}/d_k Sc^{2/3}$ изменяется в пределах 0,41-7,32. Поскольку значение числа Шмидта для отработавших газов равно примерно единице, то отношение $\lambda_{mn}/d_k Sc^{2/3}$ можно считать оценкой отношения длины единичной ступени массопередачи к диаметру гранулы. Из этого

следует, что длина единичной ступени массопередачи может почти на порядок превышать диаметр гранул.

Массопередача влияет на степень превращения тем сильнее, чем выше скорость химических превращений. В предельном случае, принимая k_v , равной бесконечности, λ равна 0; получим равенство между единичной ступенью превращения и единичной ступенью массопередачи. Иными словами, скорость химической реакции на поверхности катализатора будет полностью определяться скоростью массопередачи, т. е. скоростью подвода вещества к поверхности катализатора. Область протекания каталитического процесса, удовлетворяющего указанному равенству, называют внешне диффузной.

Область, когда определяющим для суммарной скорости процесса является кинетическое сопротивление $\lambda > \lambda_{\text{мн}}$, называют кинетической. В этом случае (при низких температурах процесса) общая скорость приближенно совпадает с истинной скоростью химической реакции на поверхности катализатора.

Таким образом, с повышением температуры скорость реакции растет по экспоненте и процессы массопереноса начинают все больше и больше сказываться на общей эффективной скорости превращения, пока процесс не переходит во внешне диффузную область. В интервале температур между этими пределами процесс протекает и в промежуточной области. Для достижения максимальной скорости процесса в промежуточной области необходимо применять катализатор повышенной активности или увеличивать температуру процесса.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Лиханов В. А., Сайкин А. М. Снижение токсичности автотракторных дизелей. Москва : Агропромиздат, 1991. 208 с. ISBN 5-10-000789-3. EDN XA QVSV.
2. Лиханов В. А., Сайкин А. М. Снижение токсичности автотракторных дизелей. Москва : Колос, 1994. 224 с. EDN WLNSKZ.
3. Лиханов В. А. Природный газ как моторное топливо для тракторных дизелей. Киров : Вятская ГСХА, 2002. 280 с. EDN WLOBXX.
4. Лиханов В. А. Улучшение эксплуатационных показателей тракторных дизелей путем применения альтернативных топлив : специальность 05.20.03 "Технологии и средства технического обслуживания в сельском хозяйстве" : диссертация ... доктора технических наук / Лиханов Виталий Анатольевич. Киров, 1999. 589 с. – EDN QDAIAR.
5. Каталитические нейтрализаторы транспортных двигателей / О. И. Жегалин, Н. А. Китросский, В. И. Панчишный [и др.]. Москва : Машиностроение, 1979. 80 с.
6. Новосёлов А. Л., Мельберт А. А. Методические указания по проектированию нейтрализаторов отработавших газов двигателей внутреннего сгорания для студентов специальности 150100 «Двигатели внутреннего сгорания» всех форм обучения / Алтайский политехнический институт им. И.И. Ползунова. Барнаул : Изд-во Алт.гос.тех.ун-та, 1991. 39с.
7. Новосёлов А. Л., Мельберт А. А., Беседин С. Л. Основы инженерной экологии в двигателестроении : учебное пособие по целевой подготовке специалистов / под ред. акад. А. Л. Новосёлова ; Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова. Барнаул : Изд-во Алт.гос.тех.ун-та, 1998. 98 с.
8. Романков П. Г., Курочкин М. И. Гидромеханические процессы химической технологии. Ленинград : Химия, 1982. 288 с.
9. Звонов В. А. Токсичность ДВС. Москва : Машиностроение 1981. 160 с.
10. Лоскутов А. С., Новоселов А. Л., Вагнер В. А. Снижение дымности двигателей. Барнаул : Алт. краевое правление Союза НИО СССР, 1990. 140 с.
11. Лоскутов А. С., Новоселов А. Л. Вагнер В. А. Снижение выбросов окислов азота дизелями в атмосферу. Барнаул : Алт. краевое правление Союза НИО СССР, 1990. 120 с.
12. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. Москва : Изд. АН СССР, 1974. 492 с.