

РЕГЕНЕРАЦИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ФИЛЬТРА ПРИ НАЛИЧИИ ЛЕГКОВОСПЛАМЕНЯЮЩИХСЯ УГЛЕВОДОРОДОВ В САЖЕ

Т. Л. Павлова, Н. В. Верниковская, Н. А. Чумакова, А. С. Носков

Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, 630090 Новосибирск, vernik@catalysis.nsk.su

Приведены результаты теоретического анализа процесса окислительной регенерации каталитического фильтра для улавливания сажи на основе волокнистого материала. Показано влияние скорости роста входной температуры и наличия легковоспламеняющихся углеводородов в выхлопных газах, поступающих в фильтр.

Ключевые слова: дизельная сажа, математическое моделирование, каталитический фильтр, окислительная регенерация.

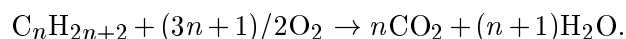
ВВЕДЕНИЕ

В статье [1] представлены результаты теоретического исследования процессов заполнения сажей и регенерации каталитического фильтра на основе вспененного материала. В данной работе приведены основные результаты математического моделирования каталитического фильтра для улавливания сажи на основе волокнистого материала. Предполагалось, что фильтр представляет собой блок с узкими каналами и тонкими стенками, которые проницаемы для газа и полупроницаемы для частиц сажи. Выполнено математическое моделирование процессов, происходящих в стенке такого фильтра при регенерации, в ходе которой состав поступающего в фильтр газа не меняется, но может программироваться подъем температуры газа на входе в фильтр.

Как известно, реальный состав выхлопных газов дизельных двигателей довольно сложен [2–4]. На поверхности частиц сажи всегда присутствуют адсорбированные углеводороды. Причем их количество находится в сильной зависимости от условий эксплуатации двигателя. Так, при низкой нагрузке, например, на холостом ходу, топливо и смазочные масла подвергаются лишь частичному окислению, что приводит к эмиссиям высших углеводородов [5, 6]. В этом случае адсорбированные углеводороды, или так называемая растворенная органическая фракция, являются основным компонентом частиц сажи. Эта фракция может составлять до 60 ÷ 90 % общей массы выхлопа. С ростом нагрузки количество растворенной органической фракции быстро снижается до 10 ÷ 20 %. По составу она представляет собой сложную смесь углеводородов различных

классов [7, 8]. В основном это *n*-, изо-, циклоалканы [3], непредельные углеводороды, ароматика.

Так как нормальные углеводороды являются легковоспламеняющимися и горючими веществами, они будут оказывать влияние на динамику окисления сажи в фильтре. Однако в [7] показано, что растворимая органическая фракция слабо влияет на кинетические параметры в некаталитическом процессе горения сажи в воздухе ввиду того, что этот процесс происходит в интервале температур 500 ÷ 600 °С, когда большая часть растворимой органической фракции уже испарилась. С другой стороны, в присутствии катализатора горение сажи начинается при температурах на 100 ÷ 150 °С ниже 500 °С. В этих условиях окисление частиц сажи, испарение и окисление адсорбированных углеводородов будут происходить одновременно. При низких температурах (350 ÷ 450 °С) алканы окисляются в основном полностью до CO₂ и H₂O [9]:



В данной работе теоретически исследуется окислительная регенерация каталитического фильтра для улавливания сажи с учетом адсорбции октадекана C₁₈H₃₈ на поверхности частиц сажи. Показано, что количество октадекана при фиксированной в течение всего процесса температуре смеси, равной температуре на входе, существенно влияет на температурный режим в фильтре, вызывая значительные локальные перегревы. Возможным решением данной проблемы является регенерация фильтра в условиях программируемого подъема температуры на входе.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Разработанная в [1] модель дополнена уравнением массового баланса для октадекана, улавливаемого в фильтре, и уравнением скорости его окисления.

Основные уравнения модели с учетом перечисленных изменений приведены ниже:

- уравнение для концентрации частиц сажи с октадеканом в газовой фазе:

$$\varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial x} = -c u \eta \varphi, \quad (1)$$

где C — концентрация частиц сажи с октадеканом в газовой фазе; u — скорость подачи газа в фильтр, приведенная к нормальным условиям, нм/с; t — время, с; x — пространственная переменная по глубине фильтра; ε — порозность фильтра в текущий момент времени; η — общая эффективность фильтрации; φ — глубина проникновения частиц по фильтру, м⁻¹;

- уравнение для концентрации сажи, осажденной в фильтре:

$$\frac{dm_1}{dt} = C \alpha u \eta \varphi - r_1, \quad (2)$$

где m_1 — массовая концентрация сажи в фильтре, α — доля сажи в улавливаемой смеси сажи с октадеканом, r_1 — скорость реакции окисления сажи, кг_{сажа}/(м³·с);

- уравнение для концентрации октадекана, адсорбированного на саже:

$$\frac{dm_2}{dt} = C(1 - \alpha) u \eta \varphi - r_2, \quad (3)$$

где m_2 — массовая концентрация октадекана в фильтре, r_2 — скорость реакции окисления октадекана, кг_{ОД}/(м³·с);

- уравнения массового баланса O₂ и CO₂:

$$\varepsilon \frac{\partial C_{O_2}}{\partial t} + u \frac{\partial C_{O_2}}{\partial x} = - \left(\frac{r_1}{M_C} + \frac{r_2}{M_{OD}} \right), \quad (4)$$

$$\varepsilon \frac{\partial C_{CO_2}}{\partial t} + u \frac{\partial C_{CO_2}}{\partial x} = \frac{r_1}{M_C} + \frac{r_2}{M_{OD}}, \quad (5)$$

где C_{O_2} , C_{CO_2} — концентрации O₂ и CO₂ в газовой фазе, M_C , M_{OD} — молярные массы углерода и октадекана, кг/моль;

- уравнение теплового баланса:

$$\rho_f c_{p,f} \frac{\partial T}{\partial t} + \rho_g u c_{p,g} \frac{\partial T}{\partial x} = r_1 (-\Delta H_1) + r_2 (-\Delta H_2), \quad (6)$$

где ρ_f , ρ_g — плотности фильтра и газовой фазы; $c_{p,g}$, $c_{p,f}$ — удельные теплоемкости газовой фазы и материала фильтра; T — температура фильтра и газовой фазы, К; ΔH_1 , ΔH_2 — энтальпии окисления углерода (32 800 кДж/кг) и октадекана (47 668 кДж/кг) соответственно;

- начальные и граничные условия:

$$\begin{aligned} x = 0: \quad & C(0, t) = C^{in}, \\ & C_i(0, t) = C_i^{in} \quad (i = O_2, CO_2), \\ & T(0, t) = T_{in}, \\ t = 0: \quad & m_1(x, 0) = m_{10}(x), \\ & m_2(x, 0) = m_{20}(x), \\ & C(x, 0) = C_0(x), \\ & C_i(x, 0) = C_i^0(x) \quad (i = O_2, CO_2), \\ & T(x, 0) = T_0(x). \end{aligned} \quad (7)$$

Изменение порозности ε , диаметра пор d_{pore} и диаметра d_f волокна фильтра в зависимости от количества сажи и адсорбированного октадекана в фильтре определяются следующими формулами:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \frac{\rho'_s - (m_1 + m_2)}{\rho'_s}, \quad (8)$$

$$d_{pore} = d_{pore,0} \sqrt{\frac{\rho'_s - (m_1 + m_2)}{\rho'_s}}, \quad (9)$$

$$d_f = d_{f,0} \sqrt{1 + \frac{2(m_1 + m_2)}{\rho'_s(1 - \varepsilon_0)}}, \quad (10)$$

где ε_0 — порозность чистого фильтра, ρ'_s — максимально возможная концентрация частиц, осажденных в стенке фильтра, $d_{pore,0}$ — диаметр пор чистого фильтра, $d_{f,0}$ — диаметр чистого «эквивалентного» волокна. Зависимость η и φ от ε , d_{pore} , d_f приведена в [1].

Предполагается, что катализатор находится в твердой фазе, поэтому скорость реакции пропорциональна числу точек контакта между реагентом и катализатором. Выражения для скоростей окисления сажи и октадекана имеют вид:

$$r_1 = k_1 S_1 m_{cat} p_{O_2}^{1/2}, \quad (11)$$

$$r_2 = k_2 S_2 m_{cat} p_{O_2}^{1/2}, \quad (12)$$

где k_1 , k_2 — константы скоростей реакций окисления сажи (кг_{сажа}·м²/(кг_{кат}·с·атм^{1/2})) и

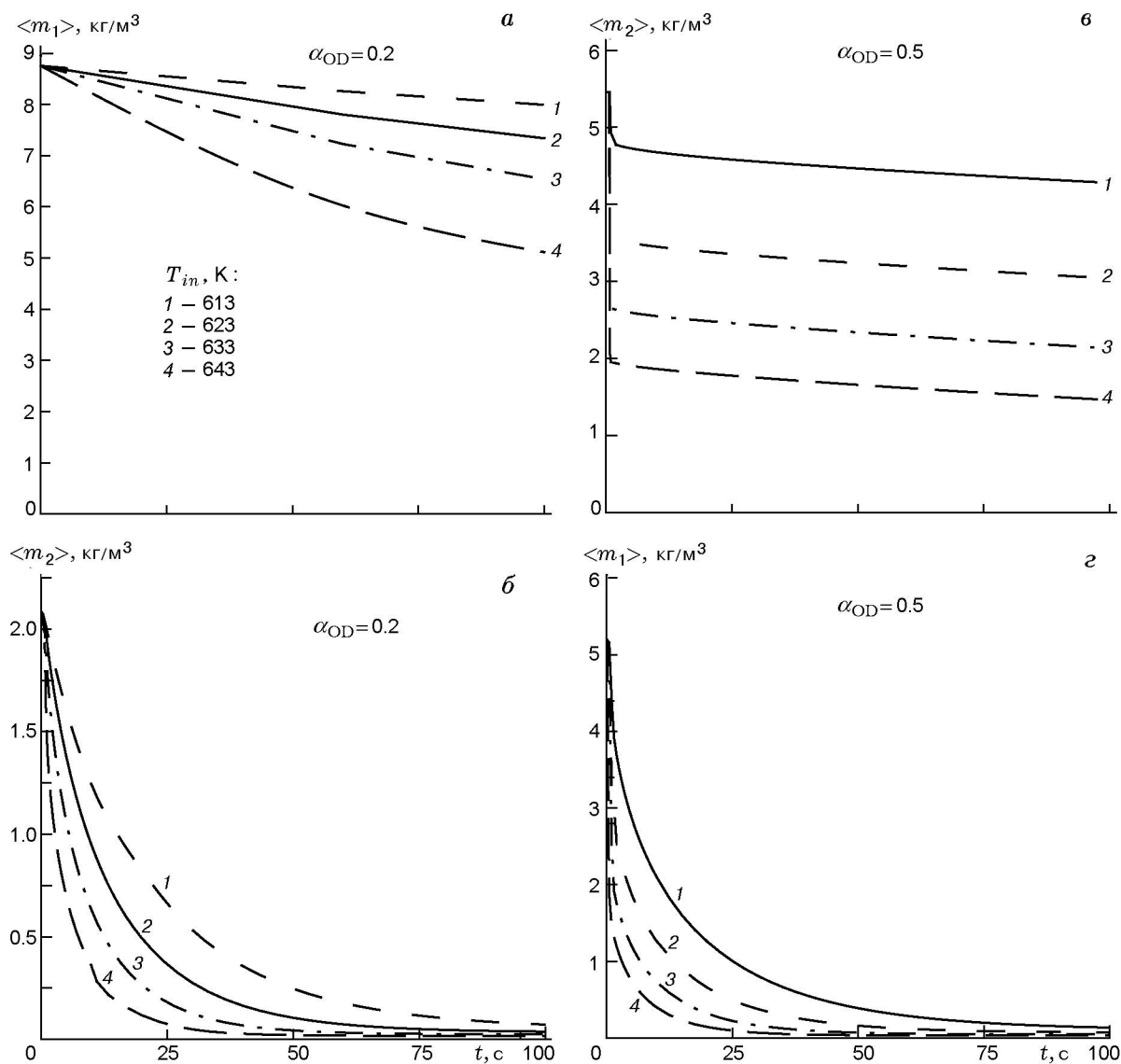


Рис. 1. Динамика изменения осредненных по длине фильтра количеств сажи (а, в) и адсорбированного на ней октадекана (б, г) в ходе регенерации при различных температурах на входе

октадекана ($\text{кг}_{\text{OD}} \cdot \text{м}^2 / (\text{кг}_{\text{кат}} \cdot \text{с} \cdot \text{атм}^{1/2})$) соответственно, зависящие от температуры по закону Аррениуса; S_1, S_2 — общие геометрические поверхности частиц сажи и октадекана соответственно, $1/\text{м}^2$, зависящие от количества уловленных сажи и октадекана; m_{cat} — масса катализатора на единицу объема фильтра, $\text{кг}/\text{м}^3$; p_{O_2} — парциальное давление кислорода, атм.

Для численного решения модели (1)–(7) применен алгоритм, основанный на использовании метода «прямых» [1].

РЕЗУЛЬТАТЫ

В расчетах приняты следующие значения параметров модели: толщина стенки канала фильтра 3.4 мм, температура на входе в фильтр $T_{in} = 473$ К в ходе заполнения фильтра и $T_{in} = 473 \div 653$ К в процессе его регенерации, диаметр частиц сажи 0.1 мкм, скорость подачи газовой смеси в фильтр 0.65 м/с. Для материала фильтра: диаметр пор $6 \cdot 10^{-6}$ м, диаметр волокна 5.45×10^{-6} м, порозность 0.85, плотность $250 \text{ кг}/\text{м}^3$.

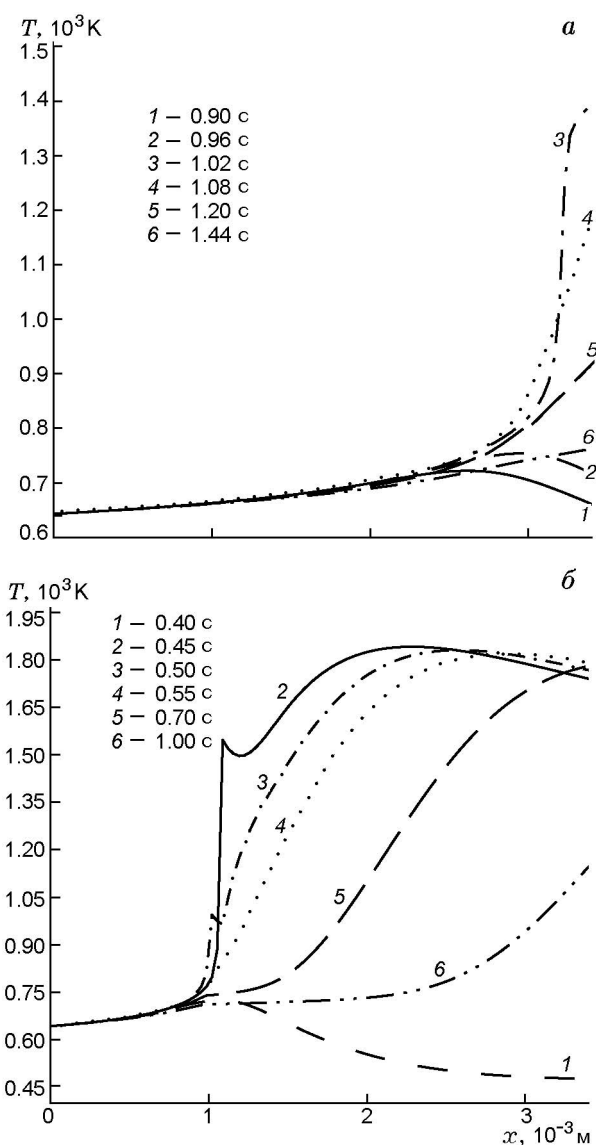


Рис. 2. Динамика изменения температуры в фильтре в ходе регенерации в течение 5 с при фиксированной температуре $T_{in} = 647$ К и содержании октадекана $\alpha_{OD} = 0.2$ (а) и 0.5 (б)

Кинетические параметры: энергия активации в реакции окисления сажи 110 кДж/моль, октадекана — 105 кДж/моль, предэкспоненциальный множитель константы скорости окисления сажи $0.7 \cdot 10^{-7}$ кг_{сажи}·м²/(кг_{кат}·с·атм^{1/2}), октадекана — $6.05 \cdot 10^{-7}$ кг_{OD}·м²/(кг_{кат}·с·атм^{1/2}). Другие параметры модели приведены в [1].

В работе проводилось моделирование заполнения стенки фильтра в течение 20 мин с последующей регенерацией. При данных условиях окисления октадекана и тем более сажи в процессе заполнения не происходит. Сум-

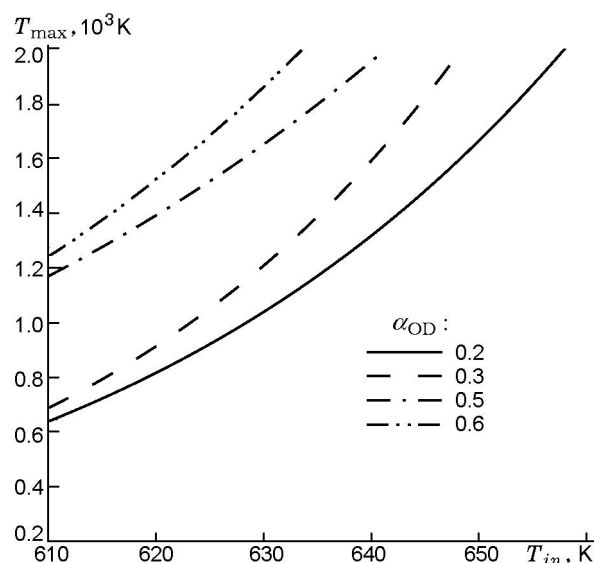


Рис. 3. Зависимость максимальной температуры, достигаемой в фильтре в ходе регенерации при фиксированной входной температуре, от температуры T_{in} и количества адсорбированного октадекана

Количество сгоревших сажи (m_1) и октадекана (m_2) спустя 100 с после начала регенерации фильтра при фиксированной входной температуре в зависимости от T_{in} и начального состава смеси

T_{in} , К	$\alpha_{OD} = 20\%$		$\alpha_{OD} = 50\%$	
	$\langle m_1 \rangle$, %	$\langle m_2 \rangle$, %	$\langle m_1 \rangle$, %	$\langle m_2 \rangle$, %
613	10.3	96.5	21.6	97.3
623	18.8	98.2	44.3	98.5
633	29.2	98.8	60.9	99
643	45.2	99.2	73.3	99.3

марная концентрация сажи, уловленной стенкой фильтра, осредненная по толщине стенки, составила к окончанию цикла заполнения 10.7 кг/м³. Последующая регенерация моделировалась в двух режимах: при фиксированной входной температуре (в диапазоне $T_{in} = 603 \div 653$ К) и в условиях программируемого подъема входной температуры. Варьировалась также массовая доля октадекана в улавливаемой саже.

Регенерация фильтра при фиксированной входной температуре

Рис. 1–3 иллюстрируют эффективность регенерации фильтра при фиксированном значении T_{in} и разном содержании октадекана

α_{OD} . Из рис. 1 видно, что чем выше T_{in} , тем лучше регенерируется фильтр. Степень регенерации зависит также от содержания октадекана: чем выше его массовая доля, тем лучше регенерируется фильтр (таблица). Необходимо отметить, что резкое снижение содержания октадекана (см. рис. 1, б, г) наблюдается в первые секунды регенерации. При $\alpha_{OD} = 0.5$ (см. рис. 1, в) количество сажи в фильтре также резко снижается в первые секунды регенерации, а затем ее содержание меняется мало. Это соотносится с динамикой температуры в фильтре в ходе регенерации. Из рис. 2 видно, что при $\alpha_{OD} = 0.2$ температура достигает максимального значения в начале второй секунды регенерации, затем фильтр быстро остывает — через 0.42 с температура значительно снижается, тогда как при $\alpha_{OD} = 0.5$ температура достигает максимума через 0.45 с после начала регенерации, а остывает фильтр несколько медленнее. Кроме того, при $\alpha_{OD} = 0.2$ стенка фильтра начинает прогреваться на выходном участке ($x > 3$ мм), а при $\alpha_{OD} = 0.5$ — на длине 1 мм. Возможно, это один из факторов, объясняющий значительно меньшую степень регенерации фильтра при $\alpha_{OD} = 0.2$.

Далее рассмотрим зависимость максимальной температуры T_{max} , достигаемой в фильтре, от входной температуры T_{in} (см. рис. 3). Видно, что чем выше содержание октадекана в уловленных частицах сажи, тем выше максимальная температура, достигаемая в фильтре в условиях регенерации при $T_{in}(t) = \text{const}$. При фиксированном содержании октадекана в частицах сажи максимальная температура монотонно возрастает с увеличением входной температуры. Расчеты показывают, что тепловая инерционность в фильтре невелика: фильтр максимально прогревается в первые моменты регенерации (при $t \leq 2$ с), а затем довольно быстро остывает до температуры, близкой к входной, что объясняется низкой теплоемкостью единицы объема фильтра. В этих условиях значительно снижается количество октадекана в фильтре, и к окончанию регенерации его содержание на порядок ниже, чем содержание сажи. Сажа окисляется очень медленно. Например, для того чтобы ее остаточная концентрация в фильтре составила 0.5 кг/м^3 при доле октадекана в уловленной саже 0.6 и входной температуре 643 К, фильтр необходимо регенерировать более 20 мин. Вообще, чем ниже содержание октадекана в улов-

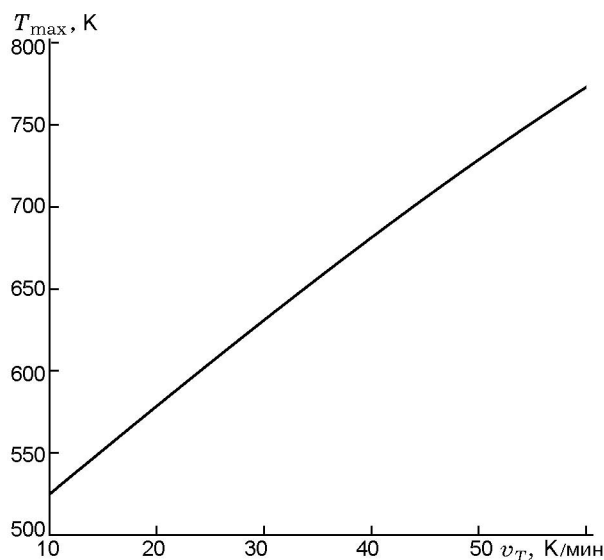


Рис. 4. Зависимость максимальной температуры, достигаемой в фильтре в ходе регенерации в течение 5 мин, от скорости подъема входной температуры

ленной смеси, тем больше времени необходимо для регенерации фильтра до некоторого фиксированного значения остаточной концентрации сажи. Такая же закономерность справедлива в отношении входной температуры: чем она ниже, тем дольше надо регенерировать фильтр. В целом, можно отметить, что наличие октадекана в улавливаемой саже значительно интенсифицирует тепловыделение в ходе окислительной регенерации фильтра.

Таким образом, при регенерации фильтра в условиях фиксированной входной температуры существует проблема его перегрева. Допустимая максимальная температура не должна превышать 1073 К из соображений термостабильности катализатора и фильтра. С другой стороны, если входная температура достаточно низкая ($T_{in} \approx 573 \text{ К}$), то перегревов не наблюдается, но возникает другая проблема — очень «длинная», а в некоторых случаях и недостижимая регенерация до заданного количества остаточной сажи. Одним из решений проблемы перегрева фильтра может стать его регенерация в режиме программируемого подъема входной температуры.

Регенерация фильтра в режиме программируемого подъема входной температуры

Регенерация рассчитывалась в течение 5 мин при постоянной скорости подъема вход-

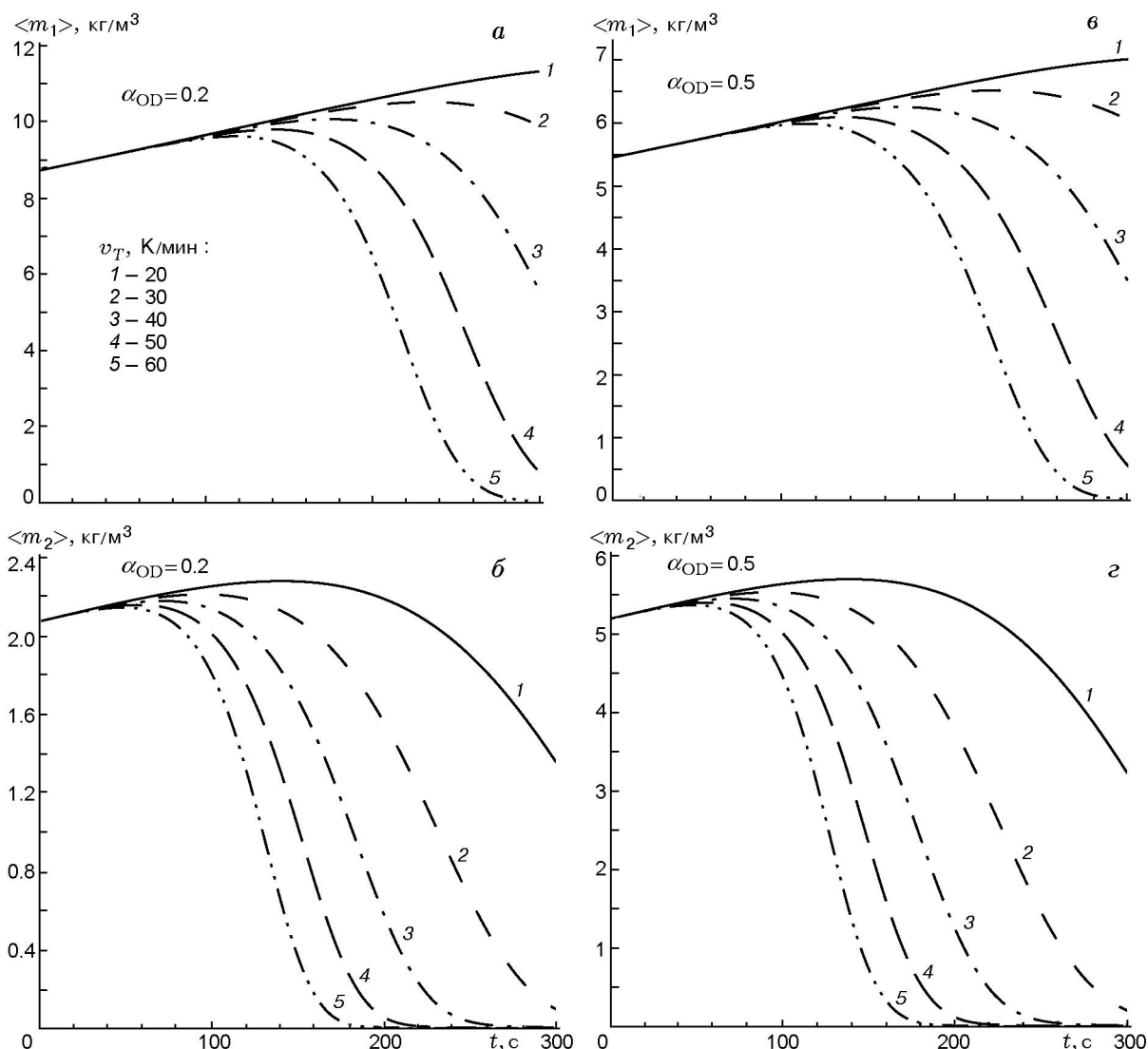


Рис. 5. Влияние скорости подъема входной температуры v_T на динамику изменения осредненных количеств сажи (а, в) и адсорбированного на ее поверхности октадекана (б, г) в фильтре в ходе регенерации в течение 5 мин в условиях программируемого подъема входной температуры

ной температуры, $v_T = 10 \div 60$ К/мин. В начальный момент времени температура фильтра принималась равной 473 К. Расчеты показали, что максимальная температура, достигаемая в фильтре, не зависит от массовой доли октадекана в смеси при $\alpha_{OD} = 0.2 \div 0.6$ и превышает значения входной температуры в конце процесса регенерации на $1 \div 2^\circ$ (рис. 4). Это можно объяснить тем, что тепловой баланс складывается из тепла, выделяемого в ходе реакции, тепла, подведенного от внешнего источника на входном участке фильтра, и тепла, отводимого потоком газа в результате конвектив-

ного теплопереноса. В рассматриваемом случае программируемого подъема входной температуры тепло, выделяемое в ходе реакции, компенсируется теплом, которое отводится потоком газа. В итоге суммарный баланс представлен теплом, поступающим от источника.

Происходящие при этом термические процессы иллюстрирует динамика изменения в ходе регенерации осредненных количеств сажи ($\langle m_1 \rangle$) и адсорбированного на ее поверхности октадекана ($\langle m_2 \rangle$), содержащихся в фильтре (рис. 5). Результаты приведены для случаев $\alpha_{OD} = 0.2$ и 0.5. Если скорость подъема тем-

пературы v_T не превышает 30 К, то фильтр не успевает достаточно прогреться, процесс его заполнения преобладает над регенерацией (кривые 1, 2 на рис. 5, а, в). Если $v_T = 40$ К/мин, наблюдается регенерация фильтра, но она не превышает 50 % (кривые 3). При более высоких скоростях подъема температуры регенерация фильтра становится существенной (кривые 4, 5). Тем не менее расчеты динамики регенерации фильтра показывают, что даже при $v_T = 40 \div 60$ К/мин сначала продолжает заполняться стенка фильтра и только после того, как температура смеси на входе достигает значения ≈ 600 К, процесс регенерации начинает преобладать над заполнением. Следует также отметить, что октадекан окисляется лучше сажи (см. рис. 5, б, г), причем чем выше скорость подъема входной температуры, тем интенсивнее он окисляется, и чем выше массовая доля октадекана, тем лучше регенерируется фильтр.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлена математическая модель, позволяющая рассчитывать регенерацию каталитического фильтра для улавливания сажи на основе волокнистого материала в условиях, когда на поверхности сажи присутствуют адсорбированные углеводороды (октадекан). При этом его массовая концентрация может достигать 10 ÷ 90 %. Рассмотрены два режима регенерации: при фиксированной входной температуре и в условиях ее программируемого подъема. Результаты моделирования показали, что наличие октадекана в саже и его концентрация существенно влияют на процесс регенерации фильтра, воздействуя на его температурный режим. Так, при фиксированной входной температуре увеличение доли октадекана в массе уловленных фильтром частиц сажи может привести к значительным локальным перегревам. Однако если регенерировать фильтр в условиях программируемого подъема входной температуры, то локальных перегревов не наблюдается. Более того, максимальная температура, достигаемая при этом в фильтре, не зависит от

массовой доли адсорбированного октадекана. Количество октадекана оказывает влияние на степень регенерации фильтра: чем выше его содержание в частицах сажи, тем лучше регенерируется фильтр. Независимо от наличия октадекана в улавливаемой саже более эффективный режим регенерации фильтра возможен только в условиях программируемого подъема входной температуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. Павлова Т. Л., Верниковская Н. В., Чумакова Н. А., Носков А. С. Анализ термических процессов в каталитических сажевых фильтрах // Физика горения и взрыва. 2004. Т. 40, № 3. С. 14–21.
2. Van Gulijk C. Rational design of a robust diesel particulate filter: Ph. D. Thesis. Technical University of Delft, 2002.
3. Johnson Jon E., Kittelson David B. Deposition, diffusion and adsorption in the diesel oxidation catalyst // Appl. Catal. 1996. N 10. P. 117–137.
4. Кульчицкий А. Р. Токсичность автомобильных и тракторных двигателей: Учебное пособие. Владимир: Владимир. гос. ун-т, 2000.
5. Sharma M., Agarwal A. K., Bhatti K. V. L. Characterization of exhaust particulates from diesel engine // Atmos. Environ. 2005. V. 39, N 17. P. 3023–3028.
6. Kittelson David B. Engines and nanoparticles // J. Aerosol Sci. 1998. V. 29, N 5–6. P. 575–588.
7. Collura S., Chaoui N., Azambre B., et al. Influence of the soluble organic fraction on the thermal behaviour, texture and surface chemistry of diesel exhaust soot // Carbon. 2005. V. 43, N 3. P. 605–613.
8. Schulz H., Bandeira De Melo G., Osmanov F. Volatile organic compounds and particulates as components of diesel engine exhaust gas // Combust. Flame. 1999. V. 118, N 1–2. P. 179–190.
9. Жермен Дж. Каталитические превращения углеводородов. М.: Мир, 1972.

Поступила в редакцию 31/V 2005 г.